講演要旨集

電気化学協会

1982年・合同秋季大会

東京

1982年電気化学合同秋季大会

講演要旨集

昭和57年10月18日(月), 19日(火)

東京大学工学部（東京都文京区本郷7-3-1）

共催

電　気　化　学　協　会

電気化学協会センサ研究懇談会

電気化学協会光電気化学研究懇談会

電気化学協会低温プラズマ化学懇談会

'82年電気化学合同秋季大会プログラム

1982年10月18日(月), 19日(火)　東京大学工学部(東京都文京区本郷7-3-1)

	第1日・10月18日(月)	第2日・10月19日(火)
A 会 場 5号館51号室	プラズマ化学, アモルファス半導体 A101〜A118(9:00〜17:10)	電気化学ー基礎 AG202〜AG216(9:20〜15:20)
B 会 場 5号館52号室	修 飾 電 極　B101〜B118(9:00〜17:10)	電気化学ー基礎 BG202〜BG209(9:20〜12:00) 工業物理化学 BG210〜BG217(13:00〜15:40)
C 会 場 8号館81号室	光電気化学　C102〜C117(9:25〜16:45)	光電気化学　C201〜C215(9:00〜16:20)
D 会 場 8号館82号室	電気化学ー応用 DG101〜DG120(9:00〜16:40)	電気化学ー応用 DG201〜DG209(9:00〜12:00)
E 会 場 11号館講堂	センサー研究発表会 1〜15, S1,2(9:10〜16:50)	センサー研究発表会　16〜22, S3(9:00〜12:00) 材　料　EG210〜EG220(13:00〜16:40)
F 会 場 山上会議所	ミキサー　(17:20〜18:30)	—

一般分野(AG, BG, DG, EG):20分, 特定分野(A, B, C):25分, センサー研究発表会:20分, 特別講演(S):40分

―〈プラズマ化学, アモルファス半導体〉―

第1日・10月18日(月)

【A 会 場】

(9:00〜10:40)　座長 神崎 愷

A101. グロー放電による黒鉛の弗素化
上智大理工 °小駒益弘, 森脇隆夫, 岡崎幸子

A102. 紫外線透過性・耐熱性の炭素質薄膜の合成
東大工, 電通大 °景山恭行, 坂田 朗, 和田節子, 明石和夫

A103. 炭素・水素の低温プラズマの固体生成物の分類とその構造
電通大 °和田節子, 坂田 朗, 新谷治生, 湯郷成美, 橋本 満

A104. 小電力プラズマの精密コントロールによるポリイン合成
電通大, 農工大 °竹田智彦, 和田節子, 坂田 朗, 新谷治生, 諸星紀幸

(10:40〜12:20)　座長 松本 修

A105. グロー放電 SiF_4 プラズマの分析
東京電機大工 °六倉信喜, 大内幹夫, 佐藤 伸, 町 好雄

A106. 同軸円筒型グロー放電装置による水素化アモルファス・シリコン膜の作成及び膜質評価
日電アネルバ, 東大物性研 °平賀 隆, 関口 敦, 長阪道雄, 辻 和彦, 箕村 茂

A107. ESCAによる Ag/As_2S_3 系のPhotodoping機構の検討
日本工大 °鈴木敏正, 広瀬洋一

A108. プラズマ化学反応による超微粒子シリコン水素化物の水素貯蔵, 放出および再吸蔵
阪大工, 明電舎 °井村 健, 羽場方紀, 田代 衛, 平木昭夫

(13:00〜14:40)　座長 小駒益弘

A109. 高周波放電によるメタンの分解;その反応機構
山梨大工 °青山清文, 森瀬和也, 平岡賢三

A110. 芳香族プラズマ反応の速度論的検討ー重水素置換効果
埼玉工大工 °矢嶋龍彦, 手塚 還, 土屋敦彦

A111. ヘキサメチルジシロキサンのグロー放電重合
静岡大工 °近藤茂樹, 稲垣訓宏

A112. トリメトキシメチルシランのグロー放電重合
静岡大工 °小山正人, 稲垣訓宏

(14:40〜15:55)　座長 平岡賢三

A113. プラズマにより誘起される水溶液内酸化反応ーアミノ酸の生成及び分解
筑波大化学 °高崎道昭, 野本信也, 原田 馨

A114. 簡単な酸化還元系のグロー放電電解に及ぼす気体雰囲気の効果　青山学院大理工 °西村則道, 神崎 愷, 松本 修

A115. マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化
青山学院大理工 °渋田見哲夫, 神崎 愷, 松本 修

(15:55〜17:10)　座長 手塚 還

A116. アンモニアの低圧合成
理研 °大山 等, 野村興雄, 坂本雄一

A117. 大型トカマク装置でのECR放電洗浄とその効果
理研 石井成行, 石部行雄, 大山 等, 岡崎清比古, °坂本雄一, 矢野勝喜

A118. 高周波プラズマ帯溶融装置の試作
電総研 °熊代幸伸, 矢澤直樹, 三沢俊司

―〈修 飾 電 極〉―

第1日・10月18日(月)

【B 会 場】

(9:00〜10:40)　座長 板谷謹悟

B101. 高分子被覆膜電極に関する電極反応の速度論的パラメータのノーマルパルスポーラログラフ法による測定
東工大総合理工, 東京農工大 °佐藤馨一, 山口秀一郎, 松田博明, 金子理人, 小山 昇

B102. ビオローゲンポリマー被覆膜電極の電極触媒反応
東京農工大工, 東工大総合理工 小山 昇, 太田直樹, °大貫由起夫, 松田博明

B103. 高分子修飾電極の電気化学的研究ープロトン付加した

ポリリシン膜中におけるCo(OX)$_3^{3-}$の拡散挙動－
東京農工大，カリフォルニア工科大 °大坂武男，F. C. Anson
B104. 高分子修飾電極におけるサイクリックボルタンメトリーの理論　東工大総合理工 °青木幸一，徳田耕一，松田博明
(10:40～11:55)　座長 内田 勇
B105. 合成高分子電極のドーピングによる改質
筑波大物質工学 °相澤益男，篠原寛明
渡辺 滋，白川英樹
B106. 酸素還元能を有するポリピロール修飾電極
阪大工 田村英雄，池田 修，°岡林克明
B107. 電解酸化によるグラッシーカーボン電極の表面修飾
広島大医，Panama Univ. °R.E. Vasquez，今井日出夫
(13:00～14:40)　座長 藤平正道
B109. イオン交換体とカップルさせた電子伝達体固定電極の電極反応　横浜国大工 °小林勝義，仁木克己
B110. レドックスを固定したSPE電極
京大工 °小久見善八，溝江利之，吉田直樹，吉沢四郎
B111. 高分子被覆膜電極を用いる有機電解合成
東工大総合理工 °野中 勉，阿部重光，小森哲夫，渕上寿雄
B112. プルシアンブルーアナログ電極カーボンペースト・粉体電極の挙動
東北大工 °板谷謹悟，内田 勇，正司信義，外島 忍
(14:40～15:55)　座長 小久見善八
B113. プルシアンブルー修飾電極上での酸素還元
東北大工 °正司信義，板谷謹悟，内田 勇，外島 忍
B114. キノン修飾電極の光電気化学
東北大薬 °藤平正道，田崎誠亮，長 哲郎，T. Kuwana
B115. ルテニウム(Ⅱ)ビピリジン錯体とビオローゲンポリマーで被覆されたカーボン電極の光応答性
東京農工大工，理研 °小山 昇，山本久生
加藤守松，金子正夫，山田 瑛
(15:55～17:10)　座長 淵上寿雄
B116. ポリビニルピリジン・〔Fe(CN)$_5$〕n 錯体被覆カーボン電極の光応答性　東京農工大工 °山本久生，小山 昇
B117. ヘテロポリ酸－イオン会合体修飾電極(1)
東北大工 °内田 勇，板谷謹悟，外島 忍
B118. ヘテロポリ酸－イオン会合体修飾電極(2)ポリエーテル会合体について　東北大工 内田 勇，°緋田泰宏
板谷謹悟，外島 忍

―〈光電気化学〉―

第1日・10月18日(月)

【C 会 場】

(9:25～10:40)　座長 水谷文雄
C102. ZnO多結晶電極における螢光強度の変化
東大工 °藤嶋 昭，浅井一弘，本多健一
C103. ZnO多結晶電極上における各種アルコールの光電極反応　名工大，東大工 °加藤民彦，金沢博敬
前川悦朗，藤嶋 昭，本多健一
C104. TiO$_2$電極におけるギ酸の光酸化，RRDEによる検討
芝浦工大工 °稲垣勝彦，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎
(10:40～11:55)　座長 箕浦秀樹
C105. WO$_3$光電極反応における各種アルキルアンモニウムイオンの効果－アノード反応についての分子論的一考察－
東工大資源研 山瀬利博，°三田恵司，伊香輪恒男
C106. 異常領域における電子移動速度
東大生研 小林健吉郎，°會川義寛，鋤柄光則
C107. 界面準位による光電流抑制効果
九工大 野上暁一
(13:00～14:15)　座長 米山 宏
C109. カルコゲンスピネルの合成及び光電極反応(2) CdIn$_2$S$_4$の光電極反応
岐阜大工 箕浦秀樹，°鄭 貞浩，上野康定，立木正泰
C110. 表面にドープし金属薄膜で被覆したシリコン半導体表面の化学構造(ESCAによる研究)
阪大基礎工 °平本昌宏，中戸義禮，松村道雄，坪村 宏
C111. 表面にリンをドープしたp型シリコン電極を用いたヨウ化水素の光分解
阪大基礎工 °栄木祥裕，津村 顕，中戸義禮，坪村 宏
(14:15～15:30)　座長 野上暁一
C112. Pt/TiO$_2$のカソード電極特性
阪大工 °小林哲彦，米山 宏，田村英雄
C113. 光触媒過程で表面修飾したn-Siの電極特性とその粉末触媒によるアルコールからの水素発生
阪大工 °谷口芳邦，米山 宏，田村英雄
C114. 電子顕微鏡による半導体粉末光触媒の表面構造と反応性の研究　分子研 °川合和二，橋本和仁，坂田忠良
(15:30～16:45)　座長 中戸義禮
C115. 半導体光触媒を用いた水とアジドイオンからのアンモニア生成　長岡技大化学 °野坂芳雄，乗松幸示
五十嵐隆治，石塚 豊，三山 創
C116. カルボキシエチルゲルマニウム三二酸化物水溶液の光電極反応　電通大，浅井ゲルマニウム研 °中田和夫
柿本紀博，高草木克己
C117. イルミネーションステップクロノアンペロメトリー．5. 光化学反応の量子収率測定について
東北大薬，オハイオ州立大 °藤平正道，T. Kuwana

第2日・10月19日(火)

【C 会 場】

(9:00～10:15)　座長 川合知二
C201. 電極に吸着したポリピリジン金属錯体の電極反応及び光電極反応　東工大総合理工 °大福英治，朴 秀吉
青木幸一，徳田耕一，松田博明
C202. 2層膜修飾電極．第2報 poly-BVSi/〔Ru(6Py)$_2$〕(VPY)$_2$(PF$_6$)$_2$/SnO$_2$の光化学反応
North Carolina Univ.，徳島大工 °神田精一
Royce W. Murray
C203. 種々の化学種をドープしたポリアセチレン半導体電極の光電気化学反応への適用
京大工 竹原善一郎，°山下 勝，吉沢四郎
(10:15～11:55)　座長 飯田武揚
C204. 合成高分子電極の光電気化学反応
筑波大物質工学 相澤益男，°篠原寛明
渡辺 滋，白川英樹
C205. プルシアンブルー修飾半導体電極
東北大工 °板谷謹悟，内田 勇，外島 忍
C206. ヘテロポリ酸－色素会合体修飾電極の光応答
東北工大，東北大工 °目黒真作
内田 勇，板谷謹悟，高木 修
C207. パルス色素レーザーによる色素増感光電流の研究
三重大工 小島健利，坂 竹虎

笠谷和男，川崎昌博，°佐藤博保

（13:00～13:50）　座長　山下和男

C208. クリスタルバイトレット誘導体薄膜の光電気化学
繊高研　°水谷文雄，佐々木寛治

C209. メロシアニン色素薄膜太陽電池光電流の過渡的挙動
分子研，慈恵医大　°橋本和仁，川合知二，坂田忠良
尾崎幸洋，吉浦昌彦，入山啓治

（13:50～15:05）　座長　豊島喜則

C210. クロロアルミニウム・フタロシアニンの合成とその光起電力特性　都立大工　°豊田　新，志村美知子，馬場英夫

C211. フタロシアニン分散膜被覆電極の光電気化学的挙動（第2報）　繊高研　°南　信次，佐々木寛治

C212. 酸化インジウム錫/ポルフィリン電極
広島大総合科学　山下和男，°松村雄平

（15:05～16:20）　座長　南　信次

C213. 寒天固定化葉緑体ー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　°岡野光俊，飯田武揚，小林秀彦，三田村孝

C214. 光合成光化学系1粒子ーメチルビオロゲン系光電池による水素生産　埼玉大工・理　°飯田武揚，岡野光俊
藤井　誠，小林秀彦，三田村孝，鈴木浩一

C215. チラコイド膜における水の光分解能再構成と必須タンパク質
広島大総合科学　福高永太郎，今岡晶子，°豊島喜則

―〈電気化学ー応用〉―

第1日・10月18日（月）

【D　会　場】

（9:00～10:00）　座長　小倉興太郎

DG101. 高分子ー無機充填剤複合膜を用いたエレクトロクロミックディスプレイ　三菱電機材料研　°野村健次，増見達生
西岡克典，出口弘子，小野　博

DG102. RSRDEによる酸性塩化物溶液中のFe及びFe-Cr合金のアノード溶解挙動　小山高専　°奥山　優，糸井康彦

DG103. 無流動性硫酸中における鉛の電気化学的挙動
電々武蔵野研　阿久戸敬治

（10:00～11:00）　座長　奥山　優

DG104. チャンネル・フロー二重電極によるアノード溶解の研究ークロムのアノード分極挙動ー
東工大工　°西村俊弥，水流　徹，春山志郎

DG105. 鉄回転ディスク電極上での酸素還元反応
山口大工　°小倉興太郎，石川　宏，団野義博

DG106. アルカリ水溶液中における鉄，ニッケルの電気化学的挙動　横浜国大工　°若林公宏，太田健一郎，高橋正雄

（11:00～12:00）　座長　水流　徹

DG107. 硫酸水溶液中における白金電極の損耗
横浜国大工　°錦織滋樹，太田健一郎，高橋正雄

DG108. 硫酸水溶液中におけるイリジウム電極の損耗
横浜国大工　°苅込時夫，太田健一郎，高橋正雄

DG109. 鉄フタロシアニンの空気極特性に及ぼす効果
電々茨城研　°平井敏郎，山路昭彦

（13:00～14:00）　座長　野崎　健

DG110. Li電池用混合溶媒系電解液の特性
電々茨城研　°鳶島真一，山路昭彦

DG111. リチウムイオン導電体Li_3Nに関する研究
東理大工　°北折典之，長野亮一
小松　茂，桑野　潤，加藤正義

DG112. コバルトを添加した焼結式ニッケル電極の容量特性ー浅い放電の反復に伴う容量低下ー
関東学院大工　°佐々木康，森　等，杉田蔵信

（14:00～15:20）　座長　古屋長一

DG113. 常温作動のAl/FeS_2型有機溶媒系二次電池（第3報）IRの低減化　東理大理工　小浦延幸，°由井俊毅

DG114. Al/FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発（第4報）RRDEによる電極反応の解析
東理大理工　°高橋節子，小浦延幸

DG115. 小型レドックス・フロー型電池による充放電実験
電総研，荏原製作所　°三根孝一，金子浩子，野崎　健
小沢丈夫

DG116. 塩化クロム塩酸溶液の充放電に伴う化学種の変化
電総研，荏原製作所　°金子浩子，三根孝一，野崎　健
小沢丈夫

（15:20～16:40）　座長　加藤正義

DG117. 硫酸型燃料電池用水素極の高電流密度化
山梨大工　本尾　哲，°佐野昭彦，古屋長一

DG118. リン酸型燃料電池用白金触媒の担持方法と電極特性
山梨大工　本尾　哲，°富川光博，渡辺政広

DG119. 燃料電池用ガス拡散膜の特性その(2)
山梨大工　本尾　哲，°藤原一生，古屋長一

DG120. アルカリ型燃料電池用酸素極の高電流密度化
山梨大工　°本尾　哲，佐野昭彦，古屋長一

第2日・10月19日（火）

【D　会　場】

（9:00～10:00）　座長　佐々木　健

DG201. 光応答性微生物電極の計測への応用：硫化水素ガスセンサー　東京農工大工　°松永　是，友田隆造

DG202. 五酸化バナジウムの電極挙動(18)ー水溶液中におけるV_2O_5の放充電特性の異方性ー
慶大理工　°美浦　隆，山縣繁樹，岸　富也，永井　隆

DG203. チタンールテニウム系酸化物の電極挙動
慶大理工　岸　富也，伏見知己
杉本芳春，°美浦　隆，永井　隆

（10:00～11:00）　座長　美浦　隆

DG204. 電解除染法の研究(I)EDTA液中でのFe_3O_4のカソード分極溶解　日立製作所日立研　沢　俊雄

DG205. 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3報）ー電解槽のスケールアップ効果ー
北大工　°佐々木健，石川達雄

DG206. SPE法を用いた有機化合物の間接電解酸化
京大工　小久見善八，大橋信一，吉沢四郎

（11:00～12:00）　座長　松永　是

DG207. 陰極自然対流に及ぼす支持電解質の影響
京大工　°伝宝幸三，小松原実，福中康博，近藤良夫

DG208. 塩化物を添加したクロム酸水溶液からのクロムめっきについて　千葉工大　°高谷松文，寺島慶一，峯岸知弘

DG209. 溶融ギ酸アンモニウム浴からのモリブデン被膜の生成(II)　山梨大工，昭和女子大　初鹿敏明，°平山成生
鈴木　喬，早川保昌

―〈電気化学ー基礎〉―

第2日・10月19日(火)

【A 会 場】

(9:20～10:40)　座長 国 松 敬 二

AG202. 白金電極上におけるエチレングリコール酸化反応に対する ad-atom の効果　山梨大工 本尾 哲, °柴田正実

AG203. 高温リン酸中でのメタノール電解酸化　山梨大工 本尾 哲 °源島康広, 渡辺政広

AG204. メタノール酸化に必要な活性サイト集団　山梨大工 本尾 哲, °渡辺政広

AG205. 白金単結晶(111)(110)(100)面におけるCOの電気化学的挙動　山梨大工 本尾 哲, °古屋長一

(10:40～12:00)　座長 渡 辺 政 広

AG206. 白金電極上でのメタノールの吸着及び酸化反応の in-sitn 赤外反射法による研究　北大触媒研 国松敬二

AG207. パラジウム電極上でのメタノールの吸着及び酸化反応の in-sitn 赤外反射法による研究　北大触媒研 国松敬二

AG208. メタノールから白金電極上に生ずる吸着種について　徳島大工 °松井 弘, 寺沢敏夫, 久野武夫

AG209. 水銀電極上への3－クロル－1－プロパノールの吸着　立教大理 °小林礼子, 池沢泰成, 戸田源治郎

(13:00～14:20)　座長 青 柿 良 一

AG210. Pd電極による電気化学的水素吸収反応の速度論に対する吸着I$^-$と吸着Agの影響　立教大理 °中村 茂, 池沢泰成, 戸田源治郎

AG211. 銀電極に吸着したピリジンのSERSスペクトル(1)ピリジン濃度の影響　立教大理 °池沢泰成, 斉藤 宏, 鈴木雅博, 戸田源治郎

AG212. 銀電極に吸着したピリジンのSERSスペクトル(2)支持電解質の影響　立教大理 °斉藤 宏, 池沢泰成, 清水凋子, 戸田源治郎

AG213. 電極表面吸着種のラマン散乱(3)Cd等による表面被覆の効果　東大工 °渡辺 正, 川並 修, 本多健一

(14:20～15:20)　座長 木 谷 皓

AG214. アニオンの特異吸着とニッケル電極の表面構造との関連性について　北大触媒研 大森唯義

AG215. アンタントロンアニオンと二価金属イオンのイオン対の電極表面への吸着について　京大理 °長岡 勉, 岡崎 敏

AG216. 二酸化炭素の電解還元における4級アンモニウムイオンの効果　千葉大工 °堀 善夫, 鈴木 伸

【B 会 場】

(9:20～10:40)　座長 高 橋 不二雄

BG202. スズ合金樹枝晶の電析　埼玉大工 °野口文雄, 中野勝好, 飯田武揚, 三田村孝

BG203. 回転電極法による亜鉛電極反応の解析　関東学院大工 °陣内健一郎, 山下嗣人

BG204. 陽極溶解形態のディジタルシミュレーション　東理大理工, 職訓大 °小野寺恭雄, 小浦延幸, 青柿良一

BG205. ポーラロ極大波－界面におけるラセン的対流セルの成長と保存則　AHSジャパン, 職訓大 °青柿良一 牧野 徹, 森岡勝海, 仁木栄次

(10:40～12:00)　座長 堀 善 夫

BG206. 固体電極界面の表面エネルギーと表面拡散係数の測定法　AHSジャパン, 職訓大 °牧野 徹, 青柿良一

BG207. 電解電流に及ぼすMHD効果とその緩和現象　宇都宮大工 °高橋不二雄, 酒井保蔵

BG208. 有機セレン化合物の陽極酸化機構　広島大工 °九内淳堯, 泉 仁子, 立原久明, 佐々木和夫

BG209. NADH/FADモデル反応の電気化学的検討(Ⅳ)－光レドックス反応と光電池－　広島大工 °木谷 晧, 薬師堂峰明, 広本恭之, 佐々木和夫

—〈工業物理化学〉—

第2日・10月19日(火)

【B 会 場】

(13:00～14:20)　座長 田 川 博 章

BG210. DSA型酸化物電極上におけるクロレート生成反応機構の解析　同志社大工 田坂明政, °東城哲朗, 賀屋雅詔 山原繁喜, 金山治男

BG211. V_2O_5電極の分極と表面状態　近畿大理工 °計良善也, 西村 実

BG212. DMF中におけるアントラキノンアニオンのイオン対形成と, その電子交換反応速度に及ぼす影響　東工大工 °菅 耕作, 青柳 茂

BG213. 電気透析におけるイオン交換膜形状とNaCl濃度の検討　神奈川工試 °川口明廣, 細井 潔

(14:20～15:40)　座長 菅 耕 作

BG214. 孔径改質イオン交換体によるクリプトンの吸脱着特性　山梨大工 鈴木 喬, °小西 享, 三宅通博, 児島弘直

BG215. バリウム塩と二酸化チタンの反応　横浜国大環境科研 田川博章, °大橋淳一

BG216. Mg－S－I熱化学サイクルによる水素製造－H_2SO_4－HI混合水溶液によるMgOの溶解－　化技研 °熊谷俊弥, 岡本千絵, 水田 進

BG217. チタン酸ポリマーの水中光照射と水素の生成　化技研 °上田 寿, 関根忠雄, 米村道子

—〈材　　料〉—

第2日・10月19日(火)

【E 会 場】

(13:00～14:20)　座長 高 島 正 之

EG210. 薄膜中における粒界拡散の定量的解析　東工大総合理工 °中村 淳, 山崎陽太郎 並河 建, 佐藤 実

EG211. オージェ組成分析の精密化(GdFe 析出合金相を標準物質としたアモルファス薄膜の組成分析)　東工大総合理工 °市川義明, 山崎陽太郎 並河 建, 佐藤 実

EG212. BP単結晶の作成　電総研, 上智大 °熊代幸伸, 三沢俊司 権田俊一, 金 鉄柱, 庄野克房

EG213. 六フッ化タングステンの水素還元によるタングステン被膜の生成　京大工 渡辺信淳, °鄭 容宝

(14:20～15:40)　座長 工 藤 徹 一

EG214. 希土類二元金属オキシフッ化物の合成とその物性　福井大工 °高島正之, 加納源太郎

EG215. 非磁性粒子で希釈した磁性微粒子の磁気特性　東工大総合理工 °花渕 治, 並河 建 山崎陽太郎, 佐藤 実

EG216. 溶融炭酸塩型燃料電池における電解質の熱特性について　大工試 °宮崎義憲，柳田昌宏，児玉皓雄

EG217. 溶融炭酸塩型燃料電池における電極および電解質保持材料の高温耐食性について

大工試　児玉皓雄，°柳田昌宏，宮崎義憲

(15:40～16:40)　座長 宮崎義憲

EG218. イオン注入したアルミニウム薄膜－鉄表層の電気化学的性質

埼玉工大工，理研 °岡部芳雄，岩木正哉，高橋勝緒

EG219. カルボニルCVD法による(W, Mo)C電極触媒：酸性電解液中でのH_2，HCHOおよびCH_3OHの酸化－直接型メタノール燃料電池の研究(2)

日立製作所中研　工藤徹一，川村　剛，岡本博司

EG220. NiO薄膜の還元により作成した多孔性Ni膜の構造解析　東工大総合理工 °金井孝之，山崎陽太郎

並河　建，佐藤　実

第2回化学センサー研究発表会

電気化学協会センサ研究懇談会主催，電気化学協会共催，触媒学会・日本化学会・窯業協会協賛

と　き　**10月18日(月)，19日(火)**

ところ　**東京大学11号館**(東京都文京区本郷7-3-1)

第1日・10月18日(月)

【E 会場】

(9:10～9:50)　座長 足立吟也

1. ジルコニア酸素センサーの応答特性

東大工 °天野耕治，水崎純一郎，山内　繁，笛木和雄

2. 硫酸ナトリウムを固体電解質としたSOxセンサーの問題点

東工大工材研　斉藤安俊，°丸山俊夫

松本洋一，小林久理真，矢野義彦

(9:50～10:30)　座長 斉藤安俊

3. Na_2SO_4に，$NaVO_3$，$Ln_2(SO_4)_3$(Ln＝Eu, Pr)をドープした多成分系固体電解質の特性

阪大工 °今中信人，足立吟也，塩川二朗

4. プロトン導電体を用いた常温作動型ガスセンサー

九大総合理工　三浦則雄，°加藤　寛，山添　昇，清山哲郎

(10:40～11:20)　座長 清山哲郎

特別講演1. ガスセンサーの現状と今後の展望

ガス警報器工業会　橋本英夫

(11:20～12:00)　座長 横溝雄二

5. $ZrSiO_4-H_3PO_4$系焼結体を用いた湿度センサー

愛媛大工 °定岡芳彦，酒井義郎

6. α－アルミナ膜を用いた湿度センサー

愛媛大工 °定岡芳彦，酒井義郎

(13:00～14:00)　座長 山本直登

7. けい素樹脂系複合皮膜の感湿特性に及ぼすカーボン添加効果

三菱電機材料研 °内川英興，宮尾国彦

堀井弘子，島木幸三

8. セラミック湿度センサー

東芝総研 °宇野茂樹，原田光雄，平木英朗，横溝雄二

9. 半導体型セラミック湿度センサー

九大総合理工 °荒井弘道，江崎史郎，清水康博，清山哲郎

(14:00～14:40)　座長 坪村　宏

特別講演2. エレクトロニクス産業における化学センサーの役割

松下電器　関戸　聰

(14:50～15:50)　座長 山添　昇

10. Au-TiO_2接合を用いたシランセンサー

阪大基礎工 °藤田佳弘，安藤　修，山本直登，坪村　宏

11. SnO_2スパッタ膜のガス感応性

松下電器材料研 °外邨　正，関戸　聰

12. SnO_2-Ag系センサー上の吸着酸素とH_2，CO，CH_4の反応性に及ぼす吸着水の影響

長崎大工 °江頭　誠，中島真砂代，川角正八

(15:50～16:50)　座長 関戸　聡

13. $LaFe_{1-x}Co_xO_3$の数種のガスに対する触媒活性とセンサー応答

阪大工 °李　元博，米山　宏，田村英雄

14. 希土類元素複合酸化物の触媒物性とセンサーへの応用－希土類元素－コバルト複合酸化物($LnCoO_3$)のセンサー特性

阪大工 °荒川　剛，小原進彦，倉知　寛，塩川二朗

15. 伝導度法によるEr_2O_3の酸素センサーへの応用

豊橋技大 °山口　寛，亀頭直樹

第2日・10月19日(火)

【E 会場】

(9:00～9:40)　座長 定岡芳彦

16. ガルバニック対を用いた水溶液中の攻撃的汚染因子の測定

東大工　鈴木一郎

17. 電荷パルスによるイオン選択性電極特性の判定

東芝総研 °菅野憲一，潟山哲哉，小山昌夫

(9:40～10:40)　座長 軽部征夫

18. リンパ球測定用センサー

筑波大物質工学 °相澤益男，碇山義人，豊島武博

19. 乳酸，LDHレベルの連続測定

繊高研 °水谷文雄，佐々木寛治，津田圭四郎

20. 酸素センサーを用いたロイシンアミノペプチダーゼ活性測定法

東洋醸造生化研 °松本邦男，鍵本佳孝，渡辺　晋

(10:40～11:20)　座長 鈴木周一

特別講演3. 固定化酵素・微生物センサーの応用

富士電機総研　大澤久男

(11:20～12:00)　座長 相澤益男

21. 酵素固定化アミノ化ポリグルタメート膜を用いるバイオセンサー

富士電機総研，東工大資源研 °久保いづみ

大澤久男，南部洋子，軽部征夫，鈴木周一

22. 微生物センサーシステムによる，醗酵槽中のアルコールの連続測定

石川製作所，東工大資源研 °金子光範

松岡英明，軽部征夫，鈴木周一

工業物理化学

BG210～BG217

B 会 場

BG 210

DSA型酸化物電極上におけるクロレート生成反応機構の解析

同志社大工 田坂明政 °賀屋雅詔 東城哲朗
山原繁喜 金山治男

1. 目的

いままで電気化学的なクロレート生成反応機構は、$ClO^- \xrightarrow{k_1} ClO_2^- \xrightarrow{k_2} ClO_3^-$ なる一次の逐次反応で進行していることを報告してきた。そこで今回は、DSA電極にて濃食塩水を定電位電解し、陽極室中における各オキシダント(ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^-)濃度の経時変化を追跡し、その結果をもとに、クロレート生成反応速度定数を算定した。

2. 方法

電解液は市販のNaCl(半井化学, 特級)を、蒸留水に溶かし4.0M-NaClとなるよう調製した。電解槽は前回使用したものと同様であり、陽極には熱分解法にて調製したTi/RuO_2電極, Ti/IrO_2電極及びTi/PdO電極を用い、また陰極には面積の十分大きなPt板を用いた。参照電極には飽和カロメル電極を用い、電解槽および参照電極室は恒温槽にて30°Cに保った。実験は、pHスタットにて陽極室溶液に濃アルカリを注入することにより、pHを7.0, 8.0および9.0に保持しながら定電位電解(1.1V vs. S.C.E.)を行ない、一定電気量通電するごとに陽極室溶液を採取し、各オキシダント濃度を定量した。その際ClO^-およびClO_2^-濃度はU.V.スペクトル法にて、また最終生成物のClO_3^-濃度については過マンガン酸カリウム滴定法にて決定した。

3. 結果

得られた結果を要約するとつぎのようになる。

1)クロレート生成反応速度は、①式によるものと考えた。

$$\frac{dC_{ClO_3^-}}{dt} = k_2 C_{ClO_2^-} + k' C_{HClO}^2 C_{ClO^-} \quad ①$$

但し, k_2: 電気化学的クロレート生成反応速度定数
k' 無機化学的クロレート生成反応速度定数 (※1)

2) Ti/RuO_2電極を用いて行なった実験では、$k_2 = 2.4\times10^{-1}\,hr^{-1}$, $k' = 1.4\times10^{-2}\,l^2\,mol^{-2}\,hr^{-1}$なる値を得た。

3)全クロレート生成速度に占める電気化学的クロレート生成速度の割合は、pHの増加にしたがい、増大した。(Fig.1)

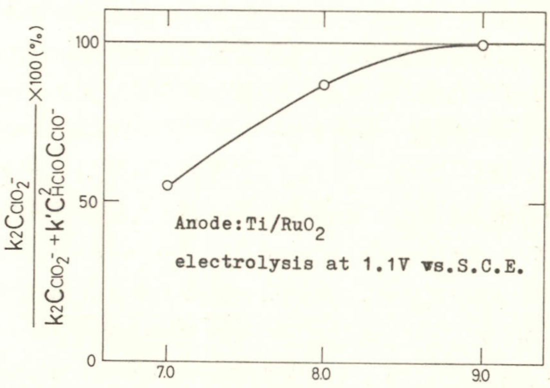


Fig.1 全クロレート生成反応速度に占める電気化学的クロレート生成反応速度の割合とpHとの関係

4) Ti/IrO_2電極, Ti/PdO電極においても、k'は、$1\sim4\times10^{-2}\,l^2\,mol^{-2}\,hr^{-1}$となり、電極の種類にかかわらずほぼ一定の値となった。

(※1) $2HClO + ClO^- \xrightarrow{k'} ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^-$

A.Tasaka, M.Kaya, T.Tojo, S.Yamahara, H.Kanayama

BG 211

V_2O_5電極の分極と表面状態

近畿大学理工学部・ 計良善也，西村実

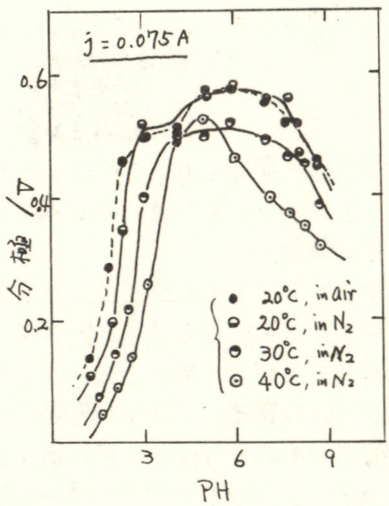
1．目的。 酸化バナジウムには電極及び電極活物質として大きな関心がよせられ、又研究報告も多い[1]。我々は先にV_2O_5電極特性につき簡単に報告したが[2]、今回、分極性に対する温度及び雰囲気の寄与、又V_2O_5の電解液への溶解性及び沈殿物、電極表面のIR測定結果を検討した所新らたな観点が得られたので報告する。

2．方法。 V_2O_5電極及び電解液（0.5M KCl，0.1M NH_4Cl）の調製と分極測定法は既報の通りである[2]。たゞし、今回は十分注意してV_2O_5粉末を電解液中へ溶解飽和させた。V_2O_5の溶解度は通常のモール塩滴定法で、又飽和沈殿物のIR測定は、これを乾燥後通常のKBr－錠剤法で行った。電極表面のIR測定は電解後表面をけずり取り、同様に行った（4000～650 cm^{-1}）。

3．結果。 自然電位（E_N）のPH依存性は、V_2O_5を十分飽和させると従来の結果と異ってきた：PH < 2～2.5では先の報告と同様な傾きを示すが、2 < PH < 6ではE_NはPHと無関係にフラットになった。又PH > 7ではE_NはPH増加につれ指数的な減少を示した。

下の図に還元時の分極のPH変化を示した。PH＝3～7で大きな分極が得られ、温度上昇（20°→ 40°C）でその分極の低下がみとめられる。酸化時の分極は値は小さいが同様の傾向を示した。20°CでPH＝2，4，7.8における分極の電流密度依存性、つまり電流－電位曲線（j＝0.025～0.1 mA/cm^2）を求めてみた。PH＝2では酸化還元時ともに小さな過電圧を示し、PH＝4と7.8ではとくに還元時に比較的大きな過電圧の存在がみとめられた。

V_2O_5の電解液に対する溶解度はPH＝1.3での0.24（g/l）からPH＝4附近での最低値約10^{-2}（g/l）以下まで急激に低下し、又それ以上ではPH＝7での2.2（g/l）まで急上昇する、"つり鐘型"変化をPHに対して示した。この溶解度－PH曲線の型は下図の分極曲線とよく対応しており、分極と溶解性との密接な関連性が示唆される。電解液の底に積った飽和沈殿物のIR－スペクトルは2 < PH < 6では$NH_4V_3O_8$に似た、又PH > 7ではNH_3VO_3に帰属される固有吸収帯を示した。又PH＝4での電解電極表面のIRにはアンモニウム塩のNH変角振動に帰属される～1400 cm^{-1}バンドが現れ、電解還元の繰返しでその強度の増大が確認された。



以上、電解液中のバナジウムイオンの溶解性、溶解状態とIR測定データーを考慮して、V_2O_5－電極反応特性の基礎的な検討を行う。

<文献> 1）例えば、美浦ら，電化，43，589（'75）；熊谷ら，電化，48，432（'80）；池田ら，第22電池討，B6（'81）．2）計良ら，第44日化年会，1N06（'81，秋田山）。

Y. Kera，M. Nishimura

BG 212

DMF中におけるアントラキノンアニオンのイオン対形成と，その電子交換反応速度に及ぼす影響

東京工業大学工学部　菅　耕作，青柳　茂

1. 目的　芳香族化合物とそのアニオンラジカルとの間の電子交換反応速度は，アニオンラジカルのイオン対形成によって大きな影響を受けることが知られている。本研究はDMF中におけるアントラキノン(AQ)と，いくつかの陽イオンとイオン対形成したそのアニオンラジカル(AQ^-)との間の電子交換反応速度定数が，それらのイオン対生成定数に依存するか否かを明らかにしようとするものである。

2. 方法　溶液内電子交換反応速度定数の決定は，中性分子を加えた際のESRスペクトルの線型を解析することによって行なった。隣接するピークの電子交換による重なりの影響が大きく，単純なSlow Limitでの解析が困難なため，修正Bloch方程式によるコンピューターシミュレーションを行なった。イオン対生成定数の決定は，ESRスペクトルの結合定数の陽イオン濃度依存性と，サイクリックボルタンモグラム(CV)の半波電位の陽イオン濃度依存性に基づいて決定した。

3. 結果　余分な電解質を含まないAQ^-Na^+のDMF溶液のESRスペクトルは，結合定数の値がそれぞれ$a_1^H=0.273$ Gおよび$a_2^H=0.966$ Gである2種類の4個づつの等価な水素原子による超微細分裂(hfs)によるものとして計算したスペクトルと正確に一致した。Na^+によるhfsは観測されず，AQ^-が自由なイオンかまたは溶媒分離型イオン対として存在していることを示している。これらの溶液に電解質を添加すると，2種類の4個づつの等価な水素原子によるhfsとしてのスペクトルパターンは変化せず，a_1^Hの値がかなり増大する傾向が見られた。これらの結果はAQ^-の自由なイオンとイオン対の間に速い平衡が成立しているとして理解することができる。これらの結果からイオン対生成定数(K)を決定し，その値を表-1に示した。DMF中におけるAQのサイクリックボルタンモグラムは，0.1 M Bu_4NClO_4を支持電解質とすると，SCE基準で-0.83 Vおよび-1.59 Vに半波電位を持った2つの可逆な一電子還元波を示した。一段波の半波電位の支持電解質濃度依存性からBu_4N^+イオンとのイオン対生成定数を決定した。この値と他の電解質を添加した時の半波電位のシフトから他のイオンとのイオン対生成定数を決定した。これらの値を表-1に示す。2つの方法により決定した生成定数の値はLi^+の場合を除いて比較的良い一致を示している。一定濃度の電解質を含むAQ^-溶液にAQを添加した際の線型の変化から溶液内電子交換速度定数を決定した。その値を表-1に示す。これらの結果からわかるように，イオン対生成定数の小さいBu_4N^+のほうが小さい速度定数を示しており，必ずしも強いイオン対を形成するものが速度が小さくなるとは言えないことを示している。

表-1

電解質	K/M^{-1} (ESR)	K/M^{-1} (CV)	$[M^+]/M$	$k/10^8M^{-1}s^{-1}$
$LiClO_4$	8	60	0.037	3.8
$NaClO_4$	66	70	0.047	4.0
KNO_3	48	65	0.054	4.0
Bu_4NClO_4	7	10	0.096	2.0
$Ca(NO_3)_2$		690	0.069	<0.5
自由イオン			0	5.7

BG 213

電気透析におけるイオン交換膜形状とNaCl濃度の検討

神奈川県工業試験所　　○川口明廣，細井潔

1　目的　電気透析において，従来，脱イオン処理が進むと限界電流が現われる欠点があった．そこで，交換膜のイオン入口面積を増して限界電流を向上させる上で，膜形状によらず入口面積が増せば限界電流がなくなるものか，一本の円錐状と円柱状交換膜について検討する．また輸率と交換膜の電気抵抗の関係を求め，入口面積を増すことで脱イオン効率を上げられる濃度範囲を明らかにする．

2　方法　1）形状　Fig.1の陽イオン交換樹脂(④と⑤)はフェノールスルホン酸を縮合させたもので，電解槽の中央に挿み，④は入口部が円錐状で直径と高さを変え，⑤は円柱状で外枠⑥(穴を設けた塩ビ板)との間隔を変えて0.05 mol/dm^3 NaCl, 20°C中で電圧を増した時電流が比例しなくなる限界電流と形状の関係を求める．

2）輸率　一定電気量で移動したNa^+量をイオン交換ー中和滴定法により求め輸率を算出する．その時のNa^+の流れと直角方向に一対の白金電極で円柱状交換膜を挿み，交流を加えて膜の電気抵抗を測定し，電気透析の電流を変え輸率と抵抗の変化を較べる．

3）濃度　NaCl濃度と円柱状交換膜の入口面積を変えて，限界電流と膜の電気抵抗が変化する電流を測り，濃度の限界を求める．

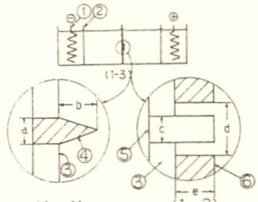


Fig. 1

Ion exchange membrane and gasket

①Ag-AgCl electrode　②Cellophane

③Rubber plate (2mm thick)

3　結果　1）円錐状交換膜の入口面積と限界電流は比例関係が得られる．円柱状交換膜と限界電流のなくなる外枠とのすきま間隔は交換膜の大きさで変わる．

2）電流が増すと輸率(t_m)は低下する(Fig. 2上)．交換膜の電気抵抗(R)も低下し電流の限界がわかる(Fig. 2下)．

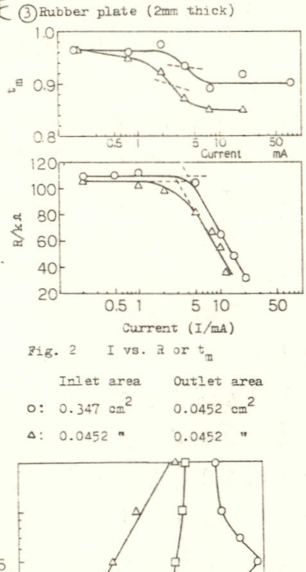


Fig. 2　I vs. R or t_m

	Inlet area	Outlet area
○:	0.347 cm^2	0.0452 cm^2
△:	0.0452 "	0.0452 "

3）入口面積に限界電流が比例しながら増大するNaCl濃度の上限は0.1 mol/dm^3である(Fig.3)．Fig.4に示すように交換膜の入口と出口面積が等しい場合(□)，濃度が増すと電流の限界は上昇するが，次第に変化が小さくなる．入口が出口面積より大きい場合(○)，電流の限界が増大し，入口面積を広げた効果は0.01 mol/dm^3以下では見られない．

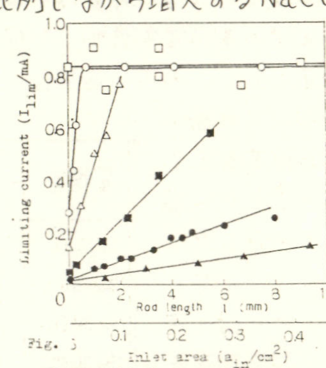


Fig. 3

Effect of NaCl concentration (Outlet area: 0.0154 cm^2)

□: 0.2 mol/dm^3　■: 0.02 mol/dm^3

○: 0.1 "　●: 0.01 "

△: 0.05 "　▲: 0.005 "

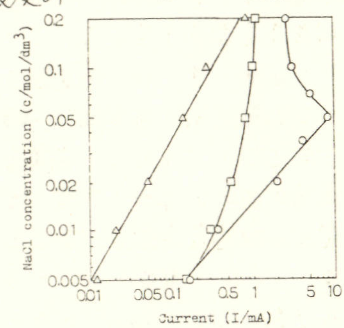


Fig. 4　Current limitation (Outlet area: 0.0154 cm^2)

△: limiting current at 0.0154 cm^2 inlet area

□: current limitation at 0.0154cm^2 inlet area

○: current limitation when inlet areas were kept up the limiting current disappears

A. Kawaguchi , K. Hosoi

BG 214

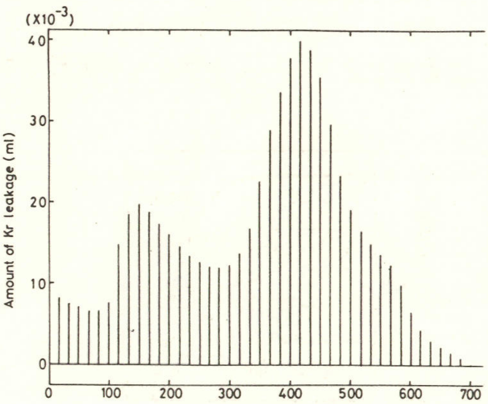
孔径改質イオン交換体によるクリプトンの吸脱着特性

山梨大学工学部，鈴木喬，○小西亨，三宅通博，児島弘直

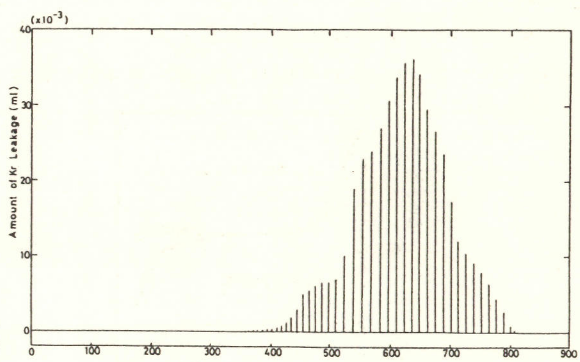
〔目的〕　放射性廃棄物である^{85}Krの貯蔵法としては、ゼオライト封入法、高圧シリンダー法などがある。本研究においては、4A型ゼオライトのNa^+をRb^+と交換した孔径改質ゼオライトのKrの保持能力を市販の3A型ゼオライト(K^+で交換したもの)と比較検討することを目的とした。

〔実験〕　0.01M、NaClとRbCl 20gの溶液に4Aゼオライト20gを入れ、温度約70℃，5hr，攪拌しRb^+型に交換した。交換したRb^+型ゼオライトに内熱式高温高圧装置で、500℃，1000atm、20hrの条件下でKrを封入し、Krの脱蔵挙動をTG、DSC、ガスクロマトグラフィで測定した。

〔結果〕　4A型ゼオライトとRb^+の交換率は、約30%であった。Krは、3A型ゼオライトで約170mg/g、Rb^+と交換したゼオライトで約120mg/g封入された。図－1、図－2はガスクロマトグラフィにより解析した3A型とRb型ゼオライトからのKrの脱蔵挙動を示す。3A型では、室温において少量のKrが脱蔵しており、約100℃よりKrの脱蔵量が増加し始め，約150℃付近で極大に達した。その後脱蔵量は減少するが、290℃より再びKrの脱蔵量が増加し始め，430℃付近で最大に達し、700℃以上では、きわめて少量のKrが脱蔵するだけであった。Rb^+型では、室温においてKrはほとんど脱蔵されず，360℃付近よりKrの脱蔵が始まり、630℃付近で極大に達し、800℃以上では、極少量のKrが脱蔵するだけであった。以上の解析結果よりRb^+型では、Rb^+との交換によりゼオライトのαケージの孔径が3A型より縮少したため，Krが最も脱蔵する温度が3A型より約200℃高温側に移ったと考えられる。またKrを包蔵する場合、^{85}Krの崩壊熱によりゼオライトは約150℃に成るが、Rb^+型ではその温度でほとんどKrは脱蔵されず3A型よりKrの包蔵に適していると考えられる。



図－1　3A型ゼオライト



図－2　Rb^+型ゼオライト

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

BG 215

バリウム塩と二酸化チタンの反応

横浜国立大学環境科学研究センター　　田川博章・大橋淳一

〔目的〕　高レベル放射性廃棄物の固化処理の一つとしてセラミック化の方法が提案されている。セラミック基材に酸化チタンを選び研究を進めているが，固定化には化学反応性の高い出発物質を使い，比較的低い温度で行うことが望ましい。本研究では核分裂収量の多いバリウム（再処理当初4重量%，10^3 年後では8%）の硝酸塩，炭酸塩，水酸化物，ギ酸塩，酢酸塩，シュウ酸塩と二酸化チタン（含水物，アナターゼ，ルチル）との化学反応性を，熱重量分析法 TG，X線回折法を用いて調べた。

〔方法〕　バリウム塩と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て TG 用試料とした。この試料を毎分100mlの空気または二酸化炭素気流中にて，室温から1000°Cまで毎分5°Cの速度で加熱した。熱天秤には微量電気天秤（Cahn 2000）を用いた。生成物の同定にはX線回折法を用いた。

〔結果〕　図1に含水二酸化チタン $TiO_2 \cdot H_2O$ とバリウムの硝酸塩，炭酸塩，水酸化物との反応の TG 曲線を示す。結晶水あるいは結合水の放出による重量変化は400°C付近までにほぼ終了し，次いで各バリウム塩のチタン酸塩の生成に伴う分解が起る。反応性の尺度として TG における反応開始温度を用いると，反応性は硝酸塩＞水酸化物＞炭酸塩の順に下ることがわかる。バリウムの有機酸塩と二酸化チタンとの反応では，加熱によってまず結晶水が失なわれ，200～300°Cにて分解が始まるが，この分解ではチタン酸塩は生成しないで炭酸バリウムに変る。従って炭酸バリウムと二酸化チタンの反応に帰着することになる。図2はアナターゼ型二酸化チタンとバリウム塩の反応の TG 曲線である。二酸化チタン（含水）の脱水がないので，図1に比べると反応開始温度が捉え易い。反応性は含水物の場合と同様に　硝酸塩＞水酸化物＞炭酸塩　の順になる。ルチル型二酸化チタンとバリウム塩との反応でも反応性の順序は変らない。走査電子顕微鏡による観察では，含水二酸化チタンの1次粒子は0.1μm以下であるが，2次粒子，3次粒子を作るためにアナターゼ，ルチルよりも見掛けの粒子が大きくなる。二酸化チタンについて反応性を比較すると　アナターゼ＞ルチル＞含水物　の順になる。

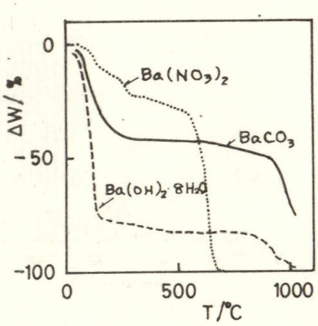


図1 含水二酸化チタンとバリウム塩の反応

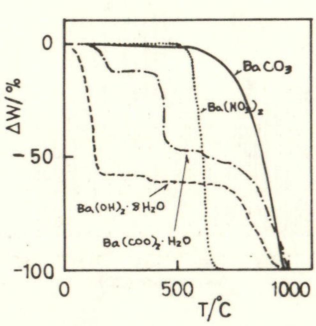


図2 アナターゼとバリウム塩の反応

H. Tagawa, J. Ohashi

BG 216

Mg－S－I 熱化学サイクルによる水素製造
―H_2SO_4－HI混合水溶液によるMgOの溶解―

化学技術研究所

熊谷俊弥　岡本千絵　水田進

1．目的　Mg－S－I系熱化学法水素製造サイクルは以下の様に表わされる。[1)]

$$\begin{cases} I_2(c) + SO_2(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) & 70°C \quad (1-1) \\ 2MgO(c) + H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \longrightarrow MgSO_4(aq) + MgI_2(aq) & 70°C \quad (1-2) \\ MgSO_4(aq) + MgI_2(aq) \longrightarrow MgSO_4(c) + MgO(c) + 2HI(g) + nH_2O(g) & 400°C \quad (2) \\ MgSO_4(c) \longrightarrow MgO(c) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) & 1100°C \quad (3) \\ 2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g) & 300\sim700°C \quad (4) \end{cases}$$

今回は反応（1－2）について詳細な検討を行った。この反応のΔH°_{298}，ΔS°_{298}，ΔG°_{298}はそれぞれ $-281.9\,kJmol^{-1}$，$-79.3\,JK^{-1}mol^{-1}$，$-258.1\,kJmol^{-1}$であり，速やかに進行することは既に報告した[1)]が，反応速度を正確に測定するために，MgO単結晶を用い，種々の条件下に於ける溶解速度を求めた。次いで粒径の異なる粉末について溶解時間を測定し，前者との整合性を調べた。

2，方法　電融MgO単結晶（10×10×10mm）をガラス棒に接着し，丸底フラスコに入れたH_2SO_4－HI混合水溶液中で回転しながら溶解反応を行わせた。この際混合酸からの水の蒸発，HIの空気による酸化を防ぐよう注意した。溶解反応後のMgO単結晶の重量減少は，EDTA滴定で求めた液中のMgの増加量とよく一致したため，以後MgO単結晶の重量減少によって溶解速度を求めた。試料の回転数（0～800rpm），温度（40～80°C），酸濃度（H_2SO_4：HI＝1：2，0.06～8mol H^+/Kg H_2O），反応進行度（0～98％），（HI/H_2SO_4）比を変化させて実験を行った。粉末を用いた実験では，試験管中で混合酸を攪拌しながらMgO粉末と反応を行わせ，溶解時間を求めた。

3．結果　(1) 単結晶に関する結果　(i) 混酸（H_2SO_4：HI＝1：2，4mol H^+/Kg）への初期溶解速度に及ぼす回転数と温度の影響：溶解速度（70°C）は回転の有無による影響をそれほど受けず，100rpm以上でほぼ一定値となる。以後の実験は800rpmで行なった。又温度の効果（40～80°C）をArrhenius plotし，$\Delta E = 64.9\,kJmol^{-1}$を得た。これは表面溶解反応律速過程であると考えられる。(ii)（HI/H_2SO_4）比の影響：H^+濃度を一定（4mol/KgH_2O）としてHI/H_2SO_4の混合比を変えた場合，$2[SO_4^{2-}]/(2[SO_4^{2-}]+[I^-]) > 0.2$の時，溶解速度はほとんど一定値となり，100％$H_2SO_4$(aq)に対する溶解速度にほぼ等しかった。一方100％HI(aq)の場合はこの値の60％に減少する。これからH_2SO_4による溶解が律速であることがわかる。(iii)酸濃度の影響：酸濃度が高い時には溶解速度は$[H^+]$に関してほぼ一次関数となる。(iv)反応進行度の影響：4mol H^+/Kgの混酸にMgOを加えて反応進行度の異った溶液を調製した。溶解速度は初め(iii)の$[H^+]$依存性と同様に反応の進行度（$[Mg^{2+}]$の増加）に対して直線的減少を示すが次第に直線性よりはずれて下降する。(2) 粉末を用いた実験：形状因子を考慮することにより，溶解時間は(1)の結果からよく説明された。

文献　1) Chem. Lett., 1982, 81．Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1939 (1982).

Toshiya KUMAGAI．Chie OKAMOTO．Susumu MIZUTA

BG 217

チタン酸ポリマーの水中光照射と水素の生成

工業技術院 化学技術研究所
○上田 壽　関根志雄　米村道子

1．目的　水の光分解の触媒として結晶性半導体の界面が使用されているが、結晶性であったり、あるいは半導体であったりしなくても、水の光分解作用を有する触媒物質があるのではないかという前提に立ってこの研究を行った。その理由は、チタン－酸素を主鎖の成分とする高分子化合物であれば、そこに何らかの分子軌道が形成されているであろうし、従ってその分子軌道の最低空軌道のエネルギー準位が水分子の還元電位より負であり、最高被占軌道のエネルギー準位が水分子の酸化電位よりも正であれば、最高被占軌道→最低空軌道の励起を行えば水の分解ができ得る筈であるという期待があるからである。

2、方法　外径20mm長さ150mmの石英管に2本の側管（外径8mm）をつけて光照射セルとし、この中に水25mlと0.3gの触媒物質を入れて下方より東芝のH400P型の紫外線ランプで照射する。ランプ上面とセルの下端との距離は22mmである。触媒の製法は、東京化成のテトラ－n－ブチルオルトチタネートを容積比50倍のベンゼンにとかし、ベンゼンを蒸発してゆくと、それに伴って重合が起り、ベンゼンが蒸発し尽すまでに完全に固体状に変化する。収率は約37%（重量比）である。反応生成物は2台のガスクロマトグラフを使用して分析した。照射光の強度は主として370nm以下である。

3．結果　光照射セルに加えるチタン酸ブチルポリマーの量は0.3gであるが、この量はもっと減らしても水素生成量にあまり差がない。18mgでもほぼ同じ結果が得られる。チタン酸ブチルのポリマーを作る場合に、ベンゼン溶媒の中にいろいろな物質を溶解させてこれらの物質をとり込んだポリマーを作ることができる。それらの物質による水素生成量の変化を、無添加の場合と比較したのが第1表である。第1表より言えることは、電子供与的な添加物が水素生成量の増大に寄与し、電子受容的な添加物が水素生成を抑制しているということである。チタン酸ブチルのポリマーを先に作っておき後からペリレンやDPPHを吸着させたものでは水素生成量はふえないで逆に減少を示している。

第1表・チタン酸ポリマーに対する添加物と水素の生成量

添加物質名	添加量		水素生成量
無添加	0 +	0.8ml TB + 50ml B	1.0
ペリレン	10mg +	〃	5.6
4オ-β-ナフトール	20mg +	〃	5.5
$DPPH_2$	17mg +	〃	5.0
β-ナフトール	14mg +	〃	3.8
DPPH	17mg +	〃	3.6
4アンスレン	10mg +	〃	3.6
ローズベンガル	100mg +	〃	1.4
ロイコクリスタルバイオレット	100mg +	〃	0.9
亜鉛フタロシアニン	50mg +	〃	0.8
ブルスキーズブルー	118mg +	〃	0.6
テトラシアノエチレン	64mg +	〃	0.0
TCNQ	100mg +	〃	0.03
ペリレン + TCNQ	30mg 20mg +	〃	0.2

H. Ueda, T. Sekine, M. Yonemura

電気化学— 基礎

AG202～AG216

BG202～BG209

A・B 会　場

AG 202

白金電極上におけるエチレングリコール酸化反応に対するad-atomの効果

山梨大工　本尾　哲，°柴田正実

〔目　的〕我々はCO，HCOOH，HCHO，CH_3OH等の酸化反応に対するad-atom の効果を調べてきた。ギ酸酸化では幾何学的サイト制御による被毒種生成を抑制する効果のあるBi ad-atomの賦活が大である。CO，HCHO，CH_3OH 酸化においては酸素種の付加過程を経て反応が進行するので，酸素を吸着するad-atom が有効である。COではGe，Sn，As，Sb，Ru，HCHOではGe，Sn，Sb等， CH_3OHではSn，Ru ad-atom の賦活効果が大である。ここに示したように CO，HCHO，CH_3OHと分子が複雑になるにつれ，賦活効果の大なるad-atom の数が減少する。今回はさらに複雑な分子であるエチレングリコール〔EGと略す〕（$(CH_2OH)_2$ に対するad-atom の効果を調べる。また，酸素を吸着しないad-atom の効果についても調べる。

〔方　法〕1M EG を含む高純度硫酸水溶液（40℃）中において白金電極及び各種ad-atom を任意被覆率に析出させた白金電極の活性を測定した。電位ステップ法により，電位設定後30秒の酸化電流値を活性値とした。

〔結　果〕Sn ad-atomを種々の被覆率で析出させた白金電極の分極曲線を図１に示す。Sn ad-atomにより活性は増大し，0.1mA における分極は100mV に低下する。電位450mV における電流値を被覆率に対して盛ると図２となる。被覆率の増加とともに活性は直線的に減少する。活性増加は約６倍である。賦活効果が大であるのはSn ad-atomのみであった。Ag，Ru，Tl，Hg，As，Sb，Bi，Se ad-atomの効果を図３に示す。縦軸は 550mVにおける白金電極の活性値に対する各々のad-electrodeの活性値の比であり，横軸は表面白金原子数に対する ad-atom原子数の比である。CO，CH_3OH 酸化において賦活効果が大であったRu ad-atomによる活性の増大は見られない。活性値は，はじめ$N_M／N^{Pt}$の増加とともに減少するが0.15以上でわずかに増加し， 0.5で極大値をとる。この極大は酸素供与効果による賦活であるがEG酸化に対するRu ad-atomのこの効果は非常に小さいことを示している。Sb ad-atomについてもその傾向が見られる。Seを除き，Ag，Ru，Tl，Hg，As，Sb，Bi ad-atomについては ad-atom析出によりほぼ直線的に活性が減少する。補外すると白金表面原子に対するad-atomの比が約0.2 で活性は零となる。白金原子５ケに対し，ad-atom １ケ析出するとどのad-atom についても白金電極は失活することを示す。このような傾向は，以前報告したギ酸酸化に対するパラジウム電極及び，酸素還元に対する白金電極上において観察されたad-atom の効果と同様である。

図 1

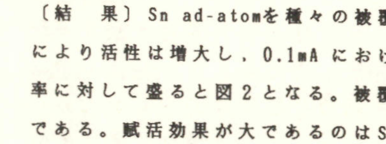
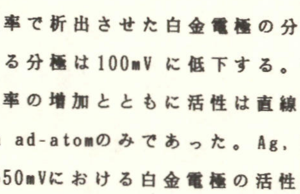
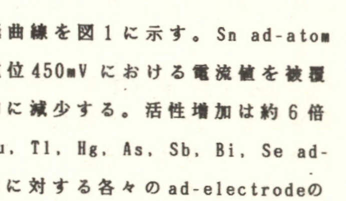


図 2





S. Motoo, M. Shibata

AG 203

高温リン酸中でのメタノール電解酸化

山梨大工　本尾　哲，°源島康広，渡辺政広

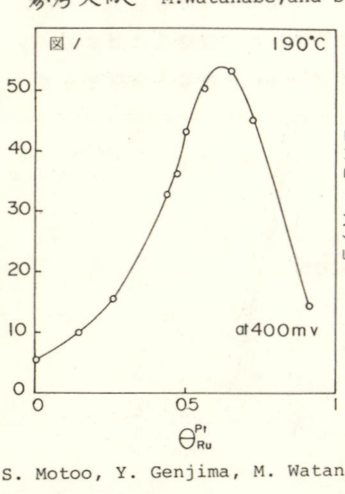
[目的]　メタノールの酸化反応については燃料電池に関連して、種々の研究がされてきた。しかし高温領域における報告は、ほとんど見られない。本研究では、高温リン酸電解質中におけるメタノールの反応性、ad-atomの効果、電極上での挙動について検討し室温付近での硫酸溶液中における結果と比較する。

[方法]　ガラスに熔封した3mmφの白金電極を用いた。リン酸は120℃で前電解により精製して用いた。所定のメタノールを添加後電位をステップさせ、1分後の電流値を測定し活性値とした。メタノールによる電極被覆率は、パルス法により求めた。又、ad-atomの被覆率はad-atom析出前後の水素酸化電気量$_sQ_H$, Q_Hを用い、$\theta_H^{Pt}=1-Q_H/{}_sQ_H$により求めた。

[結果]　高温領域において一定電位における活性は、メタノール濃度の増大に伴い、増大し、約1M/ℓ濃度で限界値を示した。図1のごとく低温リン酸中での反応速度は極めて小さいが、温度上昇に伴い活性は増大する。190℃において1N H_2SO_4, 40℃における分極特性にほぼ等しくなることがわかった。Ruを析出させた電極では、Pt電極より低電位で酸化が起こる。400mVでの電流密度は図2のごとく、$\theta_{Ru}^{Pt}=0.6$で最大値を示し約10倍となった。ad-atomの賦活効果、極大活性組成に関して、硫酸中におけるものと顕著な差異は認められなかった。他方、Pt電極に吸着するメタノール種の被覆率(θ_{Ru}^{Pt})はほぼ1で、硫酸中で測定された0.75よりも著しく大きいことがわかった。リン酸中で、Pt電極に解離吸着した吸着種の酸化に必要な白金1サイト当りの電子数(e/s)は、1.5であった。硫酸中において一般的に提案されている吸着種の共存を仮定すると、それらは図3に示す割合で電極表面を被覆していると考えられる。いずれにしても、これらの吸着種は、次式で示される二元機能触媒機構(1)により速やかに酸化され、活性増大が得られるものと考えられる。

R-Pt(subs) +OH-Ru-Pt(subs) ⟶ Pt(subs) + Ru-Pt(subs) + CO_2 + H_2O

参考文献　M.Watanabe,and S.Motoo,J.Electroanal.Chem.,60(1975)267-273



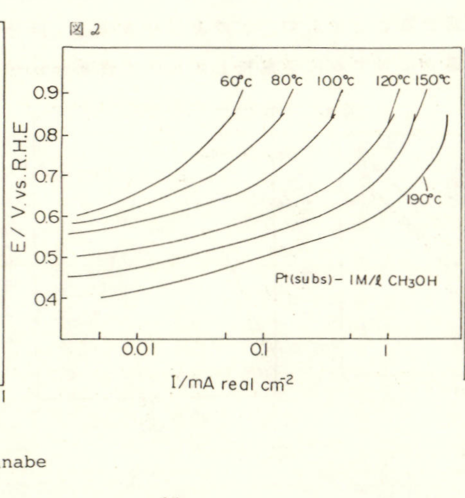


図3

	吸着種	e/S	θ_{org}^{Pt}
A	Pt---C(=O)H	3	0.1
	Pt Pt---C-O-H Pt	1	0.9
B	Pt---C=O	2	0.33
	Pt Pt---C-O-H Pt	1	0.67

S. Motoo, Y. Genjima, M. Watanabe

AG 204

メタノール酸化に必要な活性サイト集団

山梨大工　本尾　哲，°渡辺政広

〔目　的〕メタノールの酸化触媒としては，現在のところ白金及びその合金が最も活性が高い。白金を電極触媒として用いるためには，表面積の大きな炭素材の表面などに高分散することが望ましい。本研究は活性な触媒クラスターの微少限界を明らかにすることを目的とする。

〔実験方法〕第一次近似のクラスターモデルとして，メタノール吸着，酸化に不活性な種々の ad-atomを白金表面につけ，白金のサイト集団の大きさを変えた。この時のメタノール種の電極被覆率（θ_{org}），およびその酸化電流を測定した。 ad-atom被覆率（$\theta_{ad\text{-}atom}$）およびθ_{org}は，これらの吸着種の吸着に対応して，白金サイトへの水素吸着量が減少する事実をもとに決定した。次に担体モデルとして金電極を用い,その表面に白金を逐次析出させて行き，その電極表面でのθ_{org}および酸化電流を測定した。これらの測定は，精製した0.5M硫酸水溶液に，0.1～1M／1 のメタノールを溶解して行った。

〔結　果〕図１に，θ_{org}と$\theta_{ad\text{-}atom}$の関係を示した。θ_{org}はad-atom の占有白金サイト数（S_M）にはかかわりなく，$\theta_{ad\text{-}atom}$の増加に比例して減少し，$\theta_{ad\text{-}atom}\approx0.7$ で零となる。白金クラスターの低指数面について考えるとき，S_M ＝１のAgの場合， 0.5（100）～0.68（111）$>\theta_{Ag}$ で白金原子は孤立する。$S_M>1$ の原子もこれにほぼ準ずる。従って，吸着にはクラスターサイズとして，二原子以上の大きさが必要なことが分かった。図２に $\theta_{ad\text{-}atom}$ と活性の関係を示した。θ_M= 0.4 ～0.5 でほとんど失活することがわかる。S_M ＝２の水銀の場合$\theta_{Hg}>0.5$の領域ではじめて２コ原子以下の白金クラスターが生ずる。しかしこの領域では活性が全くないことから，白金だけからなる活性なサイト集団としては，少なくとも３コ以上のサイズが必要であることがわかる。このクラスター表面に酸素吸着能のある原子が隣接すると同図の曲線４の如く著しい活性増大がもたらされる。図３に，金担体上に分散させた白金の活性を示した。白金原子３コ以上が隣接する$\theta_{Pt}>0.7$ 組成で活性増加率が増し，θ_{Pt}= 1の活性はバルク白金の活性と一致することが分かった。以上の結果より３原子以上であれば，白金クラスターサイズは小さい程良いと結論される。

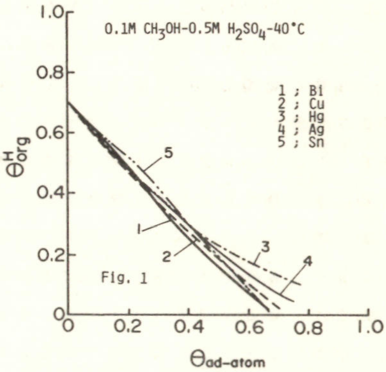


Fig. 1

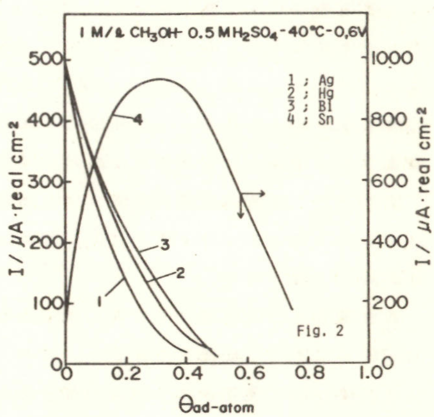


Fig. 2

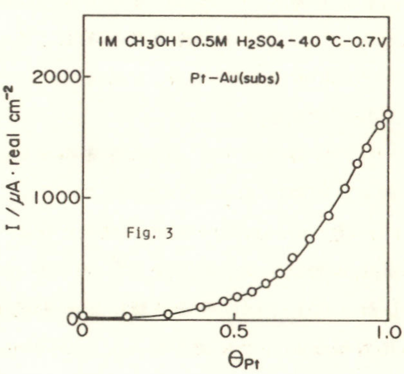


Fig. 3

S. Motoo, M. Watanabe

AG 205

白金単結晶(111) (110) (100)面における CO の電気化学的挙動

山梨大工　本尾　哲，°古屋長一

〔目　的〕電極表面構造と電極触媒作用との関係を明らかにするために，白金単結晶面を用いて種々の反応物に対する電極挙動を研究している。ここでは主にCOの吸着挙動について調べた。

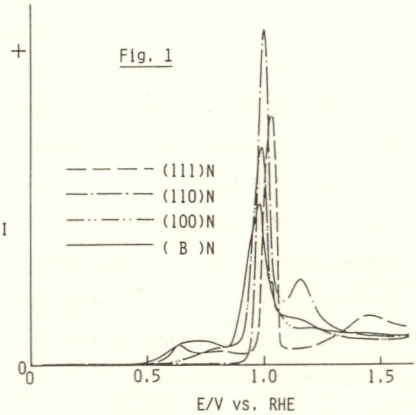
〔実験方法〕Pt(111)，(110)，(100)面および球状単結晶表面のN面（炎で1200℃，5sec加熱後水冷，原子的平坦面），R面（N面を1.6V，60sec酸化処理後50mVで還元，原子的に荒れた面）を電極とした。純COおよび 0.276% COを含むN_2をバブルした0.5M H_2SO_4中に電極を50mVで保持し，COを吸着させた後50～1600mVの三角波スイープ（5V／s)を行い，水素波とCOの酸化波を測定し，これらの波形より吸着状態を検討した。CO被覆率の制御は低CO濃度の場合のみ吸着時間の増減で可能である。

〔結　果〕Fig.1に純COをバブルした電解液中での I-E curveを示す。電極表面は完全にCOに覆われ，水素波はなくなりCO酸化波と酸素吸着波のみとなる。吸着COの酸化波は面によって非常に違うことが明らかである。表1に飽和吸着したCOの主酸化波のピーク電位を示す。 0.276% CO下ではピーク電位の差は少ないが，純CO下では大きく，その差は0.2V以上となっている。さらに (111)N，(100)N 面では 700mV付近にもCO酸化波があらわれる。これらは，それぞれの面のCO酸化触媒能を示す指針となるが詳細は次回に発表する。

純CO下で，白金表面原子1個当りに吸着しているCO数を算出すると (111)N，(110)N，(100)N 面はほぼ 1.0個でありR面は約 0.9個である。

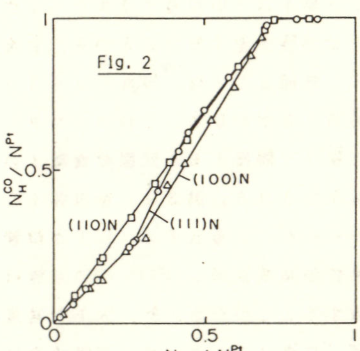
表面構造とCOの吸着サイト数との関係を求めるために，0.276 % CO下でCO被覆率を制御し，その I-E curveから吸着したCO数とCOに吸着された表面Pt原子数の関係を求めたものがFig.2である。これらの傾きからCOの吸着サイト数S_{CO}が求まる。 (111)N はCO被覆率の増加と共にS_{CO} = 1.0，2.0，1.5，(100)N は1.0，1.63 と変化し，一方 (110)N はS_{CO} = 1.37と一定である。

(111)N 面において，COは被覆率によって1サイト吸着と2サイト吸着にはっきり分かれている。これは気相に於けるLinear型とBridge型の吸着に相当すると考えられる。さらにR面はN面よりS　が大きくなり，かつN面と異なる変化を示した。以上，COの吸着挙動は表面構造依存性が大きく触媒作用を考える上で重要であることが分かった。



	CO分圧 0.00276atm	CO 1atm
(111)N	950mV	1022mV
R	950	1038
(110)N	900	990
R	910	1050
(100)N	930	980
R	963	1050
(B)N	960	970
R	990	1023,1050, 1110

表1 CO酸化波の主ピーク電位



S. Motoo, N. Furuya

AG 206

白金電極上でのメタノールの吸着及び酸化反応の in-situ 赤外反射法による研究

北海道大学 触媒研究所　国松敬二

1. 目的　白金電極上でのメタノール解離吸着種がCOであることは、その赤外反射吸収スペクトルの観測に基づき既に報告した。本報告では、Linear型吸着COのスペクトルの電位依存性を、水素領域から炭酸ガス発生領域にわたり詳細に調べ、COの吸着状態及びメタノール酸化反応の機構との関連について検討することを目的とした。2. 方法　実験方法は、in-situ赤外反射法とポテンシャルスイープ法との組み合わせにより、一定波長での反射吸収強度の電位依存性を観測し、これを多数の波長について行ない、得られた結果により各電位でのスペクトルを決定するという新しい方法によった。用いた溶液は、$5M-CH_3OH+1M-HClO_4$ である。

3. 結果　図1に、得られたスペクトルの電位による変化を示す。これは、電位を0.3V−1.315V(NHE)の範囲で、5.1V・sec^{-1}の速さでスイープして得られた種々の波長での反射吸収強度〜電位曲線をもちいて決めたものである。反射吸収強度の測定は、通常256スイープの平均値をとり、各スイープの開始前に電極は0.3V(NHE)に2秒間保たれた。図1の最も大きな特徴は、水素領域から二重層領域にかけてのスペクトルの高波数側への移動と半値巾の減少、及び、高電位領域での新しい吸収バンドの出現(2065 cm^{-1})である。一方、図2には、図1のスペクトルの全積分強度の電位依存性、ポテンシャルスイープ下での電流〜電位曲線、及び、2342 cm^{-1}における反射吸収強度の電位変化により観測した炭酸ガスによる吸収強度の電位依存性が示されている。これらの結果を総合すると、1. 白金表面には、全電位領域にわたって相当量の吸着COが存在し、その量はほぼ一定である。2. 炭酸ガスの発生は約0.85Vから観測され、それ以下で流れる電流はCO_2発生には使われない。3. 2065 cm^{-1}に現れるバンドは表面酸化層上の吸着COに対応したものと考えられ、炭酸ガスの発生はこの吸着CO種を経て進むと推論される。4. 0.5〜0.85Vの間で流れる電流の性質は明らかではない。

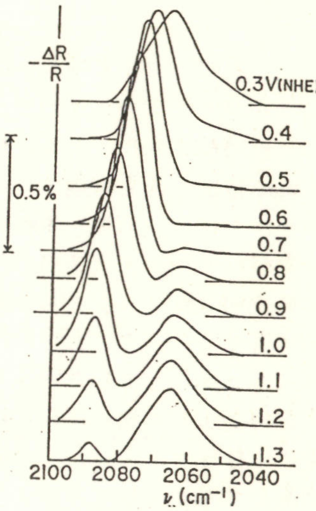


図1．一定波長での電位掃査法により決定された吸着COのスペクトルの電位による変化。

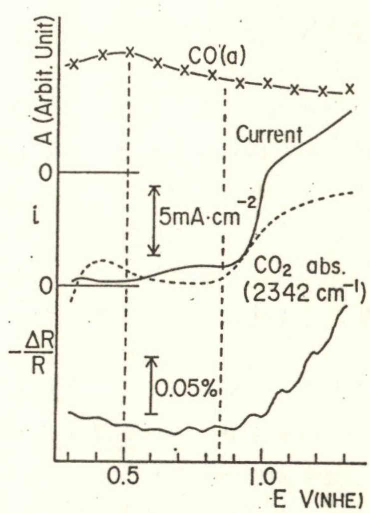


図2．吸着COのスペクトルの積分強度、電流〜電位曲線（点線は1M過塩素酸中）及びCO_2による赤外線吸収の電位依存性。

K. Kunimatsu

AG 207

パラジウム電極上でのメタノールの吸着及び酸化反応の in-situ 赤外反射法による研究

北海道大学触媒研究所　国松敬二

1. 目的　白金電極上でのメタノールの吸着及び酸化反応はin-situな赤外反射法により詳細に調べられ、メタノールの解離生成物であるCO種のうち、Linear型COの吸着の電位依存性、高電位領域における酸化反応との関係等が明らかにされた。(前報)　本報告では、同様な方法をパラジウム電極/メタノール系に適用し、解離吸着種の同定、吸着種の赤外反射吸収スペクトルの電位依存性、及び酸化反応との関係等をしらべることを目的とした。2. 方法　前報と同様に、in-situな赤外反射法と電位変調法及び一定波長での電位掃査法との組み合わせにより、吸着種のスペクトルの電位依存性をしらべた。溶液は1モルの過塩素酸を支持電解質とする5モルのメタノール溶液である。なお、パラジウム円板電極(8mmφ)はソーダガラス中に封じ込み、電極面は0.05μのアルミナまで研磨した。3. 結果　図1に電位変調法により観測された吸着種のスペクトルの変調電位に対する依存性を示す。スペクトルの観測される波数領域は気相におけるPd/CO系と良く対応し、このことより、メタノールはパラジウム電極上でも解離吸着し、bridge型の吸着COが生成される、と結論される。スペクトルに+,−両成分が現われるのは、白金電極上のLinear型吸着COと同様に、吸着COの吸収バンドが、より正な電位側で高波数側にシフトしたことによる、と考えられ、そのようなシフトを示さない白金電極上でのbridge型吸着COとは異なった振舞いを示す。次に、電位掃査法により決めた各電位でのスペクトルの測定結果を図2に示す。電位は0.1Vと0.85V(NHE)の間を7.5 $V \cdot sec^{-1}$ で掃査した。図から明らかなように、水素領域から二重層領域への移行について、スペクトルは高波数側の新しいバンドに変化してゆく。このような変化はPt/CO系でも観測され、吸着COと吸着水素との間には何等かの相互作用があると結論される。しかし、バンドのシフトは極く小さいので水素領域に見られるこのような相互作用は、COHあるいはHCOタイプの吸着種の生成によるものとは考えられない。

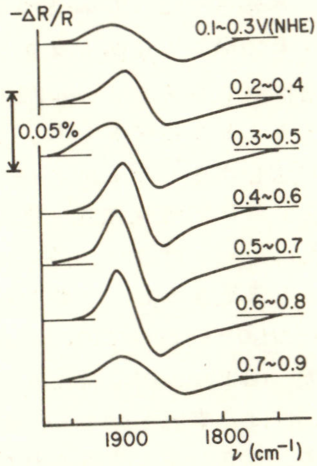


図1.　電位変調法により観測したスペクトルの電位依存性。

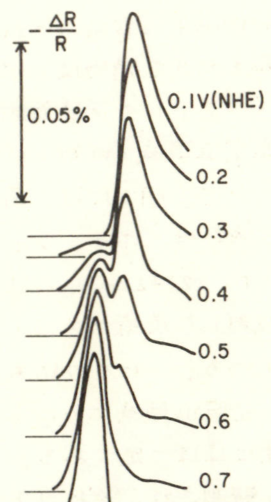


図2.　電位掃査法により観測したbridge型吸着COの赤外反射吸収スペクトルの電位依存性。

K. Kunimatsu

AG 208

メタノールから白金電極上に生ずる吸着種について

徳島大学工学部　○松井弘、寺沢敏夫、久野武夫

目的　最近のスペクトルデータによるとメタノールから白金電極上に生ずる吸着物の化学種は CO_{ad} であると考えられているが、その考えは従来の電気化学的測定結果と一致していない。この不一致を正すために、クーロメトリックデータ、吸着物の酸化に対する充電曲線を求め、その化学種を再検討した。

方法　この化学種が何であるかは、陽極酸化によってメタノールから吸着物一分子が生成されるのに要する電子数と、その吸着物一分子を二酸化炭素に酸化するのに要する電子数の比（R）に基づいて決定した。測定電流のすべてが吸着物生成に消費されていなかったので、吸着物生成の速度式に従う電流から部分生成電気量（ΔQ_F）を求め、吸着物酸化の部分電気量（ΔQ_{ox}）との比（$\Delta Q_F/\Delta Q_{ox}$）でRを評価した。ΔQ_{ox} は、約62 V/secの電位走査で吸着物を酸化することによって求めた。特にことわりのないかぎり、0°C の 0.5 M 硫酸溶液を基礎液として用いた。

結果　0.01～0.3 M のメタノール濃度の範囲で得られたRと電位の関係をFig. 1 に示す。この範囲内では、電位が約0.3～0.4 V の時にRが約2.0となった。このRの値に基づくと、化学種は、スペクトルデータから得られた場合と同じであり、CO_{ad} であると考えられる。CO_{ad} が吸着することによって閉塞されたサイトに対する吸着水素量（ΔQ_H）に対して Q_{ox} をプロットし、ひとつの吸着サイト当たりの CO_{ad} の酸化電子数（N_e）を求めると、$\Delta Q_H/Q_{SH} > 0.57$ で $N_e = 2.0$、$\Delta Q_H/Q_{SH} < 0.57$ で $N_e = 0.93$ であった。この結果によると CO_{ad} の吸着様式には、一見、一点吸着と二点吸着の双方があるように思われる。しかし、Stonehartらが一酸化炭素の吸着に対して提案した、水和した一酸化炭素［$CO\cdot H_2O$］が $\Delta Q_H/Q_{SH} < 0.57$ で吸着し、COと H_2O がそれぞれ一サイトを占めるとすれば、CO_{ad} はすべて一点吸着されていることになり、N_e に関する結果はスペクトルデータの結果と一致する。

微小電流で吸着物を定電流酸化した時の充電曲線の形は、吸着物を酸化する基礎液の水素イオン濃度と温度の影響を受ける。アルカリ性基礎液の場合にはすべての温度で電位停滞が二つ現われるが、酸性溶液の場合には硫酸濃度が 0.5 M より大きく、温度が 0°C 以下の時に二つの電位停滞が現われる。以下、低電位側の電位停滞をⅠ、高電位側の場合をⅡと呼ぶ。Ⅱの最大時間が飽和吸着水素を酸化する時間の約半分であることを考慮に入れると、Ⅱは［$CO\cdot H_2O$］$_{ad}$ の酸化に、Ⅰは［CO］$_{ad}$ の酸化に対応すると解釈される。

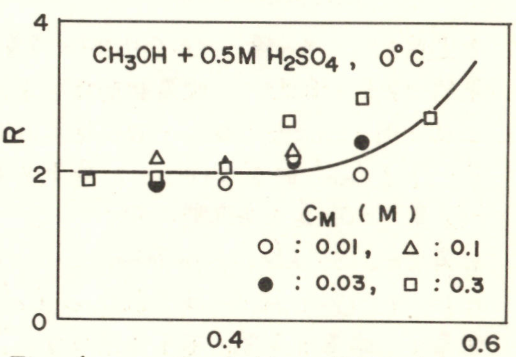


Fig. 1　E (V vs RHE)

AG 209

水銀電極上への3-クロル-1-プロパノールの吸着

立教大学理学部　小林令子，池沢泰成，戸田源治郎

［目的］水溶液中の，直鎖アルコールの水銀電極上への吸着は，水酸基を溶液側に　アルキル基を水銀側に向けている　と言われている。ここでは，吸着物質として 3-chloro-1-propanol を選び　塩素原子をもっていることにより，吸着姿勢，及び，吸着分子間の相互作用に，どのような効果が現われるかを調べた。

［方法］1N Na_2SO_4 を支持電解質溶液とし，これに $Cl-C_3H_6OH$ を添加して，種々の濃度（C）について，電位走査法により微分容量を測定した。一定速度で電極電位を走査した時に流れる電流を測定し，ADコンバーターを介して，マイクロコンピューターに収集した。得られた微分容量から，並列コンデンサーモデルにより，表面被覆率（θ）を求めた。又，電気毛管極大は，滴下水銀電極の，滴下時間の測定により求めた。

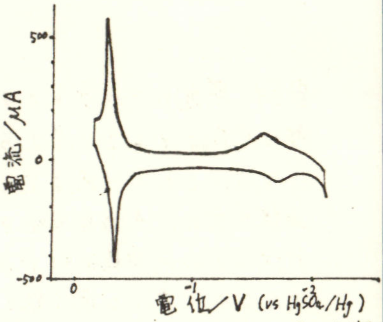


図1 0.2 mol l^{-1} $Cl-C_3H_6OH$ 電流 vs 電位曲線

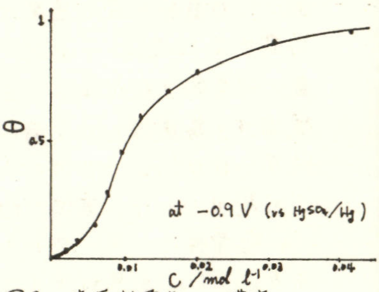


図2　表面被覆率 vs 濃度

［結果］図1に，電位走査法による，容量電流vs電位曲線を示す。この方法によるデータは，アミルアルコール溶液において，交流ブリッジ法によるデータと一致した。図2に一定電位におけるθvsC曲線を示す。吸着分子間に，attraction が働いているが，Frumkin の isotherm では，説明ができない。そこで，吸着分子による置換水分子数（n）を考慮する modified Flory-Huggins 式

$$BC = \frac{\theta}{n(1-\theta)^n}\exp(-2a\theta)$$

B：吸着平衡定数
a：相互作用定数

を適用した。その際，$Cl-C_3H_6OH$ の吸着姿勢は，電極面に平行であると仮定して，吸着断面積を求め　n=3.8 として，上式に用いたところ，良い一致が見られ（図3），a=3.8 B=3.6 l/mol が求まった。又，電気毛管極大が，正電位にシフトすることから，負に荷電した -Cl 基，-OH 基を溶液側に向けて，C-C 結合軸が電極面に平行になるように吸着している，と考えた。5-chloro-1-pentanol については，吸着姿勢は，垂直であるとの報告がある。[1] それに対して，$Cl-C_3H_6OH$ は，butane diol の吸着姿勢と同様であるが，後者は Langmuir 型の吸着で，吸着分子間に相互作用はない。[2] $Cl-C_3H_6OH$ の相互作用定数が，異常に大きいことについては，現在，検討中である。

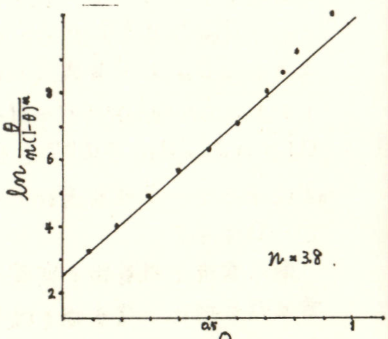


図3 modified Flory-Huggins isotherm

(1) K. Doblhofer et al, J. Phys. Chem., 75, 1698 (1971)　(2) E. Dutkiewicz et al, J. Electroanal. Chem., 16, 505 (1968)

R. Kobayashi　Y. Ikezawa　G. Toda

AG 210

Pd電極による電気化学的水素吸収反応の速度論に対する吸着 I^- と吸着 Ag の影響

立教大理　中村 茂，池沢泰成，戸田 源治郎

1．我々は，Pd電極上の α相領域下における水素イオン放電による交換電流密度（i_0）と，Pd内部の表面直下水素濃度（C_H^0）の両対数プロットの傾きに注目し，この傾きから電極表面上の吸着水素の挙動について検討してきた。[1] 今回一部分を吸着Agで被覆したPd電極（Pd_{Ag}電極）と一部分を I^- で被覆したPd電極（Pd_{I^-}電極）を用い，これらより，吸着銀原子，吸着ヨウ素イオンが吸着水素原子に及ぼす影響を i_0 と C_H^0 の傾きから検討した。

2．セルは，すでに報告した 3-Compartments-Cell（図1）を使用した。[2] これにより，下記に示した逐次的な電気化学的水素吸収反応のみ観測することができる。Pd_{I^-}電極及び Pd_{Ag}電極は，KI 水溶液，$AgClO_4$ 水溶液を試験極の反応面側のみ浸し，水洗して調製した。実験は，2.2 N $HClO_4$ 水溶液中，25°C で行った。

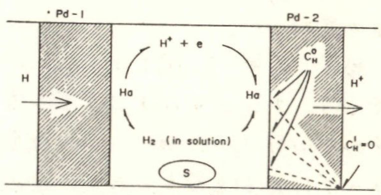


図1　試験室内の水素の動き

3．Pd電極への電気化学的水素吸収反応の機構は，次の通りである。

放電過程　$H^+ + e \rightarrow Ha$

溶解過程　$Ha \rightleftharpoons H_{diss}$

拡散過程　$H_{diss} \xrightarrow{\text{Pd金属内部へ拡散}}$

C_H^0 は，試験極の出口側水素濃度（C_H^1）=0 の条件より，水素透過が定常の時，Fick の第1法則（$i/F = DC_H^0/l$）によって，透過電流密度 i を用いて決定した。溶解過程は，Pd電極と同様に，Pd_{I^-}，Pd_{Ag}電極でも擬似平衡として，取り扱えることがわかった。i_0 は過電圧 transient から，放電過程の過電圧を分離して，Butler-Volmer 式より決定した。$\log i_0$ と $\log C_H^0$ の関係を図2に示した。Pd_{I^-}電極も Pd_{Ag}電極も Pd電極の場合と比較して，i_0 の値が小さくなっている。Pd_{I^-}電極はすでに報告したように[2] 吸着 I^- の被覆率が大きくなると θ_H が 0.01 以下の場合と同様に傾き 0.5 の直線になる。Pd_{Ag}電極では吸着Agの被覆率が大きくなると透過効率がさがり，解析できなかった。また Cyclic-Voltanograms より吸着量を測定すると，吸着銀原子は，吸着 I^- と比較して少量で，放電過程を阻害している。以上より，吸着Hと吸着Ag及び吸着 I^- との間の相互作用について検討した。

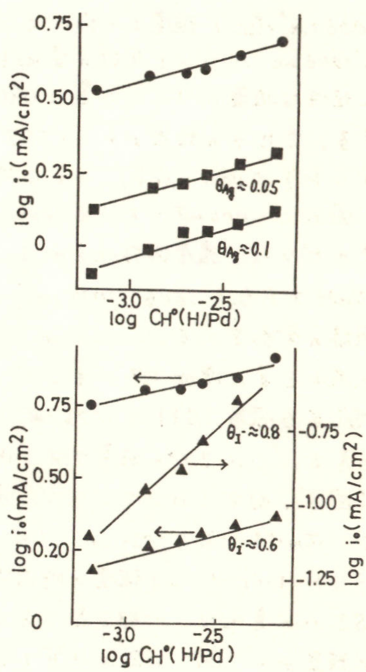


図2　$\log i_0$ と $\log C_H^0$ の関係

●：Pd電極　■：Pd_{Ag}電極

▲：Pd_{I^-}電極

1)　中村，池沢，戸田：日化44秋季年会予稿集（I）P.117（1981）．

2)　Y. Ikezawa et al., J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., 28, 3（1980）．

S. Nakamura　Y. Ikezawa　G. Toda

AG 211

銀電極に吸着したピリジンのSERSスペクトル
(1) ピリジン濃度依存性

立教大学理学部　池澤泰成　斎藤　宏
鈴木雅博　戸田源治郎

目的 ： 銀電極に吸着したSERSに活性なピリジンのピリジン濃度依存性を、電極電位 −600 および −400 mV(SCE) において調べ、吸着状態について検討した。

方法 ： 電位をかけた状態で溶液のピリジン濃度を変化させHe-Neレーザーを励起光として、ラマンスペクトルを測定した。支持電解質として、0.1N KCl を用いた。Oxidation-Reduction Cycle (ORC) は +200mV で3秒間酸化し、測定電位で還元した。

結果、考察 ： 図1に −600mV においてORCを行なった時(•)、およびその後ピリジン濃度を変化させた時(○)、それぞれの 1006 cm⁻¹ バンド強度を示す。前報[1]においてカーブ(a),(b)を報告したが、今回はピリジンを含まない溶液でORCを行ない30分後にピリジンを除々に加えた時の 1006 cm⁻¹ バンド強度カーブ(c)も測定した。[2] 1035 cm⁻¹ バンドも 1006 cm⁻¹ バンドと同様の変化を示した。この様にSERSに活性な吸着ピリジンの量はORC時のピリジン濃度に依存する。これらの結果から、SERSに活性な吸着サイトのモデルおよびORCの役割について検討した。

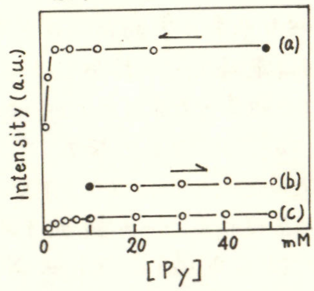


図1　1006cm⁻¹バンド強度のピリジン濃度依存性 (E=−600mV)

図2に −400mV における 1006, 1025, 1035 cm⁻¹ バンド強度のピリジン濃度依存性を示す。(ORC時のピリジン濃度は 50mM である。) 1006, 1035 cm⁻¹ バンドは、−600mV の場合と同様の挙動を示すが、1025 cm⁻¹ バンド強度はピリジン濃度の減少と共に増加する。そこで、1006, 1035 cm⁻¹ バンドに対応する吸着 (S1) と 1025 cm⁻¹ バンドに対応する吸着 (S2) を考え、この2つの吸着サイト間の可逆性について調べた(図3)。図2においてピリジン濃度が 0.87mM の時 D-5ピリジン 50mM を加え、1025 cm⁻¹ バンド(ピリジン) および 975 cm⁻¹ バンド(D-5ピリジン) 強度の時間依存性を調べた。S1 から S2 への変化は、一部分起こるが速度は小さかった。以上の結果から、S1、S2 の性質および電位の影響について −600mV に対して提案したモデルを用いて検討した。

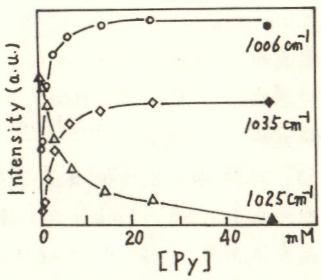


図2　SERスペクトルのピリジン濃度依存性 (E=−400mV)

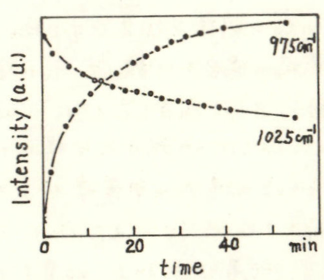


図3　SERスペクトルの時間依存性 (E=−400mV)

(1) 池沢，渡辺，斎藤，戸田，電化 '82 春季大会 A111 (仙台)
(2) C.K.Chen, T.F.Heinz, D.Ricard and Y.R.Shen, Chem. Phys. Letters., 83, 455 (1982)

Y. Ikezawa, H. Saito, M. Suzuki, G. Toda

AG 212　銀電極に吸着したピリジンのＳＥＲＳスペクトル
(2) 支持電解質の影響

立教大学理学部　斎藤 宏　池澤泰成
清水潤子　戸田源治郎

1. 目的　Van Duyne[1], Pettinger[2]らは支持電解質にハライドイオンを用いると他の ClO_4^-, SO_4^{2-}, NO_3^- などとくらべて、銀電極に吸着したピリジンのSERS強度が著しく増大し、両者の強度比は2桁も異なっていると述べている。その結果、SERS現象に対するハライドイオンの積極的な役割について考察している[2]。一方、SERSによるラマン強度はORC（oxidation-reduction cycle）による電極表面の生成状態に強く依存しており、しかも支持電解質の性質がORCの条件に大きな影響を与えている。このため今回は、いろいろな支持電解質について酸化、還元電位を変化させて銀電極に流れる電流を調べ、ORCの最適な条件を求めることを試みた。次に電極面への光の照射によるSERS強度の変化について調べた。

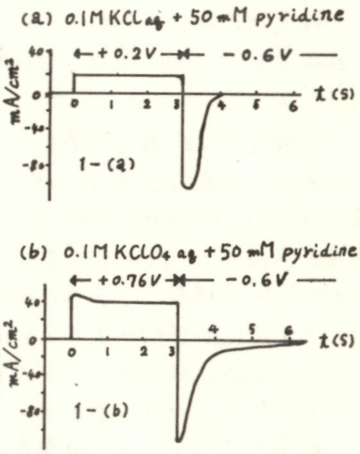
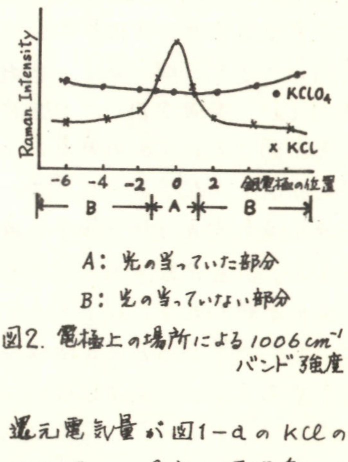


図1　ORCによる酸化還元電流

2. 方法　He-Neレーザー（50mW, 632.8nm）を励起光とし、ダブルモノクロメーター（f=750mm）および光計数装置によりラマンスペクトルを測定した。

3. 結果　50mM Pyを含む0.1M KCl水溶液中でのORCは、Van Duyneら[1]の示した最適条件とほぼ等しい酸化電位 +0.2V vs. SCE（3秒間）⇒還元電位（測定電位）−0.6Vで行った。この結果は図1-aに示し、このときの電気量は約50mC/cm²であった。一方、50mMPyを含む0.1M $KClO_4$水溶液を用いて同じ条件でORCを行ったところ、わずかしか電流が流れず、電気量にして1~2mC/cm²であった。このときのSERSスペクトルはKClの場合にくらべて非常に弱い。そこで、図1-bに示す条件（+0.76V（3秒間）⇒−0.6V）でORCを行ったところ、還元電気量が図1-aのKClの場合と等しい結果が得られた。このときのSERS強度は、KClを用いた場合と同程度であった。この結果、各支持電解質に適したORCの条件を満たすならばハライドイオン以外のイオンでも強いSERS強度が得られることが示された。次に、電極面の一部分にレーザー光を照射したままでORCを行うと、光の当っていた部分と他の部分とでピリジンのSERS強度が大きく異なる場合があることがわかった。この現象は、支持電解質によって図2に示すように大きな相異がある。この点について、光化学反応の点から考察を試みた。



A：光の当っていた部分
B：光の当っていない部分

図2. 電極上の場所による1006 cm⁻¹バンド強度

1) D.L.Jeanmaire, R.P.Van Duyne, J. Electroanal. Chem., 84, 1 (1977)
2) B.Pettinger, H.Wetzel, Chem. Phys. Letters, 78, 398 (1981)

H.Saito, Y.Ikezawa, J.Shimizu, G.Toda

AG 213

電極表面吸着種のラマン散乱(3)
Cd等による表面被覆の効果

(東京大学工学部) 渡辺 正・川並 修・本多健一

1. 銀電極/ピリジン系におけるSERS活性サイトの表面濃度に関する知見を得ることを目的として，Cd等のUnderpotential Deposition (UPD)がSERS強度に及ぼす効果を調べた。

2. 実験方法は前報[1]に準じた。Cdの表面被覆率の電位依存性は，鏡面研摩した銀電極で求めた。SERSは514.5 nm (約100 mW)を励起光として測定した。

3. 0.1 M KCl + 0.05 M ピリジン中で測定したSERS強度定常値($1008\ cm^{-1}$)の電位依存性を図1に示す。$[Cd^{2+}] = 0$ の場合，この電位域でSERS強度は電位に対して完全に可逆的であるのに対し，Cd^{2+}共存下では，UPDの開始に伴ってSERS強度が急激に減少し，こののち −0.2 V付近に戻してもほとんど回復しない。図1の結果を，Ag上のCd被覆率θに対するSERSの消光率(QE)に換算してプロットした一例を図2に示す。θの小さい領域は $QE \simeq 16\theta$ なる直線に乗り，このことから主なSERS活性サイトは全吸着種の高々6%にすぎないことが示唆される。これを更に検討するため，希薄なCd^{2+}溶液を用いてSERS強度の時間変化を追跡した(図3)。Cdの電着がCottrell式に従うとすれば $\theta \simeq 0.00137 t^{1/2}$ となる筈で，実際に初期においてはSERS消光率が $t^{1/2}$ に線型に依存する。直線部分を外挿すると，SERS = 0となるθとして図2の場合と同様約6%が得られる。以上をまとめると，(1)Ag表面の吸着ピリジンのうちSERS活性なサイトにあるものは6%以下であること，および(2) Cdの再溶出でSERSが回復しないことより，Cdの付着時にSERS活性サイトの不可逆的破壊が起こること，が結論できる。ただし現時点では活性サイトの実体と活性サイト破壊プロセスの具体的内容については不明である。TlのUPDを利用した同様な測定では，活性サイトの表面被覆率として約3%の値が得られた。なお今回の実験の範囲内では，CdはSERSを抑制する効果のみ示し，Loo[2]が報告したような「Cd上のSERS」は観測されなかった。

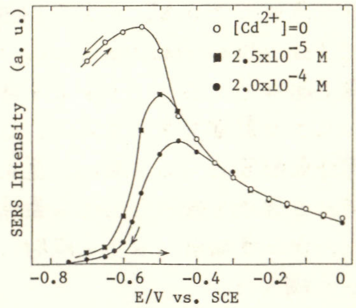


図1. SERS強度 vs. 電極電位

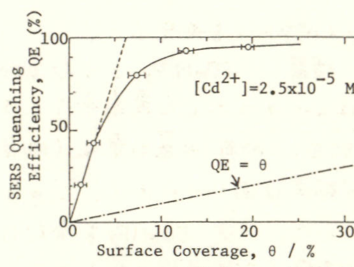


図2. SERS消光率 vs. 被覆率

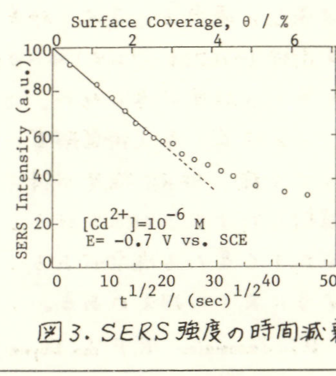


図3. SERS強度の時間減衰

1) 渡辺他，電化49回大会 A113，作並(1982).　2) B.H. Loo, J. Chem. Phys., 75, 5955 (1981).

AG 214

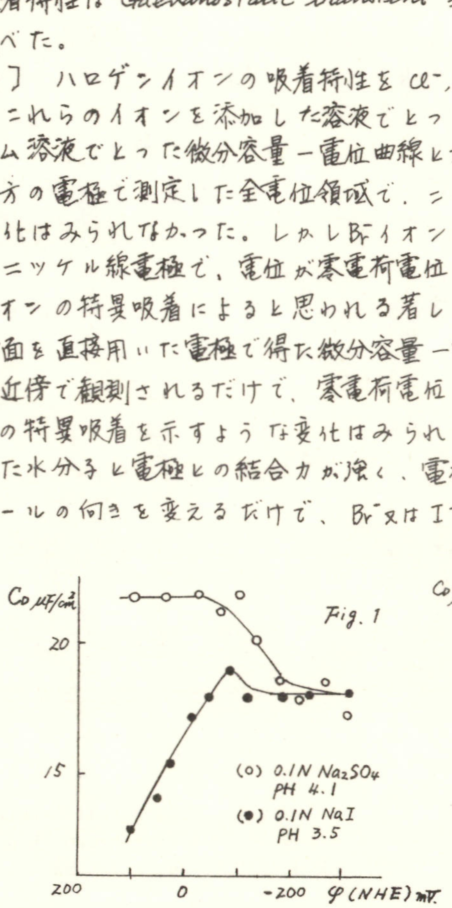
アニオンの特異吸着とニッケル電極の表面構造との関連性について

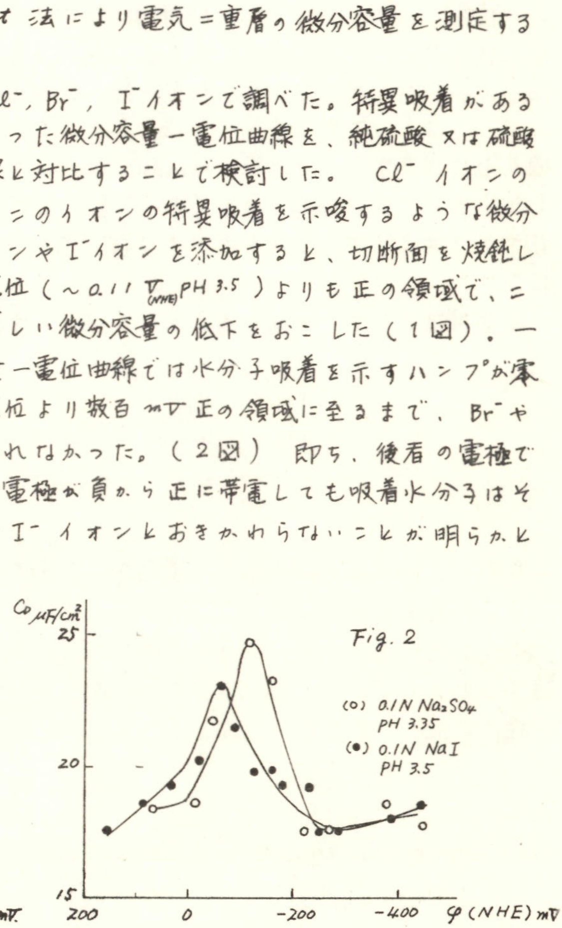
（北海道大学触媒研究所）大森唯義

〔目的〕機械的に切断した面を直接用いたニッケル、金、銀電極は、その切断面を十分焼鈍して用いた電極や化学処理したニッケル線電極に比べて、著しい水分子吸着を示すことを先の春季大会で報告した。この水分子吸着のちがいは電極表面の転位等が中心となって生じた結晶格子の歪みによるものと考えられる。今回は、水分子の吸着特性に、このようなちがいを示す二種類の電極が、ハロゲンアニオンの吸着に関しどのような挙動を示すかを調べた。

〔方法〕電極は 0.25 mmφ のニッケル線をアルコール、塩酸、蒸溜水で十分洗滌後、パイレックスガラスのキャピラリー管中に真空下（10^{-6} Torr.）で封入し、その封入管をクリスタルカッターで切断し、さらにその面を石英のすりガラスで研磨して作った。切断面を焼鈍するときは、ヘリウム気相中で 700°C で一時間行った。水分子及びハロゲンイオンの吸着特性は Galvanostatic transient 法により電気二重層の微分容量を測定する方法で調べた。

〔結果〕ハロゲンイオンの吸着特性を Cl^-, Br^-, I^- イオンで調べた。特異吸着があるか否かはこれらのイオンを添加した溶液でとった微分容量−電位曲線を、純硫酸又は硫酸ナトリウム溶液でとった微分容量−電位曲線と対比することで検討した。Cl^- イオンの添加は双方の電極で測定した全電位領域で、このイオンの特異吸着を示唆するような微分容量の変化はみられなかった。しかし Br^- イオンや I^- イオンを添加すると、切断面を焼鈍した電極やニッケル線電極で、電位が零電荷電位（〜0.11 $V_{(NHE)}$ PH 3.5）よりも正の領域で、これらのイオンの特異吸着によると思われる著しい微分容量の低下をおこした（1図）。一方、切断面を直接用いた電極で得た微分容量−電位曲線では水分子吸着を示すハンプが零電荷電位近傍で観測されるだけで、零電荷電位より数百 mV 正の領域に至るまで、Br^- や I^- イオンの特異吸着を示すような変化はみられなかった。（2図）即ち、後者の電極では吸着した水分子と電極との結合力が強く、電極が負から正に帯電しても吸着水分子はそのダイポールの向きを変えるだけで、Br^- 又は I^- イオンとおきかわらないことが明らかとなった。





AG 215

アンタントロンジアニオンと二価金属イオンのイオン対の電極表面への吸着について

長岡　勉，岡崎　敏　（京大・理）

1. 目的　　アンタントロンアニオンのイオン対は，DMF中で水銀電極上に特異吸着する数少ないカルボニル化合物の1つである。[1)] この研究の目的はイオン対吸着種の構造及び電極反応機構を明らかにすることにある。

2. 方法　　測定法としてサイクリックボルタンメトリ，タストポーラログラフィー，パルスポーラログラフィー，クロノポテンショメトリーなどを用いた。測定はPAR303型SMDEを用い，25℃から−30℃の温度範囲で行った。測定データはDEC社PDP-11/03システムにより収録した。数値計算はFACOM M200型計算機で処理し，オンラインでPDPシステムによりグラフィクス処理を行った。

3. 結果　　アンタントロン(ANT)はDMF中で2段階還元を受け，それぞれ比較的安定なモノアニオン，ジアニオンを生ずる。しかしながらバリウムのような二価金属イオンが存在すると，図1に示すような非常に鋭い2対の吸着ピークが現れた。したがって，これらのピークはANTアニオンと二価金属イオンがイオン対を形成し，そのイオン対が水銀電極表面に吸着することに基くfaradaicなピークであると結論できる。興味あることに，このようなピークは一価陽イオン（TEA^+, Li^+, Na^+, K^+）および三価金属イオン（Fe^{3+}）の存在下ではみられず，二価金属イオン(Co^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+})の存在下でのみ見いだされた。

反応機構として，二価金属イオンをM^{2+}とすれば，以下の式で表すことができる。

$$ANT + e \rightleftharpoons ANT^- \quad (1)$$
$$ANT^- + M^{2+} \rightleftharpoons ANT^- \cdot M^{2+} \quad (2)$$
$$ANT^- \cdot M^{2+} \rightleftharpoons ANT^- \cdot M^{2+}_{(ads)} \quad (3)$$

したがってpeak Ⅰaは ANTが還元されてイオン対として吸着するときのピーク，Ⅱaはそのモノアニオンイオン対がジアニオンに還元されてバルク中に脱離するときのピーク，Ⅱb, Ⅰbはそれぞれ，その逆の過程に対応しているものと考えている。

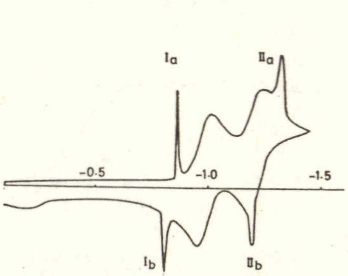


Figure 1. Cyclic voltammogram of 0.34 mM anthanthrone in 0.1 M $Ba(ClO_4)_2$–DMF solution.

文献

1) T. Nagaoka, S. Okazaki and T. Fujinaga J. Electroanalchem., 131 (1982) 387

T. Nagaoka, S. Okazaki

AG 216

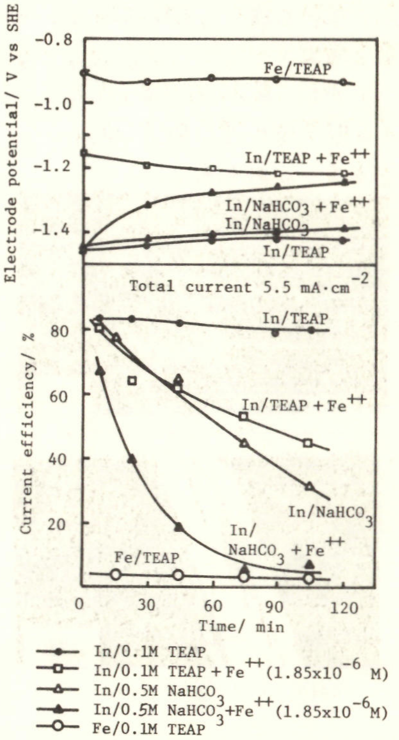
二酸化炭素の電解還元における4級アンモニウムイオンの効果

千葉大学 工学部 ○堀 善夫，鈴木伸

水溶液中のCO_2の電解還元に固体金属電極を用いると，ギ酸生成の電流効率は次第に低下する。前報でこれは電解質水溶液中の微量の重金属が，電極表面に析出し，その表面で水素発生が選択的に進行すると考えられることを示した。このような電極の劣化は，テトラアルキルアンモニウム塩を電解液とすれば阻止できる。この点をさらに詳細に検討した。

[実験] 実験法は前報と同様である。電極下方から精製したCO_2を吹きこみ，常温で$5.5 mA \cdot cm^{-2}$の定電流電解を攪拌しながら行った。溶液は$0.5M NaHCO_3$，0.1M過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP)を用いた。定性分析はクロモトロープ酸法，チオバルビツル酸法を用い，主要生成物がギ酸であることを確認した。定量分析は過マンガン酸滴定によった。

[結果と考察]. (1). 下図のようにIn(5N)を$0.5M NaHCO_3$中でカソードとして用いると，電流効率は次第に低下する。$0.5M NaHCO_3$に$1.85 \times 10^{-6} M$ Fe^{++}を加えると，電流効率の低下はさらに顕著となる。(2). Inカソードで0.1MTEAPを電解液とすると，電流効率は殆んど低下しない。これに上と同濃度のFe^{++}を加えると電流効率は次第に低下するが，$NaHCO_3$の場合に比して緩やかである。(3). Feを電極とし，0.1MTEAP中で電解を行うと，電流効率は極めて低い。(4). TEAPの役割は，重金属イオンが電極に析出するのを阻害する作用と，H_2の発生を妨げる作用の二つが考えられる。本反応では(1),(2),(3)より，前者の作用が支配的であると思われる。(5). 他の金属電極でも，$NaHCO_3$, TEAPを用いてCO_2の還元を測定した(下表)。In, Pb等では，電極の特性に顕著な差が見られない。Pt, Auでは TEAP中ではH_2発生が阻害されると思われるが，CO_2還元の電流効率は低い。従ってCO_2還元は，平行反応であるH_2発生を単に抑制するだけでは優先されず，電極特有の何らかの要素に支配されていることが明らかである。



Effect of TEA* on CO_2 cathodic reduction at various metals. total current = $5.5 mA \cdot cm^{-2}$

Metal	Electrolyte	Electrode potential (SHE)	Current efficiency
In	0.5M $NaHCO_3$	-1.45 V	0.84
	0.1M TEAP	-1.42 V	0.84
Pb	0.5M $NaHCO_3$	-1.46 V	0.83
	0.1M TEAP	-1.53 V	0.90
Pt	0.5M $NaHCO_3$	-1.11 V	~0.002
	0.1M TEAP		0.000
Cu	0.5M $NaHCO_3$	-1.14 V	0.03
	0.1M TEAP	-1.16 V	0.02

*TEA: tetraethyl ammonium

BG 202

スズ合金樹枝晶の電析

埼玉大工　○野口文雄　中野勝好　飯田武揚　三田村孝

(目的) これまで、析出金属と同種の金属イオンを含む電解液からの樹枝晶電析を手掛けて来たが、今回は異種金属の共析によるスズ樹枝晶の電析に及ぼす影響を調べる。

(方法) 塩化物浴 (0.2M $SnCl_2$ + 1M HCl) およびフッ化物浴 (0.2M $SnCl_2$ + 0.5M NaF + 0.5M NH_4HF_2) に共析金属イオンとして Ni^{2+} 又は Cu^{2+} を塩化物の形で添加し各種濃度の電解液を調製したのち、定電位電解によりスズ合金樹枝晶の電析を試みた。電位走査法による分極曲線の測定から電解液の特性を、又、X線マイクロアナライザーを用いた定量分析によって合金の組成をそれぞれ求めた。一部の試料については透過ラウエ法X線回折試験を行なって樹枝晶の内部構造を調べた。

(結果) 塩化物浴の場合は、ニッケルの添加量を増しても浸漬電位は、ニッケルの析出電位にさほど近づかず、Niの共析はあまり望めないと予想されたが、1～2%のNiを含有する針状樹枝晶が析出した。(photo.1)。この結晶は無添加浴で得られる針状晶(photo.2)と同じ内部構造を持つ双晶であることがX線回折で確かめられたが、両者の表面構造はかなり異っており微量の異種金属の共析により晶癖が大きく異ることがわかった。フッ化物浴の場合はニッケルの析出電位(-531mV vs SCE)よりも卑な浸漬電位(-658mV vs SCE)を有する無添加浴が得られるため約30%のNiを含むSn-Ni合金樹枝晶が得られた。この電解液系の分極曲線には樹枝晶発生に伴って電流が急激に立ち上がる点が見られるが、Niの添加量を増加させるとこの点はより貴な方向にシフトし樹枝晶の発生し易いことを示した(Fig.1)。しかし、樹枝晶の個々の大きさは極めて小さくFig.1に示されるように電極面積の増加による電流値の増大が見られている。Cu^{2+}イオンを添加した場合は極めて微細な樹枝晶が発生することがわかった。

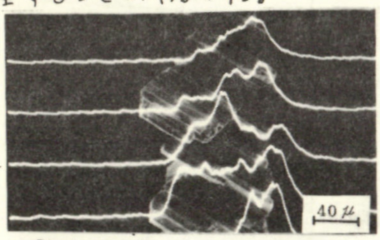


Photo.1 Aero-view of Ni K_α

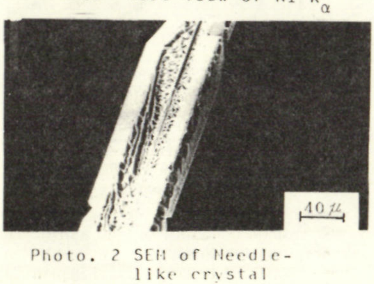


Photo. 2 SEM of Needle-like crystal

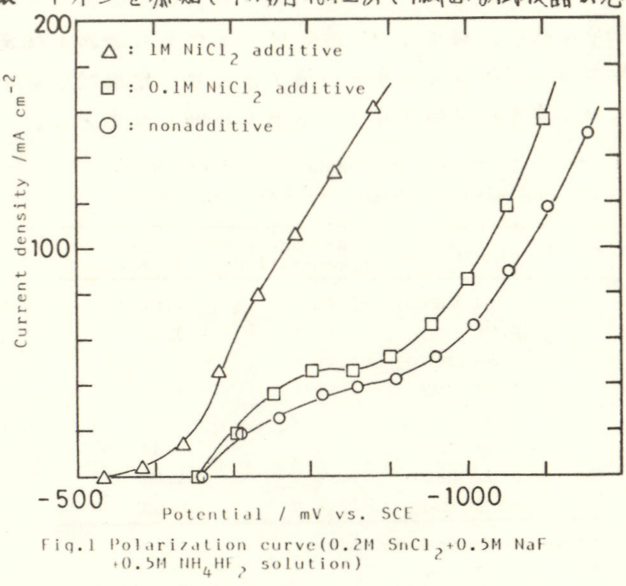


Fig.1 Polarization curve(0.2M $SnCl_2$+0.5M NaF +0.5M NH_4HF_2 solution)

BG 203

回転電極法による亜鉛電極反応の解析

関東学院大工 ○陣内健一郎, 山下嗣人

1、目的

回転電極法を用いた亜鉛電極反応の解析は，数多く報告されている。Kim と Jorné は，酸性塩化物溶液中の亜鉛析出が一次反応である事を示した[1]。演者らは，ハロゲン系水溶液における亜鉛電極反応の解析をおこなっているが，その過程で電荷移動反応($Zn^{2+}+2e \rightleftarrows Zn$)の中間生成物$Zn^{+}_{ads}$とハロゲンイオン$X^{-}_{ads}$との吸着化合物$(ZnX)^{p}_{ads}$が亜鉛の析出および溶解反応に触媒的作用をおよぼす事を報告した[2]。本研究においては，ハロゲン系水溶液における亜鉛電極反応を回転電極法を用いて検討した。

2、実験方法

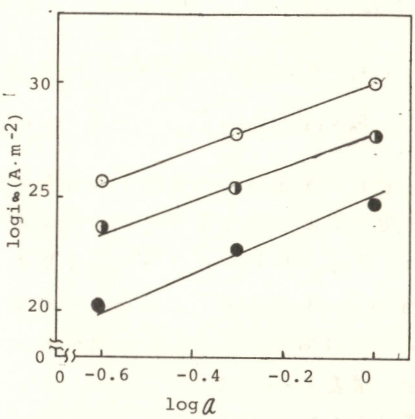
電解液は，支持電解質(KCl, KBr, NaCl, NaBr, およびNH_4Cl)を含む0.5~2.0 mol kg^{-1} $ZnBr_2$，および$ZnCl_2$水溶液を用いた。反応機構は，回転数500~4000rpmの範囲で変化させ解析した。さらに，亜鉛イオンの拡散定数を求めた。

3、結果

まず，回転数2000rpmにおいてη－$\log i$の関係を求めた。次にある一定の過電圧において(電流密度)$^{-1}$－(回転数)$^{-1/2}$の関係をプロットすると直線関係が得られたので，これより回転数無限大の電流密度i_∞，すなわち物質移動過程を除去した真の速度論的な電流密度を算出した。図1に，$ZnBr_2$濃度0.5~2.0 mol kg^{-1}におけるカソード析出過程で得られた$\log i_\infty$－$\log a$の関係を示した。これより，反応次数Zを次式より求めた。

$$Z=\left(\frac{\partial \log i_\infty}{\partial \log a}\right)$$

得られたZは各過電圧において0.6 ~ 0.8であった。この事からカソード析出は一次反応である事が認められた。表1に，0.5 mol kg^{-1} $ZnBr_2$水溶液における支持電解質の拡散定数におよぼす影響を示した。拡散定数はCl^-系のもので特に大きい事が認められた。以上の結果より，ハロゲン系水溶液における亜鉛電極反応は一次であり，Cl^-系の支持電解質は亜鉛の拡散定数に影響を与えた。



● η=40 ◑ η=60 ○ η=80 ($\times 10^{-3}$V)

Fig.1 $\log i_\infty$ - log in $ZnBr_2$

Table.1 $D_{Zn^{2+}}$ in o.5molkg^{-1} $ZnBr_2$

———	KCl	NaCl
0.0187	0.0661	0.0661
NH_4Cl	KBr	NaBr
0.0747	0.0305	0.0308

overpotential. -80×10^{-3}V

1) Jung Taek Kim and Jacob Jorné J.Electrochem .Soc.,127(1980)8

2) 陣内，山下，外島，電気化学協会第49回大会講演要旨集，C220，P.159(1982)

BG 204

陽極溶解形態のディジタルシミュレーション

東京理科大学 理工学部　○小野寺恭雄，小浦延幸
職業訓練大学校 化学系　青柿良一

1.目的：一般にCl^-を含む水溶液中で、金属（例えばAl）を陽極溶解すると種々特異なエッチング形態が現われる。例えば電流密度、温度等が異なるだけで、ピットの径や形態が著しく変化する[1]。そこで、これを予測するための理論式を誘導し、コンピューターによるシミュレーションを行なおうとした。これが可能なら、未知条件における陽極溶解形態を予測することが可能となるであろう。

2.方法：コンピューターシミュレーションの結果は等高線図として出力し、ピット径、深さ、分散の度合等が判別できるようにした。これを実際の実験結果と対応させ、ピット形態を比較検討した。なお、計算機は東京大学大型計算機センターのものを用いた。

3.結果：溶解イオン等の拡散方程式と、電極表面からの物質移動がゆらぎによって変動する[2]ことをもとに、陽極溶解に関する理論式を誘導した。その基本式は下のようである。

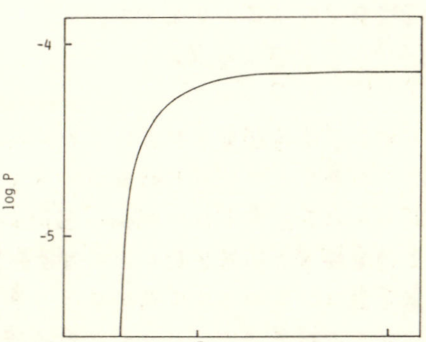
$$P=\frac{\Omega(A_1L_m-A_2L_--\Omega\gamma k^2/z_mF)k}{z_mF/\sigma_e+A_1k/p_mD_m+RTk/\alpha_mJ_3^*-A_2k\{D_{em}(p_e-p_m)/(D_m-D_e)p_m+z_m/(z_+-z_-)\}/p_eD_m}$$

$$A_1=RT/z_mFC_m^*(z=Z^*)+z_m(D_+-D_m)F/\sigma_e\quad,\quad A_2=B_0/C_-^*(z=Z^*)+z_-(D_+-D_-)F/\sigma_e\ ,$$

$$p_m=\{k^2+(P/D_m)\}^{1/2}\ ,\ p_e=\{k^2+(P/D_e)\}^{1/2}$$

ここでΩは金属のモル容積、γは表面エネルギー、Fはファラデー定数、Tは絶対温度、J_3^*は電流密度、Rは気体定数、αは透過係数、Dは拡散係数、Lは濃度勾配、kは波数、zはイオンの価数、σは溶液の導電率、$C^*(z=Z^*)$は表面での濃度である。B_0は$E_p=E_p^\circ-B_0\log[Cl^-]$と表わされ、この$E_p$は孔食電位である。また、添字mは金属、+は溶液中のカチオン、−は同アニオン、eは電解質を表わしている。

なお、波長λ=2π/kで、したがって、λはピット径に関する変数であり、Pは溶解速度に関する変数であるといえる。この式よりPとλの関係を求めると、例えば右図のようになった。これは常温での値を計算したものであるが、λ=10^{-5}あたりからPは一定値を示すようになり、種々の径のピットが生じることを予測させた。このように予測した結果は、いずれもAlの陽極溶解形態を良く説明していた。



Dependence of growth time constant on wave length.

1) C.G. Dunn, R.B. Bolon, A.S. Alwan, and A.W. Stirling, J. Electrochem. Soc., 118, 381 (1971)
2) R. Aogaki, K. Kitazawa, Y. Kose, and K. Fueki, Electrochim. Acta, 25, 965 (1980)

Y. Onodera, N. Koura, R. Aogaki

BG 205

ポーラロ極大波——界面におけるラセン的対流セルの成長と保存則

AHSジャパン，職業訓練大学校
○青柿良一，牧野徹，森岡勝海，仁木栄次

〔目的〕一般に水銀、溶融アルミなどの液体金属界面においてはしばしば電極反応中に激しい流動現象が観察される。それに伴って著しい拡散電流の増加が見られるのでポーラログラフィーではこの現象を極大波と呼んでいる。この中で第一種の波と呼ばれるものは物質移動に伴って界面張力に場所による不均一が発生する為に流動が生じることが明らかになっているが、従来演者らはこのような流動の原因を界面に生じる各種のゆらぎの協同現象によるものと考えてその解明にあたってきた。今回、界面に発生するゆらぎのうちで観察の比較的容易な流動による界面のゆらぎを見出したので報告する。〔実験〕図1のような静置水銀プールを作動極として対極に白金板を用いた。また溶液は0.1 M KNO_3を支持塩として与えられた量の$Hg(NO_3)_2$を溶解させた。界面の様子は同時に溶液に混入させた活性炭の動きで知ることとしこれを8mmカメラで撮影した。〔結果〕図2は定電位ステップを加えた後0.83秒後の界面の様子である。白く抜けた穴のように見える部分が中心から外側へ向って流れる流動部分を表わしており、このような直径1mm程度の対流セルが形成されることがわかった。セル内部の流れの様子をさらに詳しく知るためすでに求めてある理論に基づいて電極界面上での流れの速度ベクトルを描いたのが図3である。図は丁度界面を真上からながめた時の電極面の流れを表わしている。これによると界面にはわき出し点とすい込み点が存在し、しかも流れの方向は回転的になっていることが明らかである。このことは立体的に考えると界面近傍での対流はらせん的な軌跡を描いて発達することを意味している。さらにこの対流の観察結果からこの対流セルどうしが合体して成長してゆく過程が明らかになった。この合体に対してはらせん的流動が保存する対称性から導びかれる一定の法則が存在していること、またこのらせん運動が対流セル自体の安定化を促進させる効果をもっていること、さらにわき出し点は非常に安定に存在することなどがわかった。

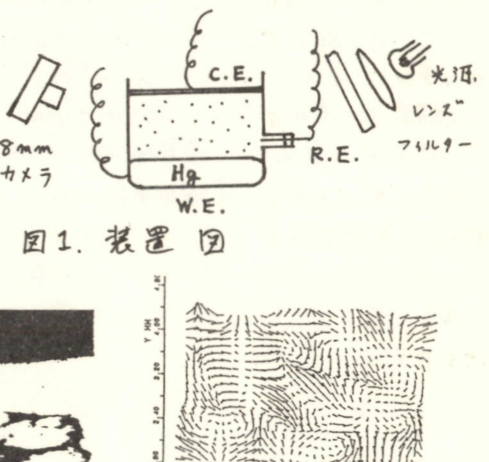


図1. 装置図

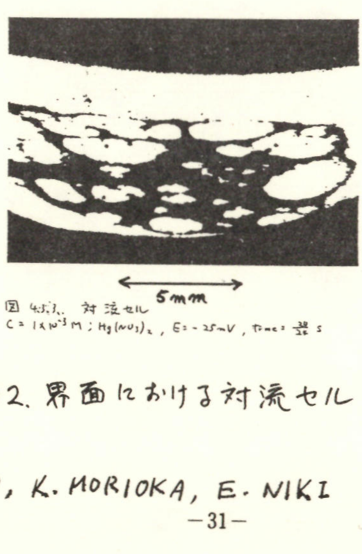


図2. 界面における対流セル

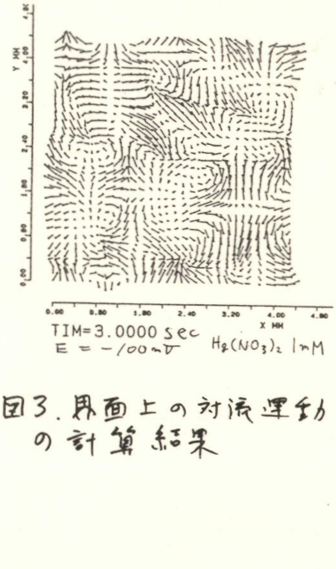


図3. 界面上の対流運動の計算結果

R. AOGAKI, T. MAKINO, K. MORIOKA, E. NIKI

BG 206

固体電界面の表面エネルギーと表面拡散係数の測定

AHSジャパン ○牧野 徹

職業訓練大 化学系 青柿 良一

〈目的〉 溶液拡散律速である電析の不安定な結晶成長プロセスについて種々の検討を演者らは行ってきた。その結果，電極表面近傍に発生するミクロなゆらぎの成長機構が明らかになった。このことから従来は正確に知ることのできなかった表面パラメーター，特に表面エネルギー，表面拡散係数について簡単な実験と理論計算から求めることが可能となった。本発表ではAg電極上のAg析出を例にとって実験を行い，新しい測定法による表面パラメーター測定を行ったので報告する。

〈方法〉 Ag極上のAg電析を例にとって実験を行った。電極表面パラメーターを求める手順は次の通りである。(1) 同一Agイオン濃度の溶液中で一定時間間隔ごとに，定電位電析と定電流電析を行ない析出面のSEM写真をとる。(2) 求まったSEM写真から析出結晶の平均粒径と標準偏差を測定する。(3) 理論式より測定された平均粒径と表面エネルギーの関係（$\bar{d}-\gamma$ プロット）及び与えられた平均粒径と表面拡散係数とad-atom濃度の積の関係（$\bar{d}-D_{ad}C^{*}_{ad}$ プロット）を計算機により求める。(4) 求まった各プロットから同一粒径に対応する一組の（γ, $D_{ad}C^{*}_{ad}$）値を何組か求め，$D_{ad}C^{*}_{ad}-\gamma$ プロットを作図する。(5) 定電流析出の場合の曲線と定電位析出の場合の曲線との交点を求めると，それが求めるべき表面エネルギー γ と表面拡散係数と吸着原子濃度の積 $D_{ad}C^{*}_{ad}$ である。$D_{ad}C^{*}_{ad}$ の分離は電気化学的にあらかじめ求めておいた C^{*}_{ad} の値を用いる。例えば，Ag析出の場合は，$C^{*}_{ad}=8.0\times10^{-6}\ mol\ m^{-3}$ が求まっている。

〈結果〉 典型的な $\bar{d}-\gamma$，$\bar{d}-D_{ad}C^{*}_{ad}$ プロットを図1，2に示した。図1，2はAgイオン濃度が $56.8\ mol\ m^{-3}$，過電圧 $-0.3V$，電流密度 $-100\ A\ m^{-2}$ で電析を行った場合である。この条件で電析を行うと定電位電析のとき，析出時間16秒で平均粒径 $\bar{d}=0.52\ \mu m$，定電流電析のとき析出時間10秒で平均粒径 $\bar{d}=0.6\ \mu m$ となったのでこの2つの $\bar{d}$ を使って $D_{ad}C^{*}_{ad}-\gamma$ プロットをつくると図3のようになる。交点から $\gamma=0.55\ J\ m^{-2}$，$D_{ad}C^{*}_{ad}=12.8\ mol\ m^{-1}s^{-1}$ となる。そこで $C^{*}_{ad}=8.0\times10^{-6}\ mol\ m^{-3}$ の値を用いると $D_{ad}=1.6\times10^{-10}\ m^{2}s^{-1}$ が求まり予想値と良い一致を示す。

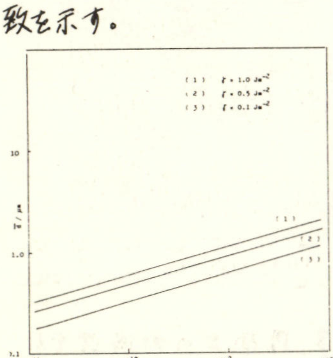


Fig. 1 $\bar{d}-D_{ad}$ curve in the case of potentiostatic deposition
$C_{Ag^+}=56.8\ molm^{-3}$, $\eta=-0.3\ V$, $t=16.0\ s$

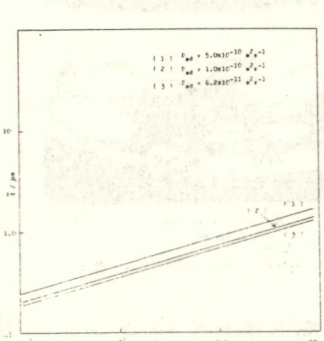


Fig. 2 $\bar{d}-\gamma$ curve in the case of galvanostatic deposition
$C_{Ag^+}=56.8\ molm^{-3}$, $i_c=-100\ Am^{-2}$, $t=10\ s$

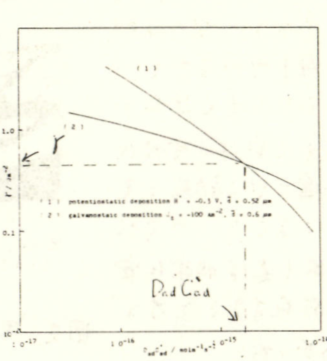


Fig. 3 $D_{ad}C^{*}_{ad}-\gamma$ curve for the constant average perticle sizes
$C_{Ag^+}=56.8\ molm^{-3}$, $C^{*}_{ad}=8.0\times10^{-6}\ molm^{-3}$.

T. MAKINO, R. AOGAKI,

BG 207

電解電流に及ぼすMHD効果とその緩和現象

宇都宮大学工学部 ・ 高橋不二雄, 酒井保蔵

1. フェリシアンの電解還元, フェロシアンの電解酸化を磁場内で行なうと電解電流が増加し, 磁場を除去すると小さくなること, 又磁場による電流変化はMHD効果によるものであることは既に報告した。(日化45春季年会'82) 磁場除去後の電流変化は緩和現象であり, 緩和時間を測定し, 活性化エネルギーを求められた。緩和過程では電解液粘度が影響すると考え, 本報では緩和過程の活性化エネルギーと粘度の活性化エネルギーを比較し, MHD効果による電流変化を考察した。

2. 磁場除去後の電流変化から, 前報と同様にして, 緩和時間 τ を測定。τ と温度との関係式

$$1/\tau = A\cdot exp(-E_A/RT) \qquad (1)$$

から緩和過程の活性化エネルギー E_A を求めた。一方 τ と電解液粘度 η との関係は Fig.1 に示すように比例関係にあることを見出した。又粘度の活性化エネルギー E_v は

$$1/\eta = A' exp(-E_v/RT) \qquad (2)$$

であることが知られている。(1), (2) から E_A には E_v が含まれると推察した。そこで電解液の η を測定して E_v を求め, E_A と比較した。Fig.2, 3 に結果を示す。

Fig.2 においてフェリシアン濃度変化の場合, 支持電解質を 0.5 M 一定にしたのでフェリシアンが高濃度になると影響は出るが, 低濃度では粘度の変化は小さく, E_v はフェリシアン濃度によらず一定している。E_A の場合, 勾配の大きいのは拡散電流がフェリシアン濃度によるからである. Fig.3 では粘度変化のためグリセリンを添加した結果である. グリセリン濃度増加とともに E_v は大きい。Fig.2, 3 ともに縦軸を切る値は実験誤差を考慮して 17 ± 1 kJ となっている. 支持電解質濃度変化の場合も同様の結果が得られた. この値は水分子間の水素結合生成の ΔH にほぼ等しい。E_v には水分子の水素結合を切るエネルギーが含まれること, 又MHD効果による電解液の流れから E_A に E_v 項が含まれることが考えられる。E_A は電解液のMHD flow のために必要とみなせる。以上から, E_A は拡散電流と粘度が関係すると推察した。

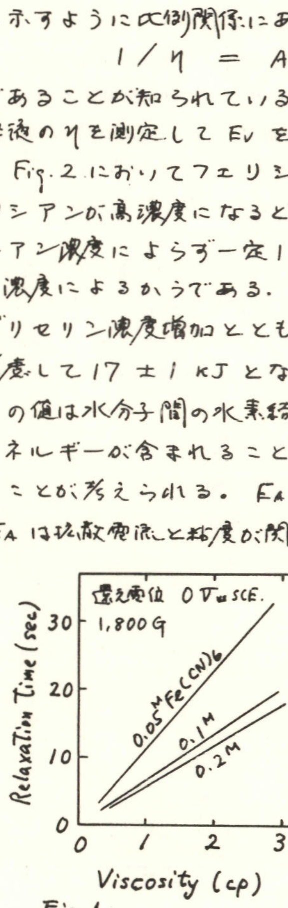


Fig.1.

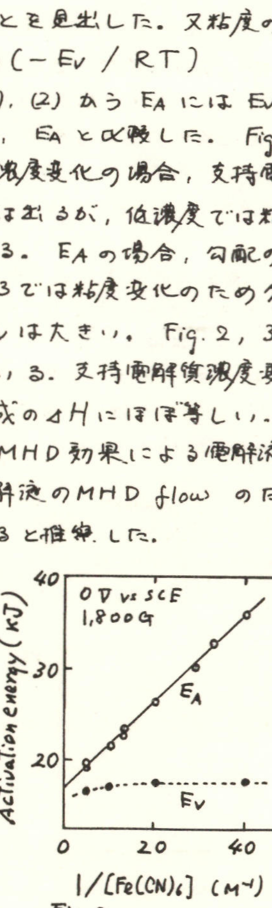


Fig.2.

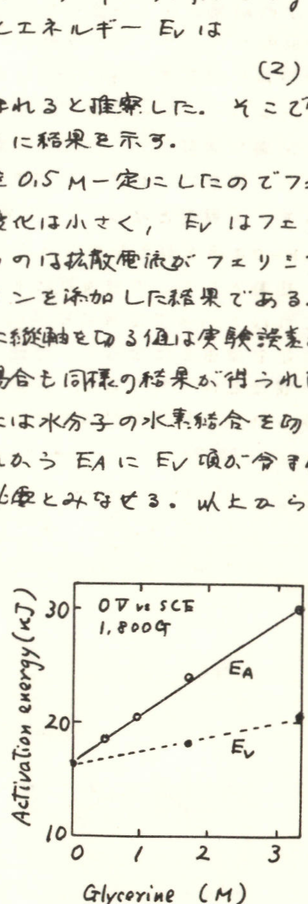


Fig.3

BG 208

有機セレン化合物の陽極酸化機構

（広島大学工学部）○九内淳堯・泉　仁子・立原久明・佐々木和夫

1．PhSeClやPhSeNR$_2$のようなフェニルセレネン酸誘導体はオレフィン、カルボニル化合物等の官能基修飾反応に広く用いられており、優れた選択性を示す。関連してPh_2Se_2の電解によりこれらを生成させ利用する試みもなされているが、その酸化機構については未だ明らかでない。本報ではアセトニトリル（AN）－0.1 M $NaClO_4$中でのPh_2Se_2の酸化挙動を検討した。

2．3．　［サイクリックボルタンメトリー（CV）］　正方向へのScanで1.35 Vに酸化第1波、1.65 Vに第2波がみられた（Fig.1）。1，2波いずれからの折返しでも還元カップルはみられず、不可逆過程である。1波目についてi_p－$\sqrt{v}$の関係は下向き曲線となり、単純な拡散律速過程ではない。0.2 Vに現われる還元ピークは走査速度を大　にすると増大する。これはPh_2Se_2の酸化で生じる中間体の波とみられる。－1.25 Vの波はPh_2Se_2自身の還元波である。1波目ピーク高は系中への微量の水の添加で著しく増加した。水含量増加につれて2波目は負側へシフトし遂には1波目へ重なるようになる。他方、中間体の波は徐々に消失し、－0.1～－0.7 V領域のブロードな波に変化する。これはH^+に帰属されよう。回転白金極ポーラログラフィーでも酸化波の挙動はCVの結果と良く一致した。

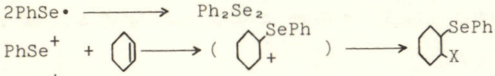
［回転リングディスク電極（RRDE）］　中間体波のRRDEでの解析結果をFig.2に示す。中間体の捕捉率－i_R/i_D・Nは回転数150～6000の間で一定（0.95）となった。中間体波はシクロヘキセン（CH）の添加で完全に消失する。これは中間体がCHによりトラップされる事を示すだろう。

［定電位電解］　1波目電位での定電位電解で電解電流（i）と電気量（Q）の関係を求めたところ、電解につれてiは直線的に減少、Qは約2.5F/Mとなった。この場合CHの添加でQは4～6 F／M程度となった。10％ H_2O－AN系ではi，Qとも大きく増加するが、CHを加えると無水AN－CH系と似た結果を与えた。

結論として、1波過程は本質的に1e過程であり不可逆で速い後続反応により中間体を生成する。これはRRDEで定量的に検出され、又CHと速かに反応してセレン化物を生じる。1波過程は単純な拡散律速とはならず、低速CVでn～2，高速CVでn～1と評価できる事からPh_2Se_2の再生、再酸化を伴うのであろう。これらはeq. 1～3で表わされよう。含水素ではn～6程度になるとみられ、これは中間体からの$PhSeO_2H$への速かな酸化が起こるからであろう（eq.4）。

$$Ph_2Se_2 - e \longrightarrow (Ph_2Se_2)^{\ddagger} \longrightarrow PhSe^+ + PhSe\bullet \quad \text{--- (1)}$$

$$2PhSe\bullet \longrightarrow Ph_2Se_2 \quad \text{--- (2)}$$



(X=OH, NHCOCH$_3$) --- (3)

$$PhSe^+ + 2H_2O - 2e \longrightarrow PhSeO_2H + 3H^+ \quad \text{--- (4)}$$

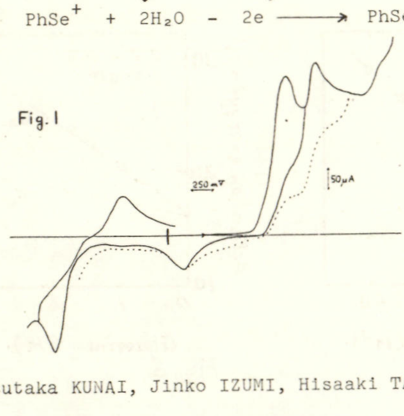


Fig.1

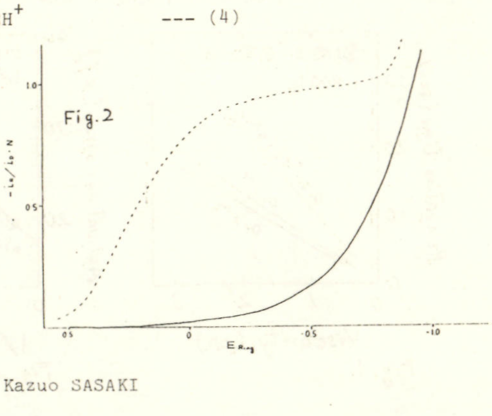


Fig.2

Atsutaka KUNAI, Jinko IZUMI, Hisaaki TACHIHARA, Kazuo SASAKI

BG 209

NADH/FADモデル反応の電気化学的検討(IV)—光レドックス反応と光電池—

(広島大学工学部) ○木谷 皓, 薬師堂峰明, 広本泰え, 佐々木和夫

1、演者らはこれまでNADHモデル反応における金属イオンの触媒作用、およびNADH/FADモデル反応を電気化学的手法を用いて検討してきた。[1,2] NADH/FADモデル反応の検討の過程において、ジヒドロニコチンアミドとフラビンとのレドックス反応が光照射によって加速される事を見出した。本報では、この光レドックス反応を電気化学的に検討した結果、および光反応によって生成したフラビン還元体の酸化をアノード反応、プロトン還元をカソード反応とする光電池について検討した結果を報告する。

2、NADHモデル化合物には1-ベンジル-1,4ジヒドロニコチンアミド(BNAH)を、フラビンとしてはリボフラビン(RFL)を、溶媒としてはRFLの溶解度の点からDMSOを用いた。光源としては100Wのタングステンランプを用い、光照射によるレドックス反応の進行はポーラログラフィーでモニターした。光電池においてはアノードとして平滑白金板(3×2cm)を、カソードとして白金黒付白金板(0.5×1.9cm)を用いた。カソード液としては1N H_2SO_4を用い、光照射したアノード室とは塩橋で接続した。

3、レドックス反応 RFL + BNAH ⟶ $RFLH^-$ + BNA^+ は光照射により促進される。この反応を検討した結果、以下の事実が明らかになった。

I) フィルターを用いて波長依存性を検討した結果、RFLを励起すれば反応は進行する。

II) RFLの減衰曲線は指数関数的でなく、S字型である。

III) 反応の途中で光照射を停止しても反応は進行する。

IV) 温度を20℃, 30℃と変化させても、速度はほとんど変化しない。

以上の結果より、この光レドックス反応は、励起されたフラビンとBNAHとの間の電子移動とプロトン移動(あるいは1段階の水素原子移動)によるRFLH·およびBNA·の生成を開始反応とする、ラジカル連鎖反応で進行すると推定される。

光反応によって生成する$RFLH^-$, RFLH·およびBNA·は、酸性溶液中でのプロトン還元反応をカソード反応とする電池のアノード活物質になり得ると考えられる。RFL 1mM, BNAH 10mMの条件で負荷を890Ωとして電池を作動させると、100μA程度の光電流が得られた。光電流のBNAH濃度依存性を検討した結果、BNAH濃度3mM以上ではほぼ一定の電流が得られた。

生成したBNA^+の量をポーラログラフィーで定量した所、通過電気量に比例して定量的(2電子反応)にBNA^+が生成している事が明らかになった。照射を続ける事により、RFLの初濃度以上のBNA^+を生成させ得る。以上の結果より、RFLとBNAHを含む溶液に光照射して電池を組めば、RFLをメディエータとしてBNA^+と水素が得られる事が判明した。

1) K. Sasaki, A. Kitani, A. Kunai, H. Miyake, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3424 (1980).

2) A. Kitani, K. Sasaki, Bioelectrochemistry and Bioemergetics, 8, 257 (1981).

A. Kitani, M. Yakushidoh, Y. Hiromoto, K. Sasaki

電気化学—応用

DG101～DG120

DG201～DG209

D 会 場

DG101

高分子ー無機充填剤複合膜を用いたエレクトロクロミックディスプレイ

三菱電機(株)材料研究所　野村健次　増見達生　西岡克典
出口弘子　小野博

1. 目的　エレクトロクロミックディスプレイ（ECD）は電気化学反応を利用した表示素子であり，無機系のWO_3や種々の有機材料が活発に研究されている。演者らは表示色の選択が有利であり，高速応答性の期待できる有機材料系に注目し，高分子化したビオロゲンコンプレックスに導電性微粉末を配合した複合膜系ECDの開発を行ってきた。本報告ではこの複合膜系ECDにおける反応のメカニズムを考察する目的で，電気化学特性に対する複合膜の成分比の影響について調べたのでその実験結果を報告する。

2. 方法　高分子ビオロゲンとポリスチレンスルホン酸Na塩とから得られる3次元架橋コンプレックスの溶液に無機充填剤を混合し，ITO透明電極上にコーティングして複合膜を形成，表示電極とした。無機充填剤としてはSnO_2-TiO_2系白色導電性粉末（三菱金属製，体積固有抵抗 50 Ωcm）を用いた。対向電極としてMnO_2を含むカーボン電極，支持電解質としては0.3 mol/l のK_2SO_4水溶液を用いた。

3. 結果　高分子ビオロゲンコンプレックスを修飾した電極の電気化学特性は近年種々検討されていて，1000 Å以下の薄膜ではサイクリックボルタモグラムにおけるピーク電流値（i_{pc}）の電位走査速度（v）依存性はほぼ一次に比例し，膜内への電子あるいはイオンの注入がすみやかに起っていると考えられている。一方数1000 Å以上の膜厚のものはi_{pc}はvの1/2乗に比例する特性を示し反応になんらかの拡散過程が存在することを示している。表示素子の見地からは1000 Å以下の薄膜では応答は速いが発色濃度が十分に得られず，表示濃度を十分に与える膜厚では拡散過程に律速され応答が遅いということになる。図1にビオロゲンコンプレックスと導電性粉体の配合比を変化させたときの配合比と$i_{pc} \propto v^n$のべき数nとの関係を示した。ポリマー配合量とnは比例関係にあり，導電性粉体の量を多くしポリマー配合量を少なくするに従いnは1に近づく。これはポリマーが導電性粉体の表面に薄くコーティングされた構成になり，複合膜の見かけの膜厚が大きいにも拘らず高分子単体の薄膜と同様に反応が速いことを示している。この時導電性粉体に対するポリマーコンプレックスの被覆膜厚は平均的には500 Å以下になっていると考えられる。複合膜の膜厚を2〜10 μmまで変化させてもi_{pc}は厚膜になるに従い増加するが，nの変化はわずかであり，複合膜内部まで効率よく反応が進行していることを示している。なおポリマー配合比を20 %以下にすると発色基の減少により発色濃度が十分でなくなるため，実用的見地からは配合比に最適値が存在する。

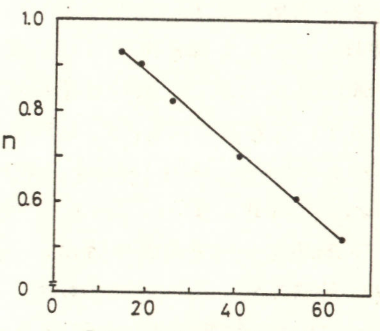


Fig.1 Relationship between polymer contents and n of $i_{pc} \propto v^n$

K. nomura, T. masumi, K. nishioka, H. deguchi, H. ono

DG102

RSRDEによる酸性塩化物溶液中のFe及びFe-Cr合金のアノード溶解挙動

小山工業高等専門学校　奥山 優・糸井康彦

1. 目的

著者らは鉄系二元合金の硫酸々性溶液中のアノード溶解挙動について回転スプリット・リングーディスク電極（RSRDE）法を用い部分溶解電流を in situ に分離することにより定量的解析を試みているが、その結果によると Cr 成分の選択溶解が起ること、Cr 成分の溶解に関し、部分的に硫酸イオン濃度に依存することが明かとなった。本研究は更にアニオンとして局部腐食現象で重要な塩素イオンをとり上げ、Fe及びFe-Cr合金のアノード溶解挙動に対する塩素イオン効果を調べた。また特に本実験では塩化物溶液中鉄イオンの捕捉条件ではリング電極として金属電極を使用できないので、炭素電極の使用を試みた。

2. 実験方法

試料には純Fe及びFe-Cr合金として30wt.%Cr合金を用いた。また純クロムについても試料とした。試料は直径3mmの円筒形に成形し、ディスク電極とした。リング電極には塩化物に侵されないと考えられる炭素電極を用い、これを二分して、溶解するFeイオンとCrイオンの捕捉を試みた。溶液は1NHCl溶液を主とし、1〜4mol/lのCl^-濃度及びpH 0.2〜2.4に制御し、Cl^-濃度変化及びpH変化を調べた。電極回転数は主として1500rpmを用い、分極にはトリプルポテンショスタットを用いてディスク及び二つの半リング電極の電位設定を行なった。ディスク電極の分極は主として電位スウィープ法によった。溶液は精製窒素ガスを通じ脱気し、実験は全て室温で行なった。

3. 結果

鉄ディスクー炭素リング電極を用いたアノード分極実験の結果から金リング電極に比べ捕捉率は低いが、塩化物溶液中でFeイオン捕捉電極として安定に使用できることがわかった。Crイオンの捕捉についても捕捉率について金電極と殆んど相違しなかった。図には得られたFe-30%Cr合金のディスク電流とFe及びCrの部分溶解電流を示したものである。(A)は1NHCl、(B)は更に1NNaClを添加した結果である。図からCl^-濃度が増加すると不働態化ピーク電流値が増加し、不働態化電位は貴に移行する。Fe、Cr部分電流とも低電流側では変化はないが、高電流側ではCl^-濃度の増加につれ貴側に移行している。不働態電流ピークの変化はCr酸化物形成反応に対するCl^-の効果に基くものと考える。

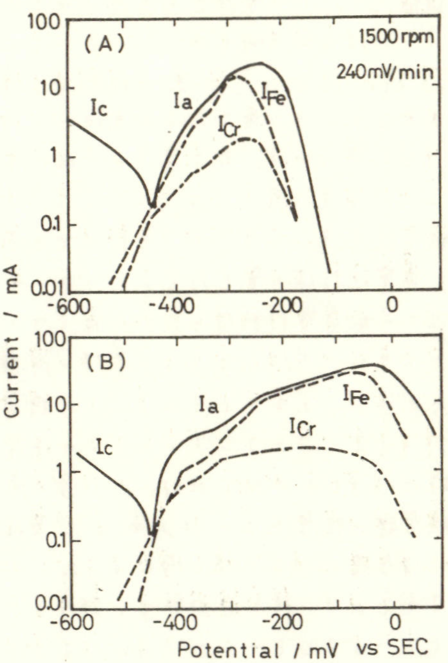


Fig. Disk current and patial dissolution current of Fe and Cr components of Fe-30%Cr alloy in 1N HCl(A) and 1N HCl+1N NaCl(B) solution

M. Okuyama, Y. Itoi

DG103

無流動性硫酸中における鉛の電気化学的挙動

日本電信電話公社 武蔵野電気通信研究所
阿久戸敬治

1、目的　鉛蓄電池では電解質として硫酸水溶液を用いているが、近年、この電解質を無流動（固定）化する試みがなされている。本研究では、この様な観点から H_2SO_4/SiO_2 ゲル状電解質に着目し、主に電位走査法を用いて鉛の電極挙動を検討するとともに、流動性硫酸中における挙動と比較検討した。

2、方法　試料電極には、表面積約 $0.71\ cm^2$ の 99.99 % 純鉛を使用した。また、無流動性電解液 H_2SO_4/SiO_2 は無水珪酸の超微粒子よりなるコロイド溶液と硫酸とを混合して調製し、充分ゲル化した後、測定に供した。

3、結果　40% H_2SO_4/SiO_2 電解液中における鉛の分極特性を測定し、図1(A)に示す i－E 曲線を得た。(B)は同一条件下で測定した40% H_2SO_4 中における結果である。なお、測定は 0V を走査折り返し電位とし、アノード，カソード両領域について行った。その結果，ゲル状電解液中では流動性電解液中と異なり、①アノード域における酸化ピークは1つ(b)である（ H_2SO_4 中では α-PbO_2, β-PbO_2 に対応する2つの酸化ピークが観測される）、② $PbSO_4$ 被膜生成による不働態化電位(Ep)はより貴な電位となる(ピークa)、③ピーク電流値は 1/10 程度と小さい値であるなど、興味ある挙動を示すことが解った。①については、ピークb, cよりも僅かに貴な電位で折り返した場合、還元ピークeが両者ともほとんど観測されなくなることなどから、ピークbは α-PbO_2 生成反応と考えられた。一方、図2に示す様に、不働態化電位は走査折り返し電位(E_λ)の低下とともに貴側へ移行することが判明した。また、③より、本電解液中では反応イオン種の拡散が極めて制限された状態にあると判断できる。

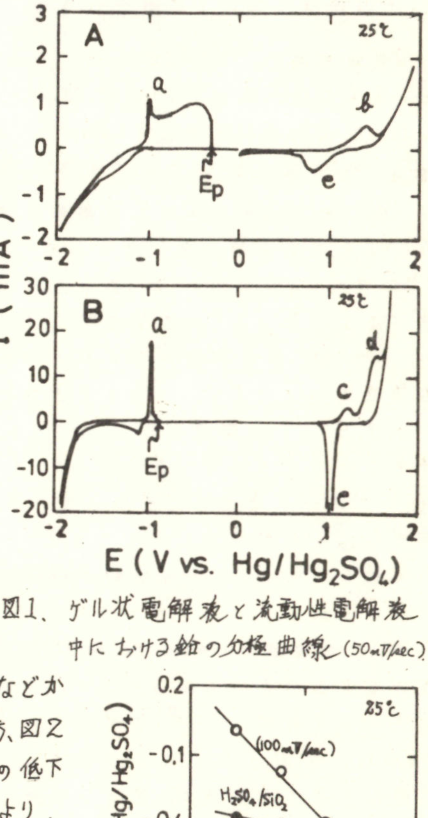


図1、ゲル状電解液と流動性電解液中における鉛の分極曲線 (50mV/sec)

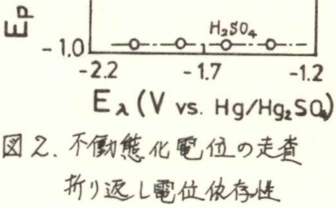


図2. 不働態化電位の走査折り返し電位依存性

以上、ゲル状電解液中においては、反応イオン種の拡散速度の低下により、電極表面近傍における硫酸イオンの欠乏や pH の局部的上昇を生み、その結果として、$PbSO_4$ 被膜生成による不働態化現象の貴電位への移行や PbO_2 中に占める α 変態比率の増大を生ぜしめるものと考えられた。

K. AKUTO

DG104

チャンネル・フロー二重電極によるアノード溶解の研究
クロムのアノード分極挙動

東京工業大学　工学部
°西村俊弥、水流　徹、春山志郎

「目　的」　酸性溶液中における金属のアノード溶解機構の研究には、通常の分極曲線の測定以外に実際に溶出してくるイオン種とその量を in situ に知ることが重要である。前報では、チャンネル・フロー二重電極(CFDE)法を鉄のアノード溶解に適用し、内部分極曲線・中間体の吸着量などを測定するとともに、この方法がアノード溶解機構の研究に極めて有用であることを報告した。本報では、この方法をクロムのアノード溶解の研究に適用し、その機構について検討を行う。

「実験方法」　CFDEの上流にある試料極(WE)には、電極面積 1.82×8.76㎟ の純クロムを、下流の検出電極(CE)には、0.48×8.76㎟ の金を使用し、両電極間のギャップは 0.1㎜ とした。溶液の平均流速は 5～350 cm/sec の範囲で設定できる。溶液は精製 N_2 ガスで脱気した H_2SO_4 —Na_2SO_4 混合液で、電位は Ag/AgCl (KCl sat) を基準とした。

「結　果」　クロムの活性溶解は Cr^{2+} としての溶出であることを前報で報告した。即ち、WEを活性溶解の電位域に分極し、CEを電位走査すると $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{6+}$ に対応する電位からCEの電流 i_{CE} が増加し、Cr^{3+} の酸化に対応する電流増加はみられなかった。しかし、後でも述べるように、WEでの溶解電流 i_{WE} に比べCEで検出される Cr^{2+} の量は理論値よりかなり少い。Fig.1 は、酸性溶液中のクロムの分極曲線で、●印は i_{CE} と捕促率N から求めた Cr^{2+} の溶解電流 i_{diss} である。　図より水素発生から腐食電位付近までは、i_{diss} はpHに依存せず、みかけ上Tafel関係が成立している。これは、クロムのアノード溶解の反応機構に OH を含まないとする説に一致する。しかし、そのTafelこう配は約 160 mV/dec とかなり大きく i_{WE} のアノード電流とは直接一致しない。また、i_{WE} についてもpH に依存しないTafel直線を i_{diss} から延ばすことができるが、クロム上での水素発生電流が大きくTafel域が極めて狭く、Tafelこう配は約 120 mV/dec となる。

前報の鉄のアノード溶解では、CEで検出される Fe^{2+} は理論値の約90%で、$Fe(CN)_6^{4-/3-}$ を用いた場合とほとんど同じであったが、クロムの場合にはアノード溶解した Cr^{2+} の捕促率N は理論値の25%以下であった。このことは、アノード溶解で溶出するイオン種が、電気化学的に活性な Cr^{2+} 以外にもあることを示唆しており、さらに詳細検討が必要である。

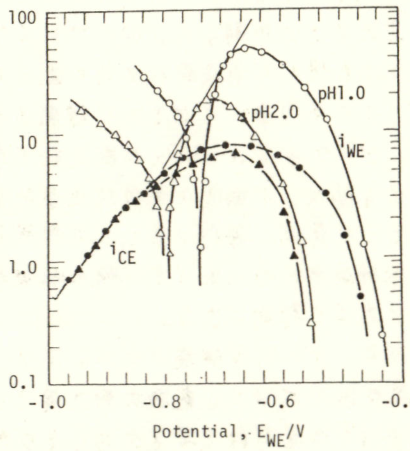


Fig.1　Polarization curve of Cr in sulphate solution.　Mean flow rate; 20cm/sec, potential scan rate; 5mV/sec, E_{CE}=1.5V

Toshiyasu Nishimura, Tooru Tsuru, Shiro Haruyama

DG105

鉄回転ディスク電極上での酸素還元反応

山口大 工　°小倉興太郎，石川 宏，団野義博

（目的）酸素の電気化学的還元反応の研究は燃料電池や金属／空気電池の開発と関連して広く行なわれている。これらの研究は主に貴金属電極を用いて行なわれているが、本報では不働態化した鉄を回転ディスク電極とし、白金をリング電極として、ディスク電極上での酸素の還元反応を研究した。

（方法）実験に用いた回転リングーディスク電極は白金ー鉄（捕捉率：0.446）によるものである。試料は 99.9 %の純鉄で、表面積 0.315cm²である。ディスク鉄電極の不働態化は脱気したクエン酸ーリン酸ニナトリウム（pH:8）中で 0.4 V まで電位走査法で分極し、この電位に 30 分間放置することによって達成された。次に、溶液を新しい溶液（pH 8.4）と交換して定電位走査法で陰分極した。この溶液は高純度窒素で十分脱気したものと酸素ガスを飽和した2つの条件である。還元においてディスク電流（i_D）およびディスク電極における還元生成物のリング電極での捕捉にもとずくリング電流（i_R）を測定した。

（結果）図1には窒素で十分に脱気した溶液（a）と酸素飽和溶液（b）中における不働態化鉄電極の陰分極曲線を示す。脱気した条件において i_D は $E_D=-0.5$ V で皮膜の還元反応、$E_D=-0.65$ V で地の鉄の溶解反応および $E_D<-0.9$V で水素発生を示す。それぞれの i_D に対応して i_R が観測され、ディスク電極で生成した化学種がリング電極で捕捉されている。すなわち、皮膜の還元および地の鉄の溶解において生成した Fe^{2+} の酸化反応（$Fe^{2+}+3H_2O\longrightarrow Fe_2O_3+6H^++2e$）および水素の酸化反応（$H\cdot\rightarrow H^++e$）である。一方、酸素飽和溶液（b）においては地の鉄の溶解反応は観測されない。しかし、水素発生反応の前に2段の還元波（I,II）が見られる。図1の（b）に示す様に波Iに対応するリング電流は存在するが、波IIに対応するリング電流は存在しない。しかも、波Iの還元電流は通常の鉄皮膜の還元に比較してかなり大きい。このことから i_D の波Iにおいては皮膜の還元と同時に酸素が還元されていると考えられる。酸素の還元は2段で進行するといわれている。[1]（ⓘ $O_2+H_2O+2e\longrightarrow HO_2^-+OH^-$, ⓘⓘ $HO_2^-+H_2O+2e\longrightarrow 3OH^-$）。従がって、波IIは反応ⓘⓘに対応するものである。また、酸素飽和溶液中においてリング電極による水素の捕捉は脱気した溶液中に比較してかなり小さい。このことはディスク電極で生成したH•が溶存酸素によって酸化されリング電極に到達できる水素濃度が減少したことによるものと考えられる。

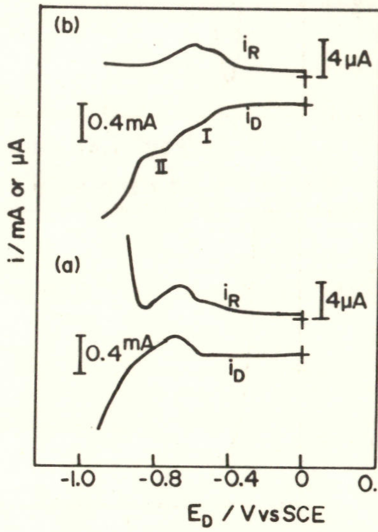


Fig.1, i_D-E_D and i_R-E_D curves. 2000rpm, E_D scan rate:0.2V/min, E_R:0.5V, (a)deaerated, (b)O_2 saturated solutions.

1) K. F. Blurton et.al., J. Electrochem. Soc., 116, 1476(1969).

K. Ogura, H. Ishikawa, Y. Danno

DG106

アルカリ水溶液中における鉄、ニッケルの電気化学的挙動

横浜国立大学 工学部 ○ 若林 公宏、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　エネルギーの有効利用推進のため膜法ソーダ電解では、その水素発生カソードの過電圧の切下げが注目され低水素過電圧カソードの開発が進められている。これまでの軟鋼カソードは０.３v 以上の過電圧をその水素発生に必要とするので、省エネルギーの点では不合理であるがカソード関係の鉄鋼は結果としてその防食電位にまで卑に分極され腐食を免かれるので省資源からは合理的であった。イオン交換膜の進歩は従来よりはるかに高濃度、高温のカソード　アルカリ液での操業を可能とし画期的な合理化をもたらしたが、これは鉄の防食に必要な電位を卑にずらすこととなり、低水素過電圧カソードの改良と相待って、カソード関係の鉄鋼がはげしい腐食域におかれることとなりその対策が重要となってきた。　本研究の目的は高濃度アルカリ中での鉄の腐食溶解挙動をニッケルとくらべて明らかにすることである。

方法・結果　純鉄、純ニッケルの挙動を研究の出発とするため、まず、鉄（99.998%）、ニッケル（99.997%）の各１mm径の 線を試料とし、0.05 ppm以下の鉄しか含まない水酸化ナトリウム溶液を全アクリル樹脂製の測定槽、 同一溶液で構成した水素電極（アクリル製）を基準電極として電気化学的測定を行った。図１は４０°C、0.3 M NaOH 中 での純鉄のボルタングラムであり、その酸化層が生成している＋３００mvから卑に電位走査すれば－３００mv に還元電流がみられ、反転し貴に走査すれば酸化電流がみられる。図２は、６０°C、３M NaOH 中で－５００mvに３０分間保持して定電位回路を開放した場合の鉄の浸せき電位の経時変化を示した。一定値を示すこの自然電位をアルカリ濃度、温度をかえて示せば図３である。

４０°～７０°においては、鉄はその温度、アルカリ濃度の水素電極電位より４０～６０mv卑でありアルカリ濃度ではかわらず　－RTln pH の依存性をもつので鉄／酸化物の不動態電位と考えられる。ニッケルではこの値が＋２００mv以上の水素電極電位よりはるかに貴な電位を示し、１０M NaOHという濃厚アルカリ中でもかわらない。このように水素発生電位を境に鉄はより卑でニッケルは貴という両者の電気化学的特性が鉄が腐食域にある環境においてもニッケルは安定に使用可能という明暗をわけることになっている。

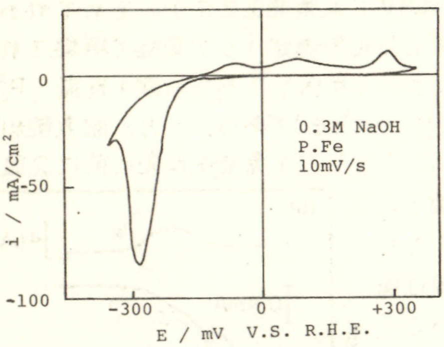


図１　アルカリ中の鉄のボルタングラム

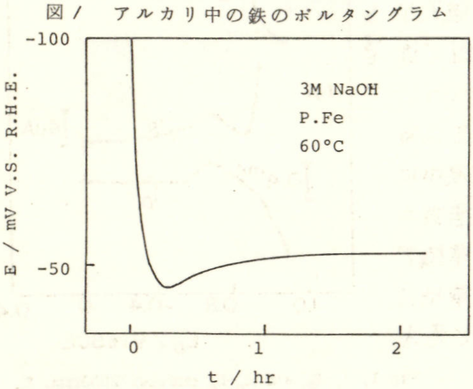


図２　アルカリ中の鉄の電位の経時変化

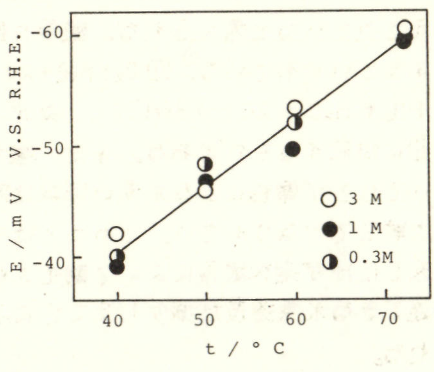


図３　鉄の自然電位のアルカリ濃度、温度との関係

K. Wakabayashi , K. Ota , M. Takahashi

DG107

硫酸水溶液中における白金電極の損耗

横浜国立大学 工学部 ○錦織 滋樹、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　白金電極のアノード損耗についての基礎的な知見を集積するために、まず硫酸溶液で酸素発生を行う場合の白金電極の損耗を明らかにする。とくに、酸素発生の電流密度、これできまる白金電極の電位および温度など電極の使用条件と電極の損耗との関連を明らかにする。

方法　白金電極の試料は純度99.9%、直径0.3mmの白金線を表面積を1 cm^2とした。これを下端を折り曲げたチタン線にはさみ、このチタン線をリードとして電解する。チタン線の白金とのコンタクトに必要な部分以外の溶液に触れる部分はテフロンチューブで絶縁した。電解液は1 M H_2SO_4、1 dm^3容量のパイレックス フラスコ中で、白金を対極として所定温度で所定時間にわたり定電流電解を行う。電解試験の前後の試料の重量をセミミクロ天びんでひょう量し、重量減少から損耗量を求めた。電解中の電位は、チタン線にはさまない白金線だけの電極を損耗試験と同一の条件で電解し、試験温度での電解液を用いて構成した水素電極に照合しiR誤差を除くためにインタラプター法を用いて測定した。

結果　40°Cで2 A cm^{-2}の電流密度の電解を行った場合の結果を100時間にわたって図1に示す。損耗量$-\Delta W$は電解時間の経過とともに直線的に増加し、この条件下では損耗速度V_{corr}は一定であることを示し、9 $\mu g\ h^{-1}\ cm^{-2}$となった。酸素発生の電流密度i_{O_2}を0.2～2 A cm^{-2}の範囲でかえても損耗は電解時間につれて直線的に増加して、電解時間にかかわらぬ一定の損耗速度が電流密度ごとに得られた。この白金電極の損耗速度V_{corr}と酸素発生の電流密度i_{O_2}との関係は図2に示す。40°C、電流密度が0.2～2 A cm^{-2}の条件下では白金の損耗速度は電流密度に比例して増加し$V_{corr} \propto i_{O_2}^1$となる。一定の電気量の酸素発生あたりの白金電極の損耗量である「電極損耗原単位（$\mu g\ Ah^{-1}$）」はV_{corr}/i_{O_2}（$\mu g\ h^{-1}\ cm^{-2}$/ A cm^{-2}）の関係であるから、40°Cの場合のような$V \propto i^1$の関係にあるときは電極の損耗原単位は酸素発生の電流密度によらず一定で5 $\mu g\ Ah^{-1}$となっている。図3は電極電位 E と酸素発生の電流密度i_{O_2}およびその場合の電極の損耗速度V_{corr}とをプロットしている。$E \sim \log i_{O_2}$がTafelの直線関係にあるのは当然であるが、$E \sim \log V_{corr}$も直線であって白金の損耗速度は電位の上昇につれて指数関数的に増加することが明らかとなる。また、40°Cではたまたま$\Delta E/\Delta \log i$と$\Delta E/\Delta \log V$が等しく、これで損耗速度と電流密度が1次の比例となることがわかる。

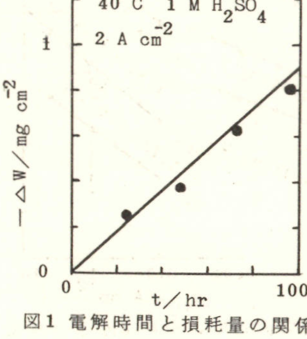


図1 電解時間と損耗量の関係

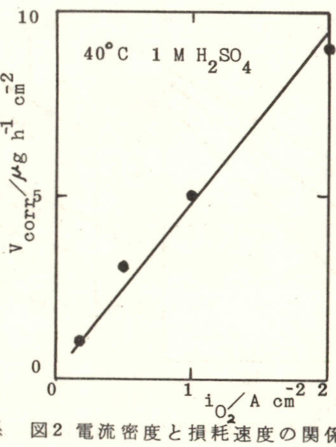


図2 電流密度と損耗速度の関係

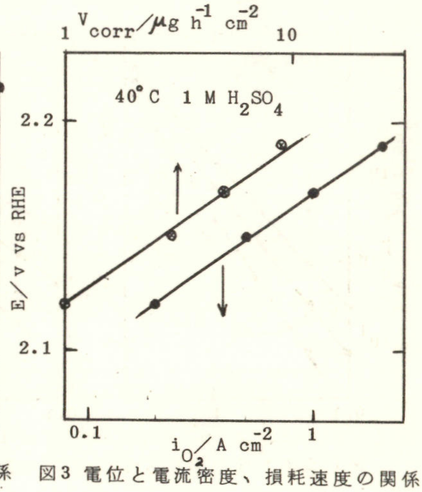


図3 電位と電流密度、損耗速度の関係

S. Nishigori , K. Ota , M. Takahashi

DG108

硫酸水溶液中におけるイリジウム電極の損耗

横浜国立大学 工学部 ○ 苅込 時夫、太田 健一郎、高橋 正雄

目的 方法 熱王水にも溶け難く白金族の中で最も安定なイリジウムのアノード損耗に関する知見の集積を目的として、白金に関する前報 DG １０７と同様な目的と方法で行った。試料は Johnson Matthey 社の純度９９.９％、直径０.５mm の線である。

結果 イリジウムは耐王水性では白金よりはるかにすぐれているのに、硫酸中での酸素発生では、特に電流密度が高くなると非常に速く損耗する。従って白金にくらべ短時間の電解試験で損耗結果が得られるので結果の集積は進んでいる。 図１はイリジウム電極で酸素発生を行った場合の電極の損耗速度 V_{corr} を酸素発生の電流密度 i_{O_2}、電解温度をかえて示している。電解温度が低いほど、電流密度が高いほど電極の損耗速度は増大する。４０°C での電流密度の高い場合で白金とくらべればイリジウムの損耗速度は１００倍以上で、その優れた耐王水性とは関連のない結果である。図１は V_{corr} と i_{O_2}を対数プロットしているので、その傾きから損耗速度の酸素発生電流密度依存性を求めれば５°で i_{O_2} の１.６乗、４０°で１.９乗、８０°では２.２ 乗となっている。酸素発生の電流密度を０.１～４ A cm^{-2} の範囲で１０倍に上げることは８０°C では電極の損耗を１００倍以上も加速することとなる。また、一定の電気量だけ酸素発生を行う場合の電極の損耗量である「電極損耗原単位 (g Ah^{-1})」は V_{corr}/i_{O_2}($\mu g\ h^{-1}cm^{-2}$/ A cm^{-2}) であるから V_{corr} が i_{O_2}の１次以上の依存性をもつイリジウムでは電流密度の増大で大きくなる。図２はこれを示し８０°の電解では電流密度を１０倍にすると損耗原単位は１５倍にもなるのがイリジウムの特徴である。図３は電極電位 E と酸素発生の電流密度 i_{O_2}およびその場合の電極の損耗速度 V_{corr}とを片対数プロットしている。E ～ log i_{O_2}は当然Tafel の直線となっているが、E ～ log V_{corr} も直線となっている。これらの直線をそれぞれ $E = a_o + b_o \log i_{O_2}$ および $E = a_c + b_c \log V_{corr}$ として図中に示した。損耗速度は電位が高いほど、温度も高いほど増大する。また、損耗速度の電流密度依存 $V \propto i^n$ のiの次数 は b_o/b_c であり、電極の損耗原単位の電流密度依存 $V/i \propto i^m$ におけるi の次数は $(b_o - b_c)$ をb_c で除したものとなる。前報の白金、４０° の場合は $b_o = b_c$ であったので n = １、m = ０ となったが、イリジウムのように $b_o > b_c$ では n＞１で m＞０となる。

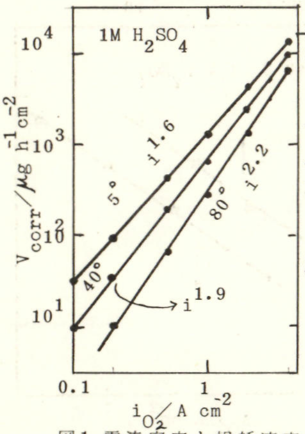


図1 電流密度と損耗速度

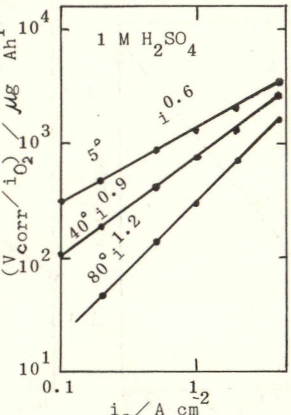


図2 電流密度と損耗原単位

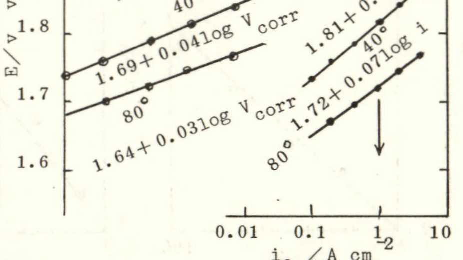


図3 電位と電流密度、損耗速度との関係

T.Karikomi, K.Ota, M.Takahashi

DG109

鉄フタロシアニンの空気極特性に及ぼす効果

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所
°平井敏郎，山路昭彦

1. 緒言　金属空気電池用空気極の特性向上のため，鉄フタロシアニン（FePc）を触媒として含有し，その含有量と空気極の各特性面に及ぼす効果との関連を検討した。

2. 実験方法　空気極は，炭素粉末（200メッシュ通過），ケッチェンブラックEC，テフロン及びNi網から構成し，これにFePcを炭素系材料表面積$1m^2$当り$3.5\times10^{-5}g$から$1.0\times10^{-3}g$の範囲で硫酸を用いた沈殿法によって含有し，空気極特性の変化を調べた。

分極特性，繰り返し特性は1N KOH中で測定した。電極の空げき率は，ヘリウム－空気ピクノメータを使用して求めた。また，Ni網を取除いた空気極シートについて，インストロンを用いてクロスヘッドスピード1cm/minで引っ張り強度を測定した。

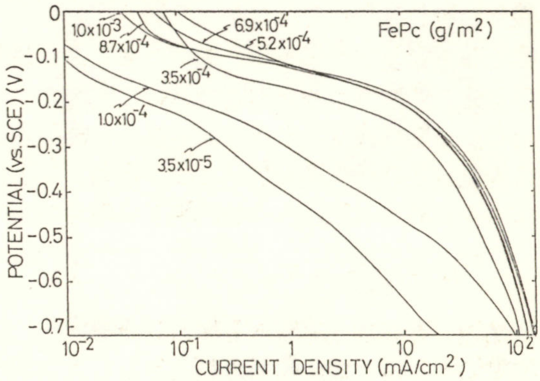


図1．各種FePc含有量の空気極の分極曲線

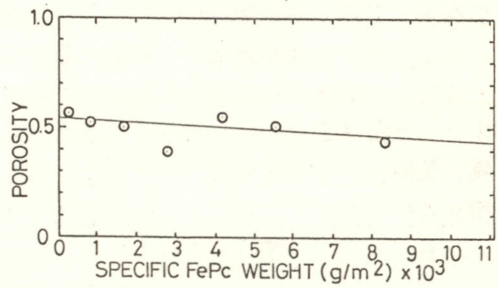


図2．空げき率の変化

3. 結果　FePc含有量による分極特性の変化を図1に示す。含有量が$5.2\times10^{-4}g/m^2$までは，含有量の増加とともに顕著な特性の向上がみられる。これ以上になると特性はFePc含有量によらず一定の特性を示した。一方，FePc含有量と空げき率の関係を図2に示した。含有量の増大につれ空げき率は若干減少するが，特性には殆んど影響のない範囲の変化である。従って，FePc含有量の分極特性への影響は，FePcが炭素系材料の表面を被覆した結果と考えられ，$5.2\times10^{-4}g/m^2$で空気極反応に寄与する反応点がほぼ全領域被覆され活性となることが指摘できる。また，繰り返し特性は，FePcの含有量が多いほど，掃引繰り返しによる電流値の変動が小さく安定だった。

さらに，空気極の機械的強度として引っ張り強度を測定した結果を図3に示す。FePcの増加とともに引っ張り強度は小さくなっているが，実用的には全く影響のない範囲であった。

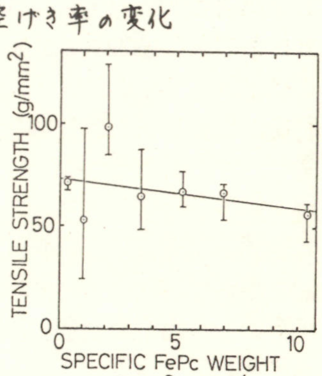


図3．引っ張り強度の変化

DG110

Li電池用混合溶媒系電解液の特性

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所

○鳶島真一，山路昭彦

1)目的　近年，高エネルギ密度Li電池への適用を目的に導電率及びLiの充放電効率の高い電解液の研究が盛んに行なわれている。プロピレンカーボネイト(PC)は電解液溶媒として種々の利点を有しているが二次電池用としては必ずしも充分ではない。本研究ではPC－低粘度溶媒混合系電解液を用いる事により電解液特性の改良を試みた結果を報告する。

2)方法　電解液は蒸留溶媒に溶質を溶解させた後，モレキュラシーヴスで脱水したものを用いた。Li極は線状Liをペレット状に圧縮成型したものを用いた。導電率は交流ブリッジ法により，Li極の充放電効率(E_{ff})は作用極としてPt極を，対極としてLi極を用いたセルを組み式(1)により算出した。イオンの輸率は濃淡セル構成による起電力法より求めた。

$$E_{ff} = \frac{Q_s}{Q_p} \times 100 \quad (\%) \qquad (1)$$

Q_s：Pt極からLiを溶解させるのに要した電気量

Q_p：Pt極にLiを析出させるのに要した電気量

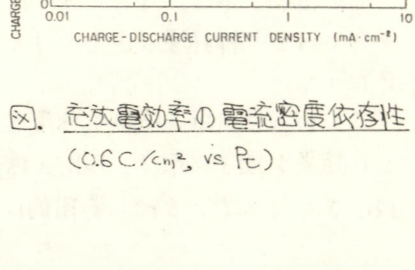
3)結果　表に混合溶媒系電解液の導電率(κ)，Liの充放電効率(E_{ff})等の電解液特性を示した。混合系では単独系に比較して高いκを示し，ある混合比で極大値を示した。この最適混合比は溶質濃度及び種類に依存せず溶媒のみの物性に依存し，この最適混合比のε_m/η_mパラメータ(誘電率，粘度の算術平均比)を算出すると一定値(23～24)を示した。PC－THF系を用いて輸率測定等により混合系におけるκ向上の機構を考察した。その結果，Li^+イオンの周りの溶媒和構造変化に基く(THF－Li^+ 1:1錯体)実質的なイオン半径の減少と溶液の低粘度化がκの向上に寄与しているものと考えられる。充放電効率はPC－THF系でPC単独系より10％程高い値を示し($5mA/cm^2$, $0.3C/cm^2$)，E_{ff}のTHF混合比依存性はκの場合と同様の変化を示し極大値を示した。さらに図に示す様に一定容量下($0.6C/cm^2$)でのPC－THF中でのE_{ff}は電流密度依存性が小さく，PCやTHF単独系とは著しく異なった挙動を示している。これはLiに対して低反応性のTHF雰囲気が形成された事と混合系による導電率の向上効果が相乗的に働いている事を示している。

表．混合溶媒系電解液の特性

電解液	PC/LVS [a]	$κ\times10^3$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	$\widetilde{E_{ff}}$ [b] (%)	ε_m/η_m
$2M LiClO_4$-PC-THF	4/6	9.8	81.3	23.3
$1.25M LiClO_4$-PC-DMSO	2/8	14.8	55.0	24.2
$1M LiClO_4$-PC-DOL	6/4	8.9	54.2	—
$1.5M LiClO_4$-PC-DME	5/5	11.5	48.4	24.0
$2M LiClO_4$-PC	—	4.3	67.8	25.6
$2M LiClO_4$-THF	0	5.2	63.9	16.5

a)低粘度溶媒(体積混合比)

b)10サイクルの平均充放電効率($5mA/cm^2$, $0.3C/cm^2$, vs. Pt)



図．充放電効率の電流密度依存性

($0.6C/cm^2$, vs Pt)

DG111

リチウムイオン導電体Li_3Nに関する研究

東京理科大学工学部　○北折 典之　長野 亮一　小松 茂
桑野 潤　加藤 正義

1. 目的　Li_3Nは室温付近で最も高いリチウムイオン導電性を示す固体電解質として、特に注目を集めている。しかし、そのイオン導電率σは、25℃で10^{-3}～10^{-4} ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$) と、研究者によって幅があり、不明な点も多い。そこで本研究では、その高イオン導電率を確認すると共に、非導電性窒化物BNを添加した場合の導電率変化を調べたので報告する。

2. 方法　Li_3Nは自製のステンレス反応容器内でLi金属(99%)とN_2ガス(99.9995%, 12気圧)との直接反応によって合成した。BNは和光純薬製特級を用いた。Li_3NとBNを充分混合後、円形ペレット($10^{\phi}\times 2^{t}$ mm)に、3.1 t/cm²で加圧成形し、真空中(汚染を最小限にするため)で650℃、1時間焼成した。同定は、X線回折法で行なった。インピーダンス測定は、試料の両面にAuを蒸着させ、LF・インピーダンス・アナライザー(YHP製)を用いて、周波数範囲5 Hz～13 MHz、印加電圧0.1 Vで行ない、得られた結果を複素インピーダンス平面上で解析した。試料の取り扱いは全て、乾燥アルゴン中で行なった。

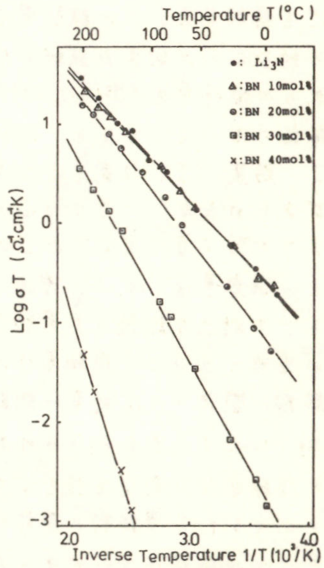
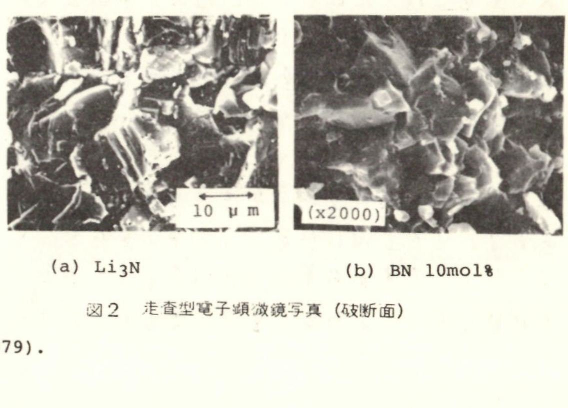


図1　バルク導電率の温度変化

3. 結果　図1に示したように、Li_3N焼結体は室温でのバルク導電率が2×10^{-3} ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)、活性化エネルギーは、0.26 (eV) という値が得られた。これは現在報告[1]されている中で最高の値とほぼ一致する。次に、Li_3NにBNを添加した系のBN 0～50モル%の組成範囲では、X線回折により、中間化合物Li_3BN_2がBNの添加した量にほぼ比例して生成することがわかった。Li_3BN_2が非導電相であるにもかかわらず、図1に示したようにBN 10モル%での導電率がLi_3Nに匹敵した高い値を示すという興味ある結果が得られた。図2は同条件で焼成した(a) Li_3N (b) BN 10モル%試料の焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡写真で、比較するとLi_3Nに比べBN 10モル%では、ほとんど気孔がなくかなり緻密になっていることがわかる。従ってこの原因の1つとしてLi_3BN_2は単に導電を阻害しない電気的不活性相として、Li_3N母組織中に分散し、焼結体の緻密化を促進するように働くため、本来、低下すべき導電率がLi_3N単味と同程度に保たれたと思われる。



(a) Li_3N　(b) BN 10mol%

図2　走査型電子顕微鏡写真（破断面）

1) U.V.Alpen,J.Solid State Chem.29,379(1979).

N.kitaori, R.nagano, S.komatsu, J.kuwano, M.kato,

DG112 コバルトを添加した焼結式ニッケル電極の容量特性
―浅い放電の反復に伴う容量低下―

関東学院大学工学部 ○佐々木 康，森 等，杉田蔵信

1 目的 焼結式ニッケル－カドミウム蓄電池の陽極板にコバルトを添加し、その活物質利用率を向上させることは従来から行なわれているが、コバルトを添加した場合の耐久力特性についてはその詳細な報告例をあまりみない。そこで本研究においては、実用電池に近いともみられる浅い放電を連続した場合の充放電特性を検討した。

2 方法 焼結式ニッケル基板を、比重1.78，温度90℃の硝酸ニッケル水溶液並びに比重1.19，温度室温の硝酸コバルト水溶液を用い化学含浸法で交互に含浸し、コバルト含有量約10wt%の陽極板を製造した。これに焼結式カドミウム極板2枚を組み合わせ、電解液として比重1.30の水酸化カリウム水溶液を用い、容量約1.60Ahのニッケル－カドミウム蓄電池を構成した。この試験電池を、充電；0.3A 4時間，放電；0.4A 2時間を1サイクルとして約500回の耐久力試験にかけ、その間0.2C放電で放電容量の確認、さらにまた充電終期からの陽極電位（Hg/HgO・6M KOH基準）を測定した。なお比較のためにコバルト無添加の陽極板を用いたニッケル－カドミウム蓄電池を同時に試験した。

3 結果 浅い放電をくり返すとその後の0.2C放電で、コバルト無添加の電池に容量増加がみられたが、一方コバルトを添加した電池は放電容量の低下がみられ、容量低下率は最大で47%となった。しかし0.2Cで0.8Vまでの放電を反復するにつれ容量はしだいに増加し、最終的にはもとに回復した。そこで耐久力試験の充電終期からコバルト添加，無添加双方の電池について、陽極電位の測定を行なった。測定は、充電終期－開路－0.2C放電－開路の各状態である。この結果をFig.1に示す。またFig.1の放電の後再度0.3Aで充電し、同様な陽極電位の測定を行なった結果をFig.2に示す。Fig.1とFig.2を比べると充電終期の陽極電位に変化がみられる。コバルト無添加の極板は浅い放電の反復により充電終期電位が上昇し良く充電された状態となり、耐久力試験直後の0.2C放電において放電容量の増加をもたらす。一方コバルトを添加した極板は、Fig.1から放電容量の150%を充電した状態では、まだ安定な電位に到達していないと認められる。すなわちこれは充電に、より長時間を要するようになったものとみられ、放電容量に対し140%程度の充電では充電不足の状態になると考えられる。しかし深い放電（0.2C放電）を行なうとFig.2にみられるように、充電終期電位への到達が容易となり良く充電された状態となるため放電容量の回復をもたらす。

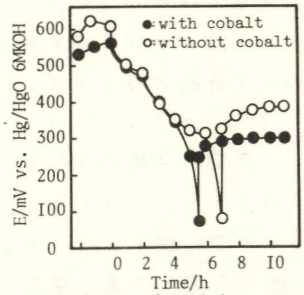


Fig.1 Change of positive potential during charge-open circuit -0.2C discharge-open circuit process (from recycle charging)

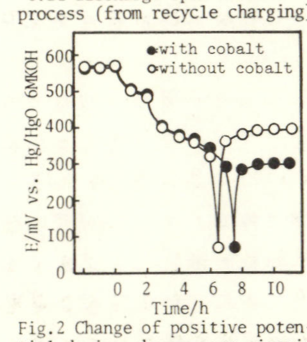


Fig.2 Change of positive potential during charge-open circuit -0.2C discharge-open circuit process (after once 0.2C discharge)

Y. sasaki, H. mori, K. sugita

DG113

常温作動のAl／FeS_2型有機溶媒系二次電池（第3報）
－IRの低減化－

東京理科大学理工学部

小浦延幸，○由井俊毅

1. 目的

安価で軽量大容量な二次電池の開発が盛んであるが、われわれは有機溶媒系電解液を用いるAl／FeS_2型二次電池を取り上げて検討を続けている。[1] 充電時のAl電着の良さ、ならびに常温作動を目標に種々検討してきたが、今回は、有機電解液の大きな問題点である、液抵抗の低減化を試みるとともに、電極の電気化学的挙動についても調べた。

2、 方法

電極、電解液の作製法、ならびに充放電のテスト法は前報[1]と同様である。アルキルピリジニウムクロライド（ＲＰＣ）系と溶媒の混合は、所定量の溶媒にＲＰＣ系を徐々に加えることにより行なった。なお、電解液の調製はいずれも窒素雰囲気中で行なった。サイクリックボルタムメトリーでは参照極、対極はともに99.99％Al棒（φ３）を用いた。

3. 結果

0.5M $AlCl_3$－0.5M $LiAlH_4$－ＴＨＦ系で最も高電圧（2.3Vと1.0Vの２段波）、高容量（理論容量の15％）が得られたが、Al極のサイクリックボルタムメトリー、定電位電解等の解析により、電池反応にLiの関与が認められ、Al電池としては好ましくないと判断された。これを防ぐには、電解液そのものを改良する必要があろう。ＲＰＣ系については、ＭＰＣ、ＢＰＣを用いることとし、$AlCl_3$との比が１：２となるようにしたが、有機溶媒を加える検討も行なった。このことにより、例えばＢＰＣ系の場合導電率は$4.13\times10^{-3}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$であったが、ベンゼンあるいはトルエンを加えると前者は$1.22\times10^{-2}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$、後者は$1.02\times10^{-2}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$と大幅に上昇した。そこで、ＲＰＣ系にベンゼンあるいはトルエンを加えたものについて、Al極のサイクリックボルタムメトリーを行なった。一例として、ＢＰＣ系にベンゼンを加えたものについて、Fig.１に示したが、溶媒を加えない場合に比べて大幅に分極が小さくなり、他のものも同様の結果となった。さらに、FeS_2極の電極反応を推定する一助として、サイクリックボルタムメトリーを行なったところ、いずれの場合もカソード方向で２つ、アノード方向でそれに対応する２つのピークが現われ、可逆反応が起っていることが示唆された。これらの結果から、ＲＰＣ系にベンゼン、トルエン等の溶媒を加えた系は非常に有望であると考えられたので、現在電池作動実験を続けている。

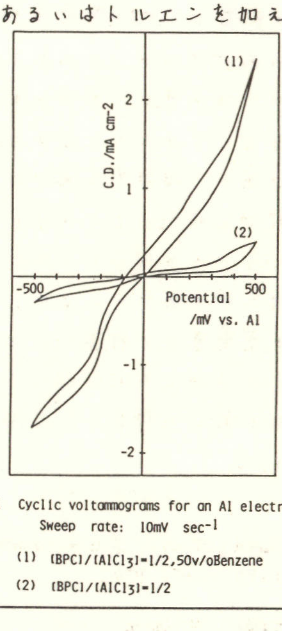


Fig.1 Cyclic voltammograms for an Al electrode.
Sweep rate: 10mV sec^{-1}

(1) $[BPC]/[AlCl_3]=1/2$, 50v/oBenzene

(2) $[BPC]/[AlCl_3]=1/2$

文献 1) 高橋、小浦、電化、50、701（1982）

N. Koura , T. Yui

DG114

Al/FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発（第4報）RRDEによる電極反応の解析

東京理科大学理工学部　　○高橋節子・小浦延幸

1. 目的：新型電池の一つとして$Al/AlCl_3-NaCl-KCl/FeS_2$溶融塩二次電池の研究を続けているが、特にAl極の電極反応に注目し、その解析を試みることとした。本研究では、ＲＲＤＥ法を用い、反応中間体の存在を確認するとともに、電極反応機構をも考察しようとした。また、上記電池への有効な添加剤の影響についても検討した。

2. 方法：ＲＲＤＥは補足率0.44のＧＣディスク－ＧＣリング電極とし、絶縁にはテフロン収縮チューブを、接点には$Ag-C$を使用した。回転装置付大型グローブボックス中にセルをセットし、デュアルポテンショガルバノスタット、ファンクションゼネレーター、X-Yレコーダーを組み合わせて測定した。Alの電着量の分析には、オキシンによる吸光分析法を用いたが、所定電位での定電位電解（通電量約2クーロン）の後、電着物を酸に溶解し、分析に供した。

3. 結果：析出反応においては、Fig. 1に示すように$i_D \sim \eta$カーブは二段波を示したが、E_D $-500mV$ vs. Al付近からi_Dが立ちあがるとともに、$-50mV$ vs. Alに設定したリングにアノーディック電流が流れはじめた。このことより、E_D $-500mV$ vs. Alより卑では反応中間体の生成することが予想され、Rollandら[1]の報告とも考え合わせるなら、ディスクの一段目のプラトーでは$Al_2Cl_7^-$からAlが析出し、二段目の立ちあがりからは、$AlCl_4^-$からの還元反応による中間生成物としてのAlイオンの生成が予測された。それを裏づけるため、所定電位でのAlの析出量をオキシンによる定量分析から求めたところ、Table 1のように得られた。理論量（3電子反応が進行するとして計算したもの）に対する効率は、Alの電着性が悪い上、微量分析のためややバラツキはあるが、$-500mV$より貴ではほぼ一定で、$Al(0)$となる反応が進行しているとしてよさそうである。また、$-500mV$より卑においては効率は徐々に低下して来、この二段目では別のカソーディック反応もおこっていることが明らかとなって、中間体の生成がより強く裏づけられた。なお、所定電位で所定量電着して後直ちに$500mV$ vs. Alでアノーディック反応を行なわせ、そのクーロン数を比較した結果も、ほぼ同様の傾向を示した。

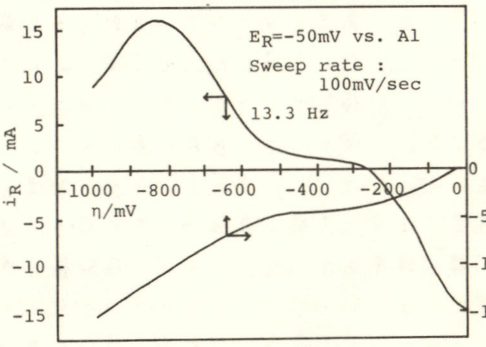


Fig.1　i~η at RRDE.　Bath : 60mol%$AlCl_3$ - 28.4 mol%NaCl - 11.6mol%KCl

Table 1　Al deposition.

Disk Potential (mV)	Electricity (coulomb)	Weight (mg)	Efficiency (%)
-100	2.000	0.142	76.1
-200	2.001	0.139	74.5
-300	1.999	0.140	75.4
-500	1.998	0.124	66.6
-700	2.001	0.094	50.4
-800	1.973	0.074	40.2
-900	2.026	0.057	30.2

1) P. Rolland, et al., J. Electrochem. Soc., 123 (9), 1299 (1976)

S. Takahashi, N. Koura

DG115

小型レドックス・フロー型電池による充放電実験
第一報　イオン種の充放電性能に及ぼす影響

電子技術総合研究所　　(株)荏原製作所*
○三根孝一*，金子浩子，野崎 健，小沢丈夫

1．目的：電力貯蔵を目的とするレドックス・フロー型電池の当面の主要な技術開発課題は，①レドックス水溶液系，②電極，③電解セルなどである．電極については，すでに約40種類の炭素繊維を入手し，レドックス・フロー型電池の開発目標性能を満足しうる炭素繊維を発見した[1]．レドックス水溶液には，(Fe^{3+}/Fe^{2+})−(Cr^{2+}/Cr^{3+})の塩酸酸性溶液を採用し，分極の大きい負極液(クロム液)を中心に検討を行っている．負極液中の塩酸濃度はエネルギー密度(塩化クロムの溶解度)および電池性能(電極反応)を考慮して決定される．塩化クロムは塩酸濃度により溶液中で存在するイオン種が異なるので，これが電池性能に影響する．本研究では，イオン種の違いが電池性能に与える影響を明らかにするため，塩酸濃度および放置期間の異なる負極液を用いて，電池性能の比較を行ったので報告する．

2．方法：1×10cmの電極面積をもつ小型レドックス・フロー型電池(ミニセル)の構成をFig-1に示す．ミニセルは炭素繊維電極(日本カーボン(株)WGP−H正負極共各2枚)，隔膜(旭硝子(株)CMV)，バイポーラプレートおよび銅板より構成されており，ポンプにより約3ml/minの流量で正負極液を供給した．負極液は塩化第二クロム(和光純薬(株)1級)を1，3，4.5M塩酸に加え1Mとした．また正極液(鉄液)は塩化第一鉄および第二鉄(昭和化学(株)1級)をそれぞれ1M含むように調製した．負極液6ml，正極液70mlを使用し，充放電はFig-2に示すように室温で400mA(電流密度40mA/cm²)の定電流充，放電，さらに完全放電のための定電圧放電の手順で，2回充放電操作を繰り返した．

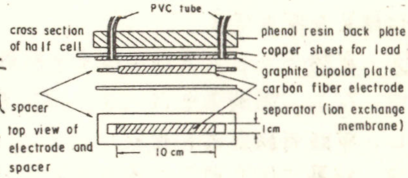


Fig.1 Schematic of mini-cell

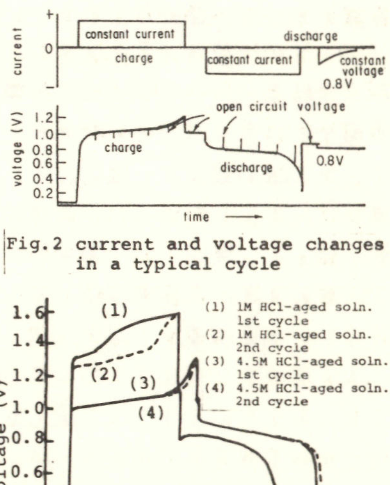


Fig.2 current and voltage changes in a typical cycle

3．結果：①負極液調製後長期間(約1年)放置したものはFig-3に示すように低塩酸濃度で第一と第二サイクルの充電特性がとくに大きく変化している．これは一度充放電を行うとイオン種が変化することを示すものと考えられる．②調製直後(5時間以内)の負極液は各サイクルの充電特性に大差を生じない．③各サイクルにおける放電特性の差はない．④塩酸濃度により電池性能が大きく変化するので十分な配慮が必要である．⑤充放電に伴なうイオン種の変化については別報を参照されたい[2]．

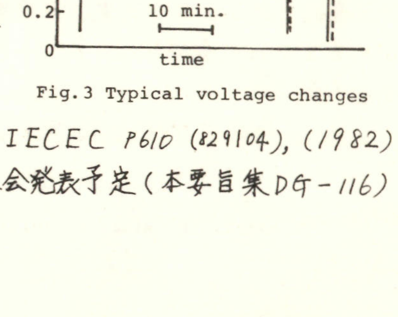


Fig.3 Typical voltage changes

4．引用文献：(1)　K.Nozaki，T.Ozawa：Proc. 17th IECEC P610 (829104)，(1982)
(2)　金子ほか：82年電気化学合同秋季大会発表予定(本要旨集DG−116)

K.mine,H.kaneko,K.nozaki,T.ozawa

DG116

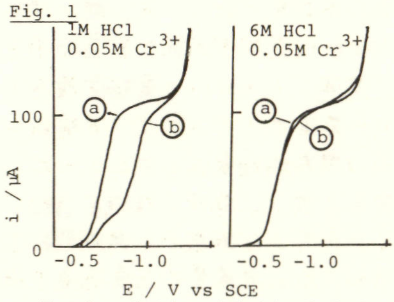
塩化クロム塩酸負極液の充放電に伴なう化学種の変化

電子技術総合研究所・(株)荏原製作所*

°金子浩子・三根孝一*・野崎 健・小沢文夫

1．目的：通産省工業技術院のムーンライト計画の新型電池電力貯蔵システムの研究開発において，電総研ではレドックス・フロー型二次電池の研究開発を進めている。[1] この電池では正極液に塩化鉄，負極液に塩化クロムを，それぞれ塩酸酸性水溶液として使用している。正極液の特性はとくに問題はないが，負極液は電極反応が遅く，塩酸濃度依存性および溶液の経時変化，充放電による特性変化などの問題が見出された。[2] 塩酸水溶液中で3価クロムは① $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$，② $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$，③ $[CrCl_2(H_2O)_4]^{+}$ の3種類の錯イオンとして存在することが報告されており，[3] これらの錯イオン種の置換反応は遅い。そこで，上述の充放電に伴なう特性変化を解明するため，吸光分光法，および直流ポーラログラフ法により検討した結果を報告する。

Fig. 1



a　Fresh solution (Within 1 day)
b　Aged solution (over 1 year)

2．実験：クロム負極液は全て別報[2]と同様に調製した。なお，塩酸濃度は1，3，4.5，6，9 mol dm^{-3}(M)とし，市販特級塩酸を使用した。

3．結果：(1)文献[3]に報告されている各錯イオンの吸収スペクトルに基づき，1～9M塩酸中で，上記各錯イオン①～③が存在することを確認した。

(2)1年間放置後の負極液をポーラログラフ法で検討した結果(Fig. 1)，1～5M塩酸中では2段波を示し，6～9M塩酸中では第1波のみが認められた。吸収スペクトルを参照して，第1波が錯イオン種②，③，第2波が錯イオン種①の還元波に対応すると判断した。両波の波高比から，吸光法に比べ確実に錯イオン種①と②+③の割合が測定可能である。

(3)調製直後の負極液は錯イオン種①を含まないが，長期間保存すると低塩酸濃度で安定な錯イオン種①が生成する（Fig.1）。

(4)負極液中に存在する錯イオン種①が充放電により消失すること，および錯イオン種①還元電位が，錯イオン種②，③に比べて0.25V程度卑であることは，前報[2]の充電特性をよく説明するものといえる。

(5)Fig.2に示すように充電した負極液を空気酸化すると錯イオン種①が生ずるので，電解酸化と異なる酸化メカニズムが予想される。

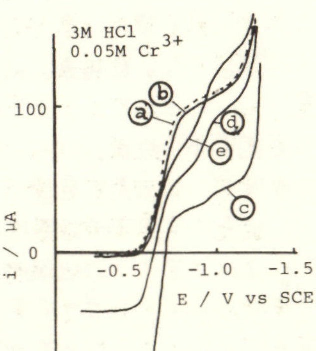


Fig. 2

a Fresh solution
b Within 1 hr after 2 times charge-discharge
c 20 min. after charge
d 2 hr after charge
e 17 hr after charge

4．文献：

(1) K.Nozaki, T.Ozawa: Proc. 17th IECEC, P610 (829104),(1982)

(2) 三根ほか：本大会発表予定(要旨集DG115)（1982）

(3) Y.Narusawa, et al：J. Inorg. Nucl. Chem, 29, 123 (1967)

H. kaneko, K. mine, K. nozaki and T. ozawa

DG117

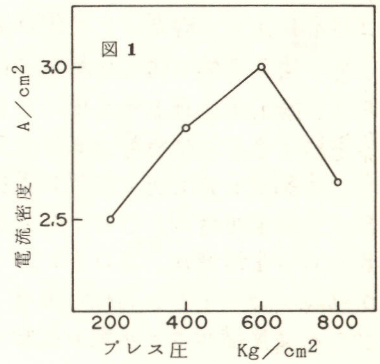
硫酸型燃料電池用水素極の高電流密度化

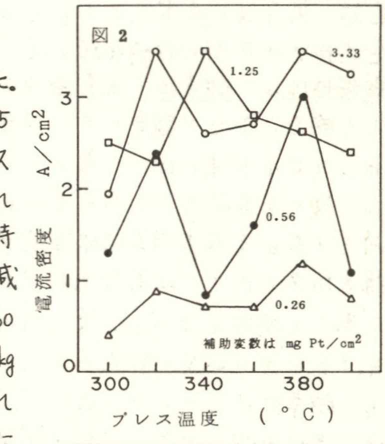
山梨大工　本尾　哲，°佐野昭彦，古屋長一

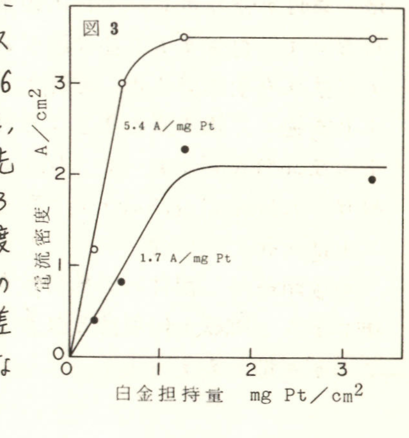
[目的]反応層とガス供給層を有する燃料電池用電極(甲斐Ⅱ型)は、反応層全体に亘って①ガス供給網,②電解液網,③その中における担持触媒の分散,④集電網をつくり出すことを設計思想としている。この電極の作製方法としてプレス法で行なった場合、プレス条件により上記①②④が影響をうける。本研究はプレス温度,プレス圧を変えることにより①②④の最適化をはかり、硫酸型燃料電池用水素極の高電流密度化をはかる。

[方法]ガス拡散層には、VulcanXC-72RとPTFEからなる粉末(GSP)を使用し、反応層には、白金触媒を担持したVulcanXC-72RとGSPからなる粉末を使用した。これらの粉末を銅メッシュにホットプレスした。作製した電極は20%硫酸電解液を用い、半電池試験法により60°C, 1 atmにおける水素酸化の電流密度を測定し、可逆水素電極に対し25mV分極下の電流密度で活性比較した。

[結果]最適な電極構造を得るため反応層に白金担持(0.56mg/cm²)した原料を用い、プレス温度300°C~400°C,プレス圧200kg/cm²~800kg/cm²の範囲でプレス条件を変化させそれぞれの条件下で電極を作製した。その結果、プレス圧一定の時プレス温度により活性の増減が得られた。さらにこの増減はプレス圧の増加により低温側にシフトする。プレス圧600kg/cm²で活性最大となる(図1)。最適プレス条件は380°C,600kg/cm²である。この時、電流密度3A/cm²(at 25mV R.H.E.)が得られた。これは前回報告した2.5A/cm²(at 100mV R.H.E.)の約5倍に相当する。この電極での必要白金量を求めるため、プレス圧600kg/cm²において白金担持量を3.33mg/cm², 1.25mg/cm², 0.56mg/cm², 0.26mg/cm²で変化させた。この時、プレス温度320°C, 380°Cに活性の高い点が得られた(図2)。この結果は、先の最適条件とも一致する。白金担持量と活性の関係を図3に示す。これは前述の①②④がプレス条件によりどの程度影響されるかを示したものである。その結果、水素酸化の電流は白金量に対して5.4A/mgPt~1.7A/mgPtと3倍以上の差が得られた。600kg/cm², 380°Cの条件で電極構造が最適となり、高電流密度化と白金量の低減が可能となった。







S. Motoo, A. Sano, N. Furuya

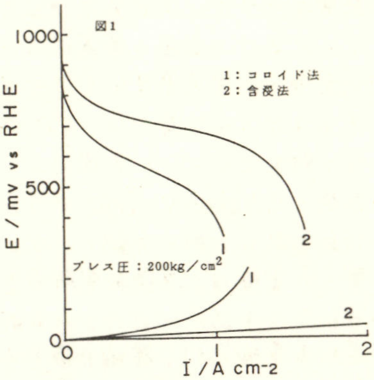
DG118

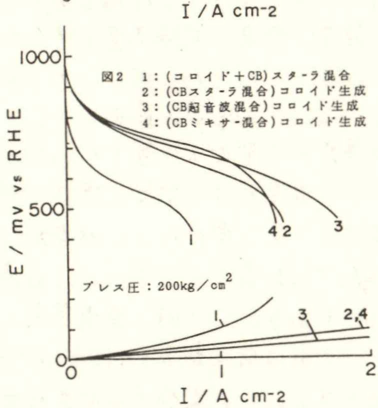
リン酸型燃料電池用白金触媒の担持方法と電極特性

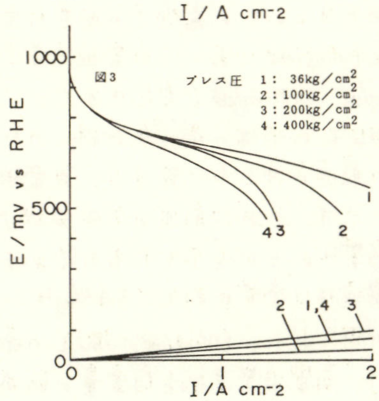
山梨大工　本尾　哲，°富川光博，渡辺政広

〔目　的〕燐酸型燃料電池用電極の高出力密度化にとって、活性層構造、あるいは、白金触媒の分散度は、重要な因子である。そこで、当研究室における含浸法，Jalan 等によるコロイド法の二種類の白金担持法を取り上げ、比較検討した。

〔方　法〕電極の構成材料及び作製方法；ＰＴＦＥによる撥水化処理したＣＢ（以下ＧＳＰ），撥水化処理を施さないＣＢ（以下ＬＳＰ）を用い、集電網つきガス供給層上にＧＳＰとＬＳＰの混合物を付け、冷間プレスを施し360°C焼成して電極とした。ＧＳＰへの白金担持は、コロイド法及び含浸法によった。ＣＢへの白金担持は、コロイド法によった。白金担持量は、0.56mg/cm²とした。1atmの水素、酸素の分極特性を、190°Cの濃厚燐酸中で半電池試験した。







〔結　果〕コロイド法及び含浸法を用いて、ＧＳＰに白金担持させた時の分極曲線を図1に示す。含浸法による電極特性は、酸素極・水素極特性共に前者と比較して著しく勝る。ＴＥＭ観察から、含浸担持法による白金粒径は、コロイド法に比べて著しく小さい事が判明した。次に、種々の条件で、コロイド法により直接ＣＢに白金担持させた。それを撥水化処理後電極とした。その分極曲線を図2に示す。硝酸酸化処理したＣＢを、ミキサー中で激しく撹拌しながら、還元剤により、塩化白金酸を還元する方法が最良の結果を与えた。図1と図2の比較から、酸素特性についてコロイド法は、含浸法に対し30%増の活性が得られた。ＴＥＭ観察においても、この方法において、白金がより高分散であることが分かった。この方法で白金担持させ、冷間プレス圧を変化させて作製した電極の分極曲線を図3に示す。酸素還元特性は、プレス圧36kg/cm²において、1A/cm² vs 700mV，水素酸化特性は、1.5A/cm² vs 25mV という高出力密度が得られた。

上述の如く、今後さらに、活性層構造の最適化，また、白金触媒の，担体への高分散度化・活性層内の分布制御により、触媒の利用度を改善し、分極特性を改善することが可能と考えられる。

S. Motoo, M. Tomikawa, M. Watanabe

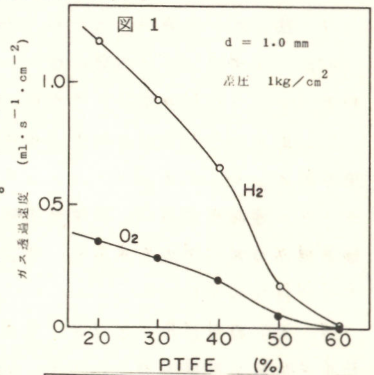
DG119

燃料電池用ガス拡散膜の特性その(2)

山梨大工　本尾　哲，°藤原一生，古屋長一

〔目　的〕　前報においては、燃料電池用ガス供給層としてのクヌンゼン拡散膜の再現を行い、そのガス供給能等について報告した。今回はさらにこのクヌンゼン膜について、ガス供給層としてより優れた膜とするために、膜の特性と原料粉組成・作成条件との関係および各特性間の関係を明らかにすることを目的として本研究を行った。

〔実験方法〕　原料としてカーボンブラック(デンカブラック)とPTFEディスパージョン(ダイキン工業のD1)を用いた。これらを種々の比率で混合し、それぞれの原料粉(GSP)を得た。GSPを金型に入れホットプレスを行い、厚さ1mm、径40mmのディスク状の膜を作った。ガス透過能・抵抗の測定方法は前報と同様である。



〔実験結果〕　図1にGSP中のPTFEの割合とそれから得られる膜のガス透過能との関係を示した。この図から膜のガス透過能はPTFE量が多くなるほど低下することがわかる。またガス透過能はプレス温度の上昇につれて減少し、プレス圧力に対しては400kg/cm²程度までは急激に減少するが、それ以上の圧力を加えてもあまり減少しないことがわかった。膜の抵抗は、GSP中のPTFE量の増加に対しては、厚さ方向は増加し、面方向は逆に低下することが、またプレス温度・圧力に対してはガス透過能の場合とほぼ同様に変化することがわかった。

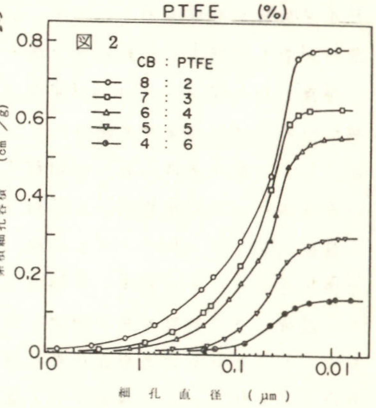
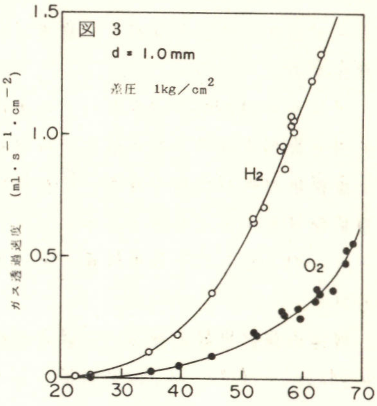


図2に図1で示した膜の孔径分布を水銀圧入法により測定した結果を示した。この図から0.1μm以下の細孔が65〜85%ほど存在し、PTFE量の増加につれて気孔率が減少することがわかる。図3は、さまざまな作製条件・原料粉組成の膜のガス透過能とその気孔率との関係である。この図は膜のガス透過能がその気孔率によって一義的に決められることを示すものである。抵抗についてもこのような関係が成立するが、抵抗の場合にはPTFE量にも影響されることがわかった。上記、特性からPTFE量が20〜40%の膜は高出力密度の燃料電池用ガス拡散膜として十分な特性を有することがわかった。以上、膜の特性とその作成条件等との関係を明らかにすることができた。



S. Motoo, I. Fujihara, N. Furuya

DG120

アルカリ型燃料電池用酸素極の高電流密度化

山梨大工 °本尾 哲，佐野昭彦，古屋長一

〔目 的〕アルカリ型燃料電池の酸素極は，研究当初0.25 A／cm²（700mV R.H.E.）程度であった。その後，硫酸型と同じ設計思想に基づきプレス法で作製した電極では，かなりの高電流密度化が達成されたのでその結果を報告する。

〔方 法〕ガス拡散層には，Vulcan XC-72R とPTFEからなる粉末（GSP）を使用し，反応層には，Vulcan XC-72R とGSP からなる粉末（プレス後白金担持・塗布法）又は予め白金担持したVulcan XC-72R とGSP からなる粉末（含浸法）を使用した。これらの粉末を銅メッシュにホットプレスした。作製した電極は25%水酸化カリウム電解液を用い，半電池試験法により60℃，1atmにおける酸素還元の電流密度を測定し，可逆水素電極に対して700mV 分極下で活性比較を行った。

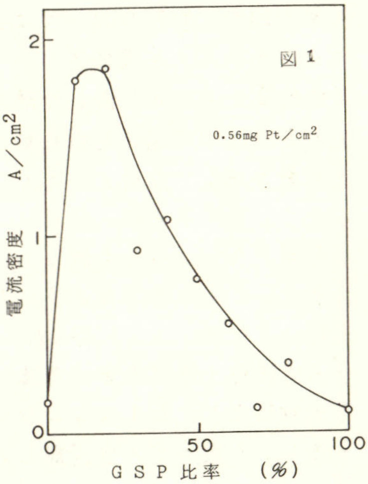
〔結 果〕設計思想に基づき，塗布法により作製した電極のGSP比率と活性の関係を図１に示す。GSP を反応層に混入することで活性が著しく向上し，約20%で極大活性を示した。

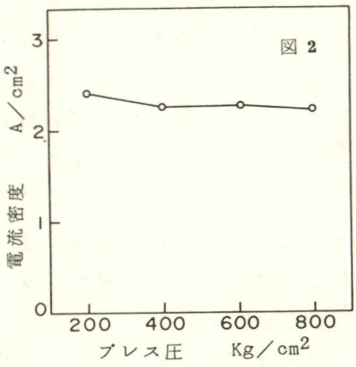
電極の耐久性の点から GSP比率は30%とし，２種の白金担持方法についてプレス条件を検討した。その結果，塗布法では再現性に乏しく，塗布条件の統一が困難であった。

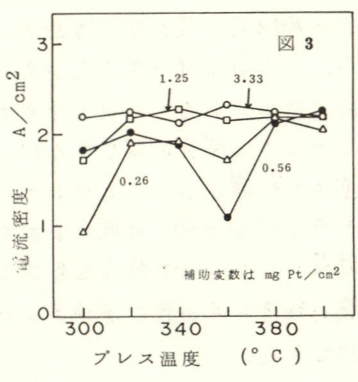
含浸法により白金担持した原料（0.56mgPt／cm²）を用い，プレス温度 300℃～ 400℃，プレス圧 200Kg／cm²～ 800Kg／cm²の範囲で変化させた。その結果，再現性よく，プレス圧の増加に伴いプレス温度による活性変化が顕著になるという結果を得た。それぞれのプレス圧における最高活性を図２に示す。これから，それぞれのプレス圧において最適プレス温度を選べば同様な活性を得ることがわかった。すなわち，最適プレス条件は広い範囲において存在する。

プレス圧 600Kg／cm²において白金担持量を3.33mg／cm²～0.26mg／cm²で変化させた。その結果，担持量の増加とともに活性のプレス温度依存性が小さくなる。これは担持量が多くなると活性の構造依存性が小さくなることを示している。白金担持量0.26mg／cm²でも 380℃においては担持量の多い電極とほぼ同じ電流密度が得られた。

前述の設計思想に基づいた研究の結果，初期に比べ電流密度は0.24mgPt／cm²で2.2A／cm²と10倍以上の高電流密度化が達成された。







S. Motoo, A. Sano, N. Furuya

DG 201

光応答性微生物電極の計測への応用：硫化水素センサー

東京農工大・工　○松永 是，友田 隆造

1．演者らは光合成微生物の機能を電気化学的に応用する研究を行っている。[1,2] ここでは，光合成細菌の一種である紅色イオウ細菌 Chromatium sp. と水素電極からなる微生物電極の基礎的な性質を明らかにすると同時に，これを硫化水素の選択的計測へ応用した。
2．紅色イオウ細菌 Chromatium sp. を36時間静置培養した後，集菌して3%の食塩水で洗浄し，これに懸濁させた。この菌体懸濁液2 ml（20 mg バクテリアクロロフィル相当の菌体含有）と6%アルギン酸ナトリウム2 ml を混合し，これを3%の塩化カルシウムを浸漬した親水性ポリエステル膜上に滴下して固定化光合成細菌膜を調製した。固定化光合成細菌膜は嫌気条件でニトロゲナーゼの誘導を再び行い，水素生成能をガスクロマトグラフィーで確認した後，電極に使用した。この固定化微生物膜を塩化銀カソード，白金アノード，電解液（0.3 M塩化カリウム液）およびガス透過性テフロン膜からなる水素電極のテフロン膜上に装着し，再びガス透過性テフロン膜または透析膜で被覆し光合成微生物電極とした。測定はまず水溶液系で行った。すなわち，pH2の硫化水素含有 Tris塩酸緩衝液に微生物電極を挿入し，白金アノードに0.6 V の電位を印加し，電流値の測定を行った。この光合成微生物電極はガス透過性テフロン膜を透過した硫化水素を光照射下で水素に変換し，この水素を水素電極の白金アノードで測定することを基本原理としている。
3．固定化 Chromatium sp. は光照射下で硫化水素，コハク酸，フマル酸，マレイン酸，酢酸が水素を生成することができたが，炭水化物やアミノ酸，乳酸，プロピオン酸，酪酸などの有機酸からは水素を生成しなかった。また，光を照射しない時は水素を生成することができなかった。そこで，この固定化光合成細菌膜を用いた微生物電極の基質特異性を調べたところ，コハク酸，フマル酸，マレイン酸，酢酸はテフロン膜を透過できないので微生物電極はこれらの化合物に応答せず，硫化水素のみに応答することが明らかになった。また，その他の炭水化物，アミノ酸，有機酸にも応答しなかった。さらに，Chromatium sp. は吸収型ヒドロゲナーゼ活性を有しているため，微生物電極は水素にも応答せず極めて特異性が高いことが示された。光合成微生物電極の応答時間は3～20分であった。測定濃度範囲は硫化ナトリウム濃度で，1 mM～25 mM の範囲であった。1 mM～10 mM の範囲で硫化ナトリウム濃度と電流値の間に直線関係が成立した。また，固定化微生物膜は非常に安定性が高く，約1ケ月以上保存可能であった。さらに，この光合成微生物電極を大気中の硫化水素の連続測定に応用した。このように，微生物センサーの検出素子として，新たに光合成微生物を導入することにより，全く新しい機能を持った光応答性微生物電極を作製することができた。光応答性微生物電極は計測ばかりでなく，エネルギー変換素子としても応用可能である。

1) H.Kayano, I.Karube, T.Matsunaga, S.Suzuki, European J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 12 , 1, (1981)　　2) T. Matsunaga, A. Mitsui. Biotechnol. Bioeng. Symp. (in press)

T. Matsunaga and R. Tomoda

DG202

五酸化バナジウムの電極挙動(18)
―― 水溶液中におけるV_2O_5の放充電特性の異方性 ――

慶應義塾大学　理工学部

美浦　隆, 山縣繁樹, 岸　富也, 永井　隆

1.　層状の結晶構造をもつ五酸化バナジウム（V_2O_5）は，近年，非水系二次電池の電極材料として注目されている．水溶液中でのV_2O_5のカソード還元挙動に関しては，焼結体や単結晶（010）面を用いた報告がいくつかあるが，その異方性は従来知られていない．本研究では（100），(010)，(001)の3種の結晶面のV_2O_5単結晶電極を用い，水溶液中でのカソード還元とその後のアノード酸化挙動とに関する異方性を検討した．

2.　特級V_2O_5粉末を溶融，徐冷して単結晶を作成し，所定の面を切り出して試料電極とした．電解液は1N硫酸水溶液とし，対極；白金板，参照電極；SCE，温度；25°C，チッ素雰囲気の条件下で，通常の装置を用いて測定を行なった．

3.　定常カソード分極曲線の典型例を図1に示した．ここで，電極電位は各試料極内でのiR降下を補正したものである．いずれの結晶面の場合も，矢印で示した変曲点を境界として還元が2段階で進行し，才1段階はプロトンが固相内に侵入し[1]，+4の原子価状態のVを含む生成物が母相中の固溶相として形成される[2]過程，才2段階はさらに母相に独立な生成物相を生ずる過程[2]に相当するものと考えられた．以下では才1段階のみを検討の対象とした．変曲点がプロトンの固相内での拡散による限界電流密度i_ℓに対応するものと仮定すると，才1段階での$i \sim \eta$の関係は

$$-\eta = (RT/\alpha F)[\ln\{i/(i_\ell - i)\} + \ln(-i_\ell/i_0)] \qquad (1)$$

なる定常状態の関係式に従った．この結果から，電荷移動に関するαやi_0のパラメーターにはほとんど異方性がないものと推定された．

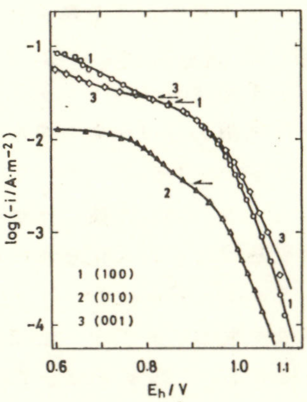


図1　定常カソード分極曲線の比較

i_ℓに関する上の仮定を確認するため，i_ℓ以下で定電流還元し，$\eta \sim t$の関係を検討した．図2に一例を示したように，この関係は，

$$\eta = (RT/F)[\ln\{k_1/(-i\sqrt{t})-1\} - k_2] \qquad (2)$$

なるMnO_2の完全充電状態からの放電の関係式[3]にあてはまった．定数k_1の値から，固相内でのプロトンの拡散は，(010)面の場合，すなわち，層面に垂直な方向が層面に平行な他の2方向に比べて困難であることがわかった．

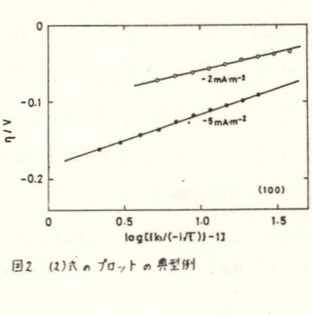


図2　(2)式のプロットの典型例

さらに，還元後のアノード酸化挙動に関する異方性についても検討を加えた．

1)　Newby et al., J. Electrochem. Soc. 117, 152 (1970)

2)　井出ら，電化 41，650 (1973)

3)　吉沢編，"電気化学Ⅲ" 共立，p. 158

T. Miura,　S. Yamagata,　T. Kishi,　T. Nagai

DG203

チタン－ルテニウム系酸化物の電極挙動

慶應義塾大学 理工学部
岸 富也，伏見知己，杉本芳春，美浦 隆，永井 隆

1. 塩素発生反応のほか各種の反応に対するチタン－ルテニウム系酸化物の電極触媒能についてはすでに多くの報告がなされている[1)]が，その電極としての耐久性の基本的な評価法は，実操試験でも電極性能劣化の顕現に年単位の時間を要することなどのため，いまだ確立されていない．本研究においては，その基礎的検討の一つとして，塩素発生反応とともに起こる電極自身の表面変化をサイクリックボルタンメトリーなどの in situ 法で検知する可能性，さらに電解液内への添加物による表面変化の促進あるいは変化検出の増感の可能性を追究した．

2. 塩化物熱分解の常法によって Ti/Ru 原子比 r = 0.2 ～ 1.0 のルチル型固溶体酸化物を金属 Ti 板上に作成し，これを試料電極とした．電解液は 2M NaCl 水溶液とし，必要に応じて塩酸で pH を調節した．実験は対極；白金板，参照電極；飽和塩化銀電極，温度；25°C，大気開放下の条件下で行なった．本報中の電位は SHE 基準とする．

3. 各種の試料極のアノード分極曲線を求めて比較したところ，図1のように，塩素発生に対する 1.5 V での活性は r の増加とともに上昇するが，塩素発生直前の 1.2 V での電流値は r = 0.4 付近で極大値をとることがわかり，以下ではその両側の代表として r = 0.2 および 1 のものをとりあげた．2M NaCl 溶液に 0.2 M までの濃度で $NaNO_3$ を添加したが，分極曲線，ボルタモグラムともに影響は認められなかった．一方，液 pH を変化させると，図2に示すように，pH 1 付近でカソード側の形状が特異的なボルタモグラムが得られることを見出した．そこで，pH 1 付近で得られるボルタモグラムについて，塩素発生電気量や塩素発生－水素発生間の電位走査サイクル回数による変化などを検討し，電極表面の状態変化をカソード側ボルタモグラムの解析から追跡することを試みた．

なお，7時間程度の塩素発生反応後の表面のX線マイクロアナライザー分析では Ti/Ru 原子比に変化は認められず，電解液の原子吸光分析でも Ti あるいは Ru イオンは検出されなかったが，電子顕微鏡観察では結晶粒の若干の微細化が認められた．

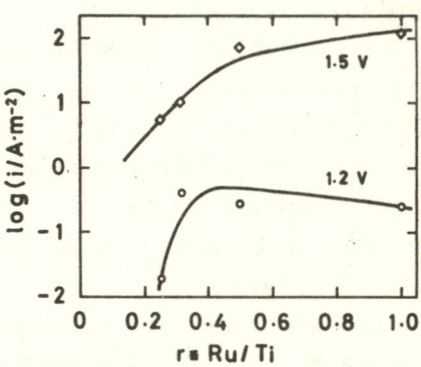


図1 Ru/Ti 原子比とアノード分極電流

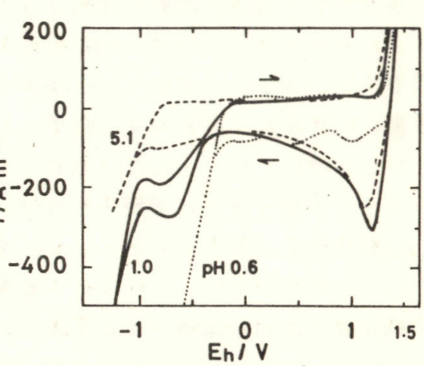


図2 pHによるサイクリックボルタモグラムの変化

1) 団村ら，電化 43，674 (1975)

T. Kishi, T. Fushimi, Y. Sugimoto, T. Miura, T. Nagai

DG 204　　　電解除染法の研究（I）

EDTA液中でのFe_3O_4のカソード分極溶解

日立製作所日立研究所　沢　俊雄，和泉健吉，高橋燦吉
日立エンジニアリング　澄田修生，片岡一郎

1　目的　原子力プラントの冷却水配管，機器に付着する放射性の鉄酸化物を電解還元により溶解させる技術開発を目ざし，その基本特性として鉄酸化物の主成分であるFe_3O_4のカソード分極下における溶解挙動を検討した．

2　方法　Fe_3O_4焼結体は粉末試薬を加圧成型し，Arガス中で1150℃で30min焼成したもので，これにリード線をとりつけ1cm²を露出させて残りを樹脂で覆い，これを試料電極とした．溶解特性はガラス容器内にPt板を対極に，Fe_3O_4電極を試料極とし，一定温度で，Arガスを注入しながら，EDTA·2NH_4液中でカソード分極し，溶解鉄イオン量を求めた．

3　結果・EDTA·2NH_4液中でFe_3O_4をカソード分極すると一定速度で溶解する．溶液中にDO（溶存酸素）が存在するとFig.1に示すようにDO濃度に応じて溶解速度が低下する．これはDOの還元反応が優先するためと考えられる．したがって溶解速度を大きくかつ一定に保つためにはDOの除去を要し，そのレベルを10ppb以下にすることが望まれる．

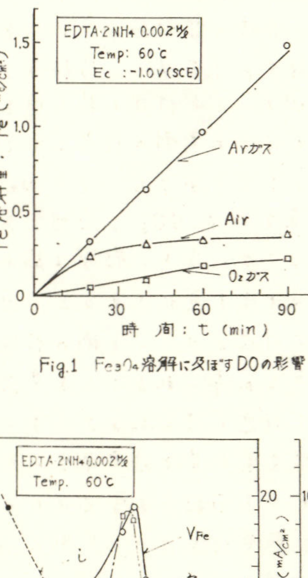


Fig.1　Fe_3O_4溶解に及ぼすDOの影響

カソード電位（Ec）の溶解依存性は，Fig.2に示すようにEc=−0.45V，−0.9V（vs SCE）の2点で電流の極大ピークがみられ，これに対応して溶解速度が大きくなる．このピークは半導体的性質をもつFe_3O_4の表面構造と組成が錯体形成との関連において生ずるもので，液濃度，pHに影響される．なおFe_3O_4をアノード分極するとほとんど溶解しない．

一方，電解液性状の因子となる温度，電解液濃度pHの影響については，温度の影響が大きく，溶解速度の対数が温度の逆数に比例するArrheniusプロットが成立する．EDTA·2NH_4液濃度には比例して溶解する．液pHは分極しない場合の化学溶解量を考慮した速度が一定になり，影響しないと云える．

以上の検討から，Fe_3O_4を脱気したEDTA溶液でカソード分極すると，溶解速度はEc=−0.9V(vs.SCE)前後で最も大きくなるとともに温度依存性の大きいことが判明した．これにより金属鉄の防食を図り酸化鉄を選択的溶解できる見通しがえられた．

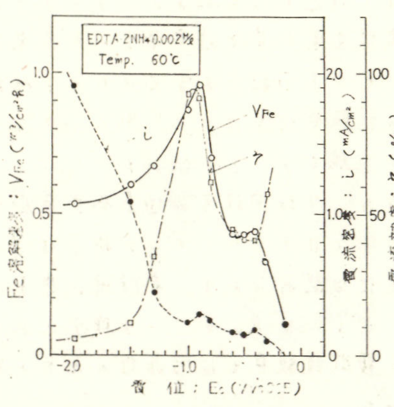


Fig.2　Fe_3O_4溶解の電位依存性

DG205

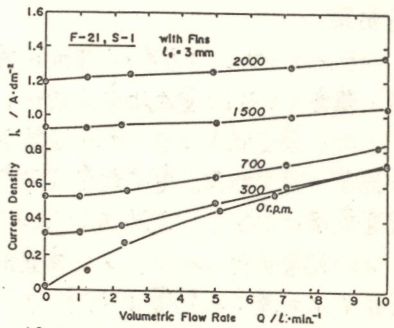
積層型回転二重電極電解槽による硫酸銅溶液の電解処理
（第3報）電解槽のスケールアップ効果

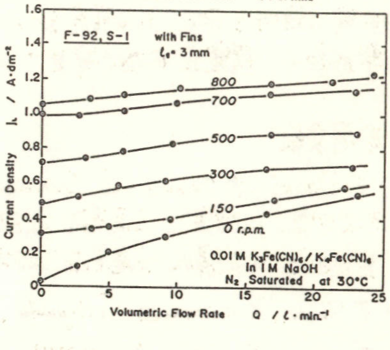
北海道大学工学部　○佐々木 健、石川 達雄

（目　的）　著者等の考案した積層型回転二重電極電解槽では、積層された電極が一段おきに回転し、溶液はら旋を描きながら極間を縫って流れ、物質移動を著じるしく促進する。本報告では、フエリシャン化カリ/フエロシャン化カリのRedox 系を用い、拡散限界電流値に対する電極の回転数、および溶液流量の効果を、大きさの異なる二種類の電解槽を作製して実験的に検討した。更に、その結果と希薄硫酸銅溶液の電解結果と比較した。

（方　法）　用いた電解槽は、静止電極直径60 mm、回転電極直径54 mmのもの（F-21）、およびそれぞれ120 mm、110 mm を有するもの（F-92）の2種である。通常電解槽は、これらの電極を交互に10段積層させ、スペーサにより極間3 mmに保持し、最上段および最下段の電極にリード線をとりつけ構成する。また各電極の下面に高さ2 mmのフインがとりつけられており、静止電極に対して、対向する回転電極のフインにより、回転電極に対して、対向する静止電極のフインにより溶液の撹拌および流動を促進する。なお、拡散限界電流密度（j_L）の測定に用いた電解槽は、1個の回転電極と上下の静止電極からなる上記の電解槽の一単位から構成され、カソード機能面にニッケルめっきを施して試験電極とした。この場合、用いた溶液は、0.01 Mフエリシャン化カリ/フエロシャン化カリ含有1 M水酸化ナトリウム溶液である。電極回転数（ω）は0～2000 r.p.m.、溶液流量（Q）は、0～25 $\ell\cdot min^{-1}$ の範囲で変化させた。更に、通常の電解槽構成で100 ppm銅含有硫酸銅溶液を循環させながら電解し、銅濃度の経時変化を調べた。

（結　果）　静止電極上で得られたj_Lの値のQ依存性を図に示す。上図はF-21、下図はF-92のもので、各曲線はωの違いを示す。図から、両電解槽ともにω=0ではQの効果が大きく現われているが、それ以外ではほぼ全域にわたりQよりもωの効果が著じるしいことがわかる。この時、j_Lは、Q＝0でωの約0.8乗に、ω＝0でQの約0.7乗に比例する。一方、流れと回転が共に存在する場合には、ωとQのべき関数として表示しえない。回転電極上では、j_Lは全体に低いが、ω、Qに対する上記の傾向は同様である。これらは、フインに起因する複雑な流れのため、および電極径の割に極間が大きいため出入口効果が生じているためと思われる。このために、スケールアップに対して定量的な関係を求めることは当面困難である。しかしこの二つの電解槽の間では、直径が2倍になると回転効果はおよそ2倍となり、逆に流量効果はおよそ1/4となる。なお、硫酸銅溶液の電解実験から、j_Lが両電解槽で等しい場合に銅濃度の経時変化もほぼ等しくなり、j_Lが硫酸銅電解の有力な知見となりうることを確かめた。





T. Sasaki, T. Ishikawa

DG206

SPE法を用いた有機化合物の間接電解酸化

京都大学工学部　小久見善八　○大橋信一　吉沢四郎

1 目的

電気化学的手法による有機化合物の合成には種々の利点があり、多くの研究が為されている。しかし、通常の電解法では溶液に導電性を持たせるために支持電解質を添加することが必要である。そのため副反応が起こり易い、後処理に多大のエネルギーを消費する、槽電圧が高くなるといった諸問題が生じてくる。SPE法電解は通常の電解法において生じてくるこれら諸問題を解決することが期待でき、これまでいくつかの反応系に適用してきた[1]。本研究においては電極と基質との間にRedox系を介在させる間接電解酸化にSPE法電解を適用しその可能性を検討した。反応には特に近年注目されているハロゲンのRedox系の一つであるヨウ素を用いた第二級アルコールのケトンへの酸化[2]を取り上げた。

2 方法

背面透過法による無電解メッキで両面に白金を結合させたSPE電極を備えたFig 1に示すような電解槽を用いた。SPE材料としてはデュポン社製のナフィオン415を用いた。Redox剤には、ヨウ化カリウムとヨウ素を用い、おのおのの濃度と電流効率、電流値と電流効率、及び水の濃度の電流効率、槽電圧に及ぼす影響を調べた。

生成物の分析はガスクロマトグラフィーで行なった。

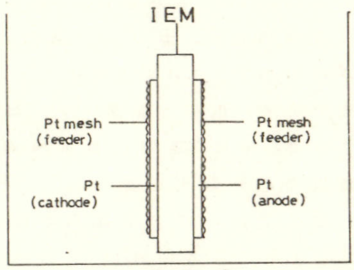


Fig 1 電解槽

3 結果

ヨウ化カリウム、ヨウ素のいずれの場合でもRedox剤の濃度とともに電流効率は増加したが、あるところで最大値をとり、それ以後減少するという結果が得られた。電流効率はヨウ素の場合には電流値に依存し、ヨウ化カリウムの場合には依存しない結果が得られた。また槽電圧、電流効率に及ぼす水の濃度の影響はヨウ素、ヨウ化カリウムともに同じ傾向を示し、ある程度水のある方が、電流効率が高く、槽電圧も低く安定であった。

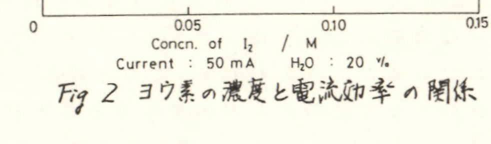


Fig 2 ヨウ素の濃度と電流効率の関係

参考文献

1. Z. Ogumi K. Nishio S. Yoshizawa　Electrochimica Acta 26 1799 (1981)
吉沢四郎、小久見善八、西尾晃治、山下博也　電気化学47回大会講演要旨集 p30 (1981)
吉沢四郎、小久見善八、西尾晃治、山下博也、大橋信一　第3回Electroorganic Chemistry討論会講演要旨集 p53 (1982)
2. T. Shono Y. Matsumura J. Hayashi M. Mizoguchi　Tetrahedron Lett. 165 (1979)

Z. ogumi　S. ohashi　S. yoshizawa

DG207

陰極自然対流に及ぼす支持電解質の影響

京都大学工学部　　°伝宝幸三，小松原実
福中康博，近藤良夫

1. 目的　静止電解液中に置かれた垂直平板陰極近傍では、電極反応の結果、上向きの自然対流が発生する。この陰極自然対流に関する従来の研究は多く$CuSO_4$水溶液を用いて行われてきた。一方、工業的な銅の電解精製は支持電解質として過剰の硫酸を添加して行われる。しかし、そのような過剰の支持電解質を含む液中の自然対流に関する研究は極めて少ない。本研究では、電流密度分布が均一とみなせる条件下で定常電解を行ない陰極自然対流の速度分布に及ぼす支持電解質の影響について検討することとした。

2. 方法　電解液には$0.05M\,CuSO_4$水溶液および$0.05M\,CuSO_4 + 1.85M\,H_2SO_4$水溶液を用いた。液中に径約$5\,\mu m$のコロホニウム粒子を懸濁させ、有効面積$0.5\times8.0\,cm^2$の銅電極を極間距離$5.0\,cm$に保持し、陰極自然対流による粒子の運動を16 mmフィルムに撮影しフィルム・モーション・アナライザーで解析した。電流密度$0.236\sim1.96\,mA/cm^2$，高さ$1\sim6\,cm$で測定した。

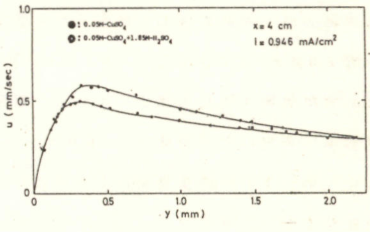


図1. 速度分布の一例

3. 結果　図1に速度分布を例示した。$CuSO_4 + H_2SO_4$水溶液中の速度分布は$CuSO_4$水溶液中のそれよりも低値を示す。これはH_2SO_4を加えると陰極近傍にH^+イオンが蓄積され、上向きの自然対流が抑制されるためである。この効果をさらに検討するため次のような解析を行った。層流境界層理論に基づき陰極近傍の速度分布および濃度分布を図2のように仮定し、Navier-Stokesの式，Cu^{2+}およびH^+イオンの物質収支式をたて，Kármán-Pohlhausenの方法に従って最大流速u_mについて整理すると、過剰のH_2SO_4を含む$CuSO_4$水溶液中では、

$$u_m\cdot x = A\left[g\cdot(\alpha_1-\gamma\sigma^2\alpha_2)(1-{}^{*}t_1)/z_1F\nu\right]^{2/5}\cdot k_1^{1/5}\cdot(i\cdot x^4)^{2/5} \qquad (1)$$

これと同様の関係式は$CuSO_4$水溶液に関しても成立し、

$$u_m'\cdot x = A'\left[g\cdot\alpha_1'(1-{}^{*}t_1')/z_1F\nu'\right]^{2/5}\cdot k_1'^{1/5}\cdot(i\cdot x^4)^{2/5} \qquad (2)$$

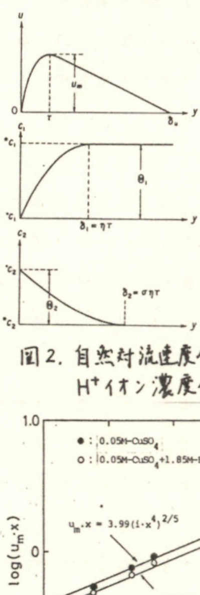
さらに、硫酸添加の効果を示す因子

$$f = \left[(\alpha_1-\gamma\sigma^2\alpha_2)\cdot(1-{}^{*}t_1)/\alpha_1'\cdot(1-{}^{*}t_1')\right]\cdot(k_1'/k_1)^2\cdot(\nu'/\nu) \qquad (3)$$

を導入すると両電解液中の最大流速の比は、

$$(u_m\cdot x/k_1)/(u_m'\cdot x/k_1') = f^{2/5} \qquad (4)$$

となる。図3は式(1)および(2)に従い$\log(u_m\cdot x)$を$\log(i\cdot x^4)$に対してプロットしたもので，これから最大流速の比は、0.847となり，因子fから得られる0.871とよく一致した。



$$u=\frac{u_m}{\lambda-1}\left\{\lambda\frac{y}{\tau}-\left(\frac{y}{\tau}\right)^{\lambda}\right\} \quad 0\leqq y\leqq\tau$$

$$u=u_m\left(1-\frac{y-\tau}{\varepsilon\tau}\right) \quad \tau\leqq y\leqq(\varepsilon+1)\tau$$

$$\theta_1=\Theta_1\left(1-\frac{y}{\eta\tau}\right)^{m} \quad 0\leqq y\leqq\delta_1$$

$$\theta_2=\Theta_2\left(1-\frac{y}{\sigma\eta\tau}\right)^{m} \quad 0\leqq y\leqq\delta_2$$

図2. 自然対流速度分布，Cu^{2+}イオンおよびH^+イオン濃度分布.

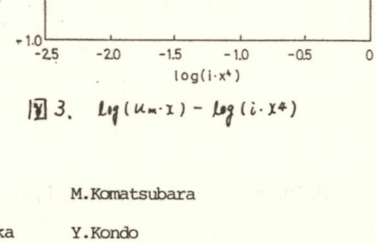


図3. $\log(u_m\cdot x)-\log(i\cdot x^4)$

K.Denpo　M.Komatsubara
Y.Fukunaka　Y.Kondo

DG208

塩化物を添加したクロム酸水溶液からのクロムめっきについて

千葉工業大学　○高谷松文，寺島慶一，峯岸知弘

1.目　　的　工業的に用いられているクロムめっき浴は無水クロム酸２５０g／ℓ前後に少量のアニオンが添加されている。これらの浴からの電流効率（Cr^{6+}として）は１５～２０％の範囲で極めて低い。筆者らは高電流効率のクロムめっき浴の開発を目的に，電流効率に及ぼす無水クロム酸濃度とSO_4^{2-}，Cl^-のアニオン添加量の効果作用について詳細に検討した結果，無水クロム酸６００g／ℓ以上でCl^-イオンの添加によって極めて高い電流効率を示し，電流効率向上にCl^-イオンが有効であることを見いだした。本研究は，電流効率，電位走査法による電位－電流曲線測定により，クロム電析におけるCl^-イオンの効果について検討を加えたものである。

2.実験方法　実験に供した無水クロム酸は工業用を用い，NaCl及びHClは一級試薬である。電解浴は無水クロム酸２００g／ℓ以上とし，Cl^-イオン濃度を種々変化させ，浴温と電流密度を変化した場合の電流効率を測定した。電解実験は陽極に棒状フェライト電極，陰極黄銅板とし，電流効率は所定の電流密度で１０００クーロンの電気量でめっきを行ない，めっき前後の重量変化より求めた。電流－電位曲線は電位走査法を用い，ポテンショスタット（北斗電工製　HA－３０１型）に外部から関数発生器（北斗電工製　HB－１０４型）により試料電極を自然電位から走査速度３０mV／minで分極させた。試料極に白金，対極にはフェライト電極を使用した。また，浴温は恒温槽を用いて３０℃（±０.５℃）とした。

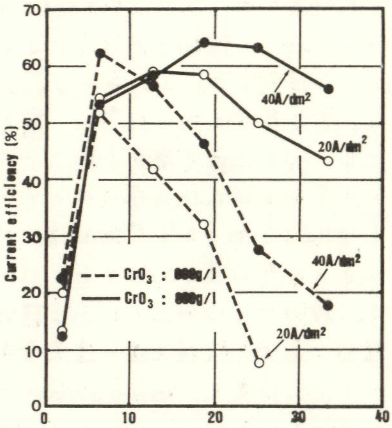


図１　Chloride ion concentration (g/l)

3.実験結果　無水クロム酸６００g／ℓ，および８００g／ℓにCl^-イオンを添加した浴からの電流効率を示したのが図１である。最高６５％程度を示し，Cl^-イオン添加は電流効率向上に効果的であることが分る。無水クロム酸８００g／ℓ（$BaCO_3$添加でSO_4^{2-}イオン除去）にCl^-イオンを添加した場合の電流－電位曲線を示したのが図２である。Cl^-イオン添加によって，第Ⅱ枝の電位範囲（－０.６～０.７Ｖ）で電流の振動現象が見られ，第Ⅲ枝から第Ⅳ枝への移行電位範囲（－１.０～－１.１Ｖ）での電流の振動現象が見られ，第Ⅲ枝から第Ⅳ枝への移行電位範囲（－１.０～－１.１Ｖ）での電流下降現象は極めて小さく現われた。またSO_4^{2-}イオン添加浴からは第Ⅱ枝電位範囲での電流振動現象は殆んど認められなく，この電流の振動現象とクロム電析のかかわり合いが高い電流効率を示すことが考えられた。

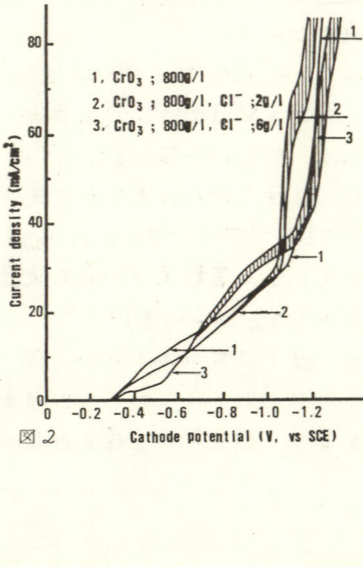


図２　Cathode potential (V, vs SCE)

M.Takaya, K.Terashima, T.Minegishi

DG209

溶融ギ酸アンモニウム浴からのモリブデン被膜の生成（II）

山梨大工　初鹿敏明　平山成生　鈴木喬
昭和女子大　早川保昌

1）目的　金属モリブデンの耐食性についてはこれまで多くの研究があり，よく知られているが，電解浴からのモリブデン被膜に関する報告はほとんどない。今回は低融点溶融塩塩浴から電解により得られたモリブデン被膜の構造と電析機構について検討した。

2）実験　ギ酸アンモニウムに酸化モリブデン（MoO_3）またはモリブデン酸塩を加えて，120℃で加熱溶解させた後，電解浴として用いた。60～90℃で定電流電解により希硫酸水溶液で表面処理した0.5×30×30mmの銅およびニッケルの基板上にモリブデン被膜を生成させた。生成した被膜の形状を電顕，SEM，ESCA等によって調べた。また被膜の構造と性質については5% NaCl 水溶液中でポテンショスタットを用いて電気化学的に調べた。浴の可視吸収スペクトルも測定した。

3）結果　電解により銅基板上に析出したモリブデン被膜は金属光沢を持っていた。電顕，ESCA，AESなどによる測定の結果，下層に金属状のモリブデン，上層はモリブデンの含水酸化物層（MoO_n）からなる二層構造を持つ10～数100Åの厚さのものであった。また被膜銅が含まれており，これは基板とリード線の一部が溶出したもので，この時浴中にも微量認められた。この結果，電解前後における試料の重量測定から変化はほとんどないか，あるいは減少していることもあった。被膜中の銅の分布をAr^+イオンスパッタリングを使ってESCAで調べてみると，スパッタリング時間に従ってその濃度を増し，金属またはCu^{2+}の状態で基板近くに多く存在していることが判明した。被膜中の銅濃度は膜厚にかかわらず金属モリブデンより高く，共析による合金相を形成しているものと思われる。さらに被膜の成長は含水酸化物層の膜厚の増加によるものであるといえる。電析における浴中の銅の影響についてはギ酸銅を浴に添加した場合の電解前後における可視吸収スペクトルの変化の測定が前回報告した浴の色調の変化に一致したことからも非常に大きいと考えられる。銅は電析初期に影響し，モリブデンと共析すると思われる。モリブデン被膜のこのような二層構造は分極特性にも表われていた。

Ref.　第49回　電化大会　P. 149　仙台，(1982.5)

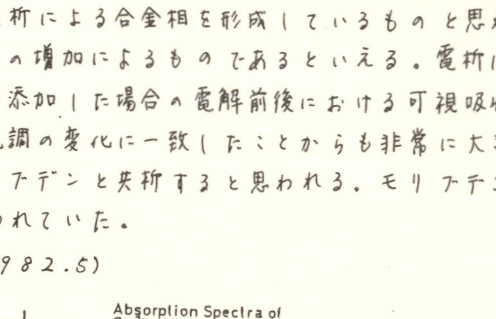
COMPOSITION OF DEPOSITED FILMS FROM E S C A DATA

	Mo / MoO_n	Mo / Cu	Cu / MoO_n
SAMPLE 1 (thick)	1 : 3.6	1 : 2	1 : 2
SAMPLE 2 (thin)	4.2 : 1	1 : 3.8	12 : 1

$MoO_n > Cu > Mo$　(thick)

$Cu > Mo > MoO_n$　(thin)

Absorption Spectra of $Cu^{2+} + MoO_3$ in Molten Ammonium Formate



材料—製造とその物性

EG210～EG220

E　会　場

EG 210

薄膜中における粒界拡散の定量的解析

東工大 総合理工　○中村 淳　山崎 陽太郎
並河 建　佐藤 実

目的　物質移動の定量的理解が必要とされる，薄膜中での粒界拡散について，その取り扱いを検討し，従来の報告[1]で仮定されている，膜表面に対して垂直な粒界に加え，膜面に平行な粒界も考慮した格子状粒界をもつ単純化薄膜モデルを用いて，膜中濃度分布等の数値解析を行なった。

方法　図1に示す薄膜モデルを考えると，各粒子の内部では

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right)$$

粒界中では，幅δ方向への濃度勾配がないとすれば

垂直粒界では $\frac{\partial c'}{\partial t} = D'\frac{\partial^2 c'}{\partial y^2}$，平行粒界では $\frac{\partial c'}{\partial t} = D'\frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$

粒界の分岐点では $\left(\frac{\partial c'}{\partial t}\right)_{jnc.} = D'\left(\frac{\partial^2 c'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c'}{\partial y^2}\right)_{jnc.}$

粒界と粒子の境界では $D'\frac{\partial c'}{\partial x} = D\frac{\partial c}{\partial x}$，及び $D'\frac{\partial c'}{\partial y} = D\frac{\partial c}{\partial y}$

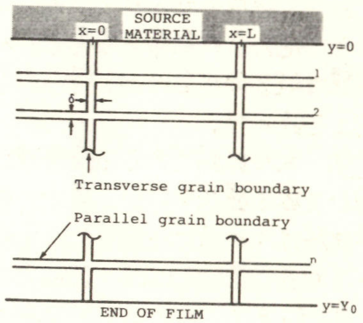


図1. 単純化薄膜モデル

（ただし c, D, c′, D′ はそれぞれ粒子内及び粒界における濃度及び拡散係数である。）
これらの方程式を以下の初期，境界条件のもとで，有限差分法を用い計算を行なった。

$$C(x, 0, t) = C_0 \quad (t \geqq 0), \quad \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=Y_0} = 0 \quad (t \geqq 0), \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=\text{全}} = 0 \quad (t \geqq 0)$$

計算は，垂直粒界と平行粒界，及びこれらに囲まれる部分を単位とし，この部分を10×10の点群で置きかえ，差分式を作り，この単位を膜厚方向へ並べたものについてプログラムを作成した。

結果　図2に n=4 の場合の計算結果（○）を，Bulk拡散（●），垂直粒界モデル（▲）と比較し示した。この結果より，格子状粒界モデルでは，平行粒界が第二の拡散源となり，膜中濃度に特徴的な分布をもたらすことを定量的に示すことができた。この他，実際に測定される実験値との比較が可能な平均濃度分布，さらに，表面拡散，拡散源の有限性を考慮した結果などについて発表する予定である。

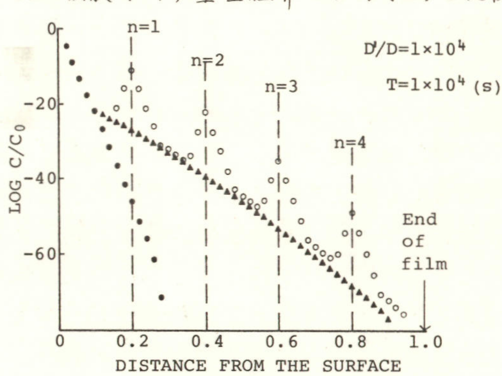


図2. 粒界拡散による膜中濃度分布

1) J. C. Fischer, J. Appl. Phys., 22, 74 (1951) ほか

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

EG 211

オージェ組成分析の精密化
（GdFe 析出合金を標準物質としたアモルファス薄膜の組成分析）

東工大総·合理工　　°市川義明，山崎陽太郎，並河建，佐藤実

目的　Auger電子分光法（AES）を用いて深さ方向の分析を行う場合，成分元素が選択的にスパッタリングされるために，測定値と真の組成値との間に差が生じる。本研究ではこの組成のずれを補正し，組成分析における精度の改善について検討した。すなわち平衡状態図において組成の知られているGdFe合金を固相反応により作成し，この合金のAES分析値をもとに他元素の影響を考慮した補正因子を求めた。次に未知試料であるアモルファスGdFe薄膜のAES分析を行い，得られたピーク高さを上記の因子を用いて補正し，精度の著しい向上を認めた。

方法　未知試料であるGdFe薄膜は二元蒸着法により作成した(1)。この薄膜はFaraday効果を用いて磁区観察を行い，膜中に補償点があることを確認した後AES分析を行った。一方標準試料は次の様に作成した。直径5mm長さ13mmの高純度Fe棒（純度99.9%）を長さ方向に沿って中央に直径3mm深さ10mmの穴をあけ，アセトンで十分に洗浄を行い，Gd（純度99.9%）を0.23g充てんした。この試料を真空中（2×10^{-5} Torr）で1時間加熱した後放冷した。取り出した試料は，中央部を縦割りにし，樹脂で固定し，切断面を研磨した。この標準試料の組成の確認はEPMAを用いて行った。その結果Gd_2Fe_{17}，$GdFe_3$および$GdFe_2$の3種類の析出相が認められた（図1）。次にこれら3つの析出相についてGdおよびFeのAugerピークの測定を行った。測定条件は1次電子がビーム径1μm，加速電圧10kVであり，Arスパッタはスパッタ速度200Å/min，加速電圧3kVとした。標準試料について微分法により測定したAugerピーク高さを各合金の組成に対してプロットし，各点と原点を通る直線の傾きの平均よりGdおよびFe成分の検量線を求め，その傾きをそれぞれの補正因子とした。

結果　上記の方法により得られた補正因子を用いて，アモルファスGdFe薄膜のAESピークから膜組成を算出すると，GdおよびFeの組成はそれぞれ25.5at%および74.5at%と求められた。従来の報告によるとGdFe膜の室温での補償組成は26at%Gdであり，良い一致が見られた。一方補正なしの場合には，同領域の組成が30.3at%Gdと求められることから，この補正法を適用することにより測定値の精度が著しく向上することが示された。この補正法は，希土類ー遷移金属の様な，組成の異なる多くの析出相が存在する系に対し，広く適用でき，アモルファス材料の組成分布を求めるための有力な方法であると思われる。

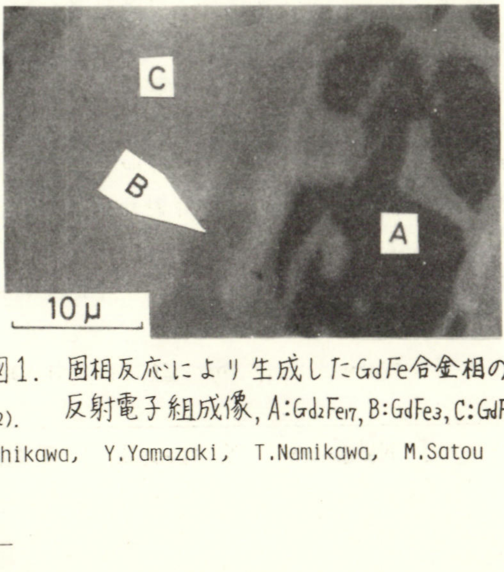


図1．固相反応により生成したGdFe合金相の反射電子組成像，A:Gd_2Fe_{17}，B:$GdFe_3$，C:$GdFe_2$

(1) 市川，山崎，佐藤；電子通信学会誌，J65-C，No.6，p417 (1982).

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

EG212

BP単結晶の作成

電子技術総合研究所，　熊代幸伸，三沢俊司，梅田俊一
上智大学 理工　　金 鉄柱，庄野克房

1. Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体であるBPは融点が3000°C以上でかつ，リンの蒸気圧が高いため通常メルトからの成長が不可能である．演者らは高温半導体であるBPの機能材料としての用途の開発を進めている．その第1段階として単結晶の作成について演者らが独自に行なった高圧フラックス法で得た単結晶を，これまで特性がよく調べられている気相反応法で得た単結晶片を標準として，比較した結果を報告する．
2. 用いた高圧フラックス法は，内径4cm，高さ6cmのグラファイトるつぼにフラックスとしてCu_3Pと$Ni_{12}P_5$を用い，1) BP 1.8g，Cu_3P 35g，2) BP 1.7g，$Ni_{12}P_5$ 25gを各々別個に混合し，ペレット状に圧粉体として入れ，リンを加えて$Ar-P_2$ 10気圧，1300°Cに1日保持し，1～1.5日かけて徐冷を行なう方法である．メルトの重量は原料挿入量より1.8-2.2g減少していることから，原料は蒸発で一部失われている．一方気相反応法では水素希釈したPH_3およびB_2H_6をキャリアガスとして水素を用い，高周波加熱によりSiCでコートしたグラファイト支持板上のSi(100)にエピタキシャル成長させた．温度950°C，成長速度60Å/分である．BP結晶のとり出しは，いずれの場合も$HF-HNO_3$溶液中に，結晶のエッチングは溶融KOH中へ8～10分，浸し行なった．
3. 気相反応法では成長時間により～100μまでの赤色厚膜単結晶片が得られている．X線マイクロアナライザーによっても組成は均一になっている．厚膜を透過X線ラウエ像をみると，4回対称の斑点を示すパターンが得られるが，成長条件によっては繊維構造が加わった構造を示すものであり，モルフォロジーも単結晶状から繊維構造状の乱れたパターンが対応して観察されている．フラックス法で得た結晶では，1)では～3mmの赤色単結晶が得られ，(111)に沿って成長していることが反射X線ラウエ写真からわかる．2)では蓝P上に大きな銀光沢で晶癖をもった単結晶の集合として成長している．X線粉末回折によると，1)では$a_0=4.538$ÅでCu_3Pと$B_{13}P_2$の析出がみられ，2)では$a_0=4.542$Åで$Ni_{12}P_5$のほかに多量の$B_{13}P_2$が混入している．このことはX線マイクロアナライザーで2)の結晶ではPの含有量が1)よりかなり低いことからも確認できる．表面を観察すると，1)では(111)成長を示す三角形のほかに，エッチピットが亜粒界を形成したり，ステップや液相成長で得られたⅢ－Ⅴ族化合物半導体でみられる波模様が観察された．2)ではピットが多くみられるが，析出に由来するものと思われる．10KVの電子線を照射させて，カソードルミネッセンスを観測すると，1)ではCu_3Pに由来するものであるが赤色発光し，2)では$Ni_{12}P_5$および$B_{13}P_2$に由来する青色発光を示し，各々680nm，500nm付近にピークがあり，エネルギーに直すと，1.82，2.47eVである．また2)の結晶では蓝P部分について電気特性を測定した結果，抵抗率$2.34\times10^{-3}\Omega\cdot cm$，正孔担体濃度$2.48\times10^{20}/cm^3$，ホール易動度$11 cm^2/sec\cdot V$で，気相反応法で得た試料と比較すると，フラックスによる影響が反映されていることがわかった．

Y. Kumashiro, S. Misawa, S. Gonda, C. Kim, K. Shono

EG213

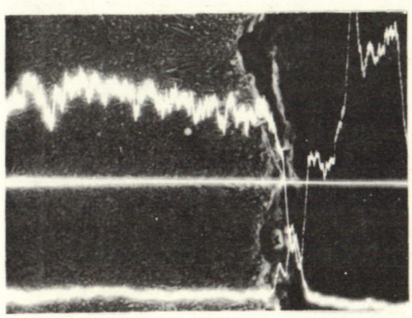
六フッ化タングステンの水素還元によるタングステン被膜の生成

京都大学 工学部 渡辺信淳，○鄭 容宝

1．目的　高融点金属の一種であるタングステンは、種々興味ある性質を有する金属である。しかしながら、材料として使用する場合、高純度で複雑な成型体をつくることが非常に困難である。我々は，CVD(Chemical Vapor Deposition)法により六フッ化タングステンを水素還元することにより，基板上にタングステン金属の析出を行った。本研究は、低温においてち密でピンホールのない高純度金属タングステンを得ることを目的とし、反応条件による析出速度および被膜の性質におよぼす種々の因子について検討した。

2．実験　実験に用いた装置は，前報[1]と同様のものを用いた。基板は，東洋炭素(株)製等方性黒鉛を1200番エメリーペーパーで研摩し脱脂後用いた。六フッ化タングステンは関東電化(株)製高純度のものをそのまま用い，ボンベごと恒温槽に入れ約28℃に保った。水素ガスおよびアルゴンガスは，超高純度のものをモレキュラーシーブで脱湿後反応管に導いた。得られた試料の厚さは，マイクロメーターで，硬度は，微小硬度計を用いて測定し，さらにX線回折，走査型電子顕微鏡により結晶構造および，表面状態を検討した。

3．結果　析出速度におよぼす因子として反応温度，ガスモル比（V_{H_2}/V_{WF_6}），全流量について検討した。各反応温度において、析出量と時間との間にはよい直線関係がみられ，時間とともに析出量は増加した。また，この反応では全流量は析出速度に殆ど影響を与えなかった，これは，反応界面への反応ガスの移動が律速ではなく，反応界面での化学反応が律速であることを示すものであろう。また，析出速度とガスモル比（V_{H_2}/V_{WF_6}）の関係は反応温度が低いほど理論モル比（$V_{H_2}/V_{WF_6}=3$）に近くなり，反応温度が高くなるとV_{H_2}/V_{WF_6}が6近くで一定になり，それ以上水素流量を増加させても析出速度は上昇しない。析出は約280℃より始まる。X線回折，走査型電子顕微鏡の結果では，反応温度が高くなる程（110）回折強度が強くなる。また650℃で反応させたものは表面が粗になりピンホールも認められる右図は被膜と基板との界面をX線マイクロアナライザーで分析したものである。炭素基板とタングステン被膜の間には，拡散層が認められる。以上，ち密でピンホールのないタングステン被膜は，反応温度500℃，ガスモル比（$V_{H_2}/V_{WF_6}=7$）の条件が適当と思われる。



Scanning electron micrograph of film cross section and elemental analysis by X-ray microanalyser.

（文献）

1). 渡辺信淳・鄭 容宝，電気化学，Vol.49，784（1981）

Nobuatsu WATANABE , Yong-bo CHONG

EG 214

希土類二元金属オキシフッ化物の合成とその物性

福井大学工学部　髙島正之，加納源太郎

1. 目的　これまでにLnOF，Ln；希土類金属，で示されるSimple metal oxyfluorideについて，フッ化物と酸化物との高温固相反応による合成と各種物性について検討し，蛍石型構造のNdOFが電気化学的水素酸化あるいは酸素の還元に対して触媒効果を示すとともに，高い酸化物イオン導電性を有することがわかった。本研究では，新規化合物としてのBinary metal oxyfluorideに着目し主に含ネオジム二元金属オキシフッ化物，$Nd_xLn_{(1-x)}OF$の合成と結晶構造や電気伝導性などについて検討することを目的とした。

2. 方法　フッ化ネオジムと各種希土類金属酸化物を，あるいは酸化ネオジムとフッ化物を等モル組成で充分混合したものを高純度アルミナ管（6mmφ×40mm）に充填し，アルゴン気流中で1000～1400℃の所定の温度で2～4時間焼成した。出発試料には純度99.9%の市販粉末を用いた。生成物の結晶構造を粉末法X線回折によって，熱的性質を示差熱分析によって調べた。電気伝導度は試料粉末（200～250mesh）を石英製細管（2mmφ）に充填し，両側から電極棒で約60 kg/cm² で加圧し，加圧下での抵抗を各種ふん囲気中で，交流ブリッジ（1kHz）で測定して求めた。酸化物イオン輸率は固体活物質を用いる酸素濃淡電池（$Pt\cdot Cu+Cu_2O$/Sample/$NiO+Ni\cdot Pt$）の起電力測定によって求めた。また，5N硫酸中での分散型触媒としての活性度を電位走査法によって評価した。

3. 結果　$Nd_xLn_{(1-x)}OF$としてLn；Y，La，CeおよびYbの化合物が合成された。固相反応に際してNdF_3-CeO_2系で約5wt%の重量減少する以外には他の系では反応に伴なう重量変化は認められなかった。X線回折の結果，二元系では，1000～1100℃の反応でフッ化物と酸化物との間でFとOの交換反応が起り，それぞれの出発物質から変化したSimple metal oxyfluorideを生成し，1200℃以上で更に反応が進行し$Nd_xLn_{(1-x)}OF$単一相のみが生成することがわかった。Table 1.に各種オキシフッ化物の物性を示した。これらのオキシフッ化物はZrO_2-Y_2O_3系と同等以上の電導度を有し，Ceを含むもの以外は酸化物イオン導電性が高いことがわかった。しかし，NdOF系が電極触媒としての効果を示すのに対して二元金属オキシフッ化物はNd-Y系以外は不活性であった。

Table1. Some Data on Various Oxyfluorides.

System	Reaction Temp.°C	Crystal Type	Lattice Const.	Conductivity* (mho/cm)	$\tau_{O^{2-}}$**	Activity H_2 Oxid.%
NdF_3-Y_2O_3	1250	Rhomb.	a=6.77Å α=33.08°	2.5×10^{-5}	0.7	110
NdF_3-La_2O_3	1200	Tetra.	a=4.08 c=5.83	2.9×10^{-4}	0.9	95
NdF_3-CeO_2	1250	Cubic	a=5.52	1.2×10^{-3}	0.1	100
NdF_3-Yb_2O_3	1200	Rhomb.	a=6.70 α=33.11	1.8×10^{-4}	0.9	100
NdF_3-ZrO_2	1350	Cubic	a=5.21	1.0×10^{-5}	0.8	100
NdOF	1250	Cubic	5.66	5.0×10^{-4}	0.7	115
NdOF-Nb_2O_5	1250	Cubic	5.54	1.9×10^{-6}	1.0	120
ZrO_2-Y_2O_3	-	Cubic	5.15	2.7×10^{-5}	1.0	100

* at 650°C in $P_{O_2}=10^{-7}$ atm.

**at 600°C

M. Takashima and G. Kanoh

EG 215

非磁性粒子で希釈した磁性微粒子の磁気特性

東工大総合理工　花渕 治°　並河 建　山崎陽太郎　佐藤 実

【目 的】

現在，磁気テープ及び各種の磁気ディスクに用いられている磁性微粒子の保磁力は，本来かなり大きいものであるが，塗布した状態では粒子間相互作用によってその値がかなり減少することが知られている。本研究は、この現象が磁気テープの記録密度の向上を計る上で大きな問題となることを考慮し，磁性微粒子を非磁性粒子で希釈していったときの磁気特性の変化について基礎的知見を得ることを目的とした。

【方 法】

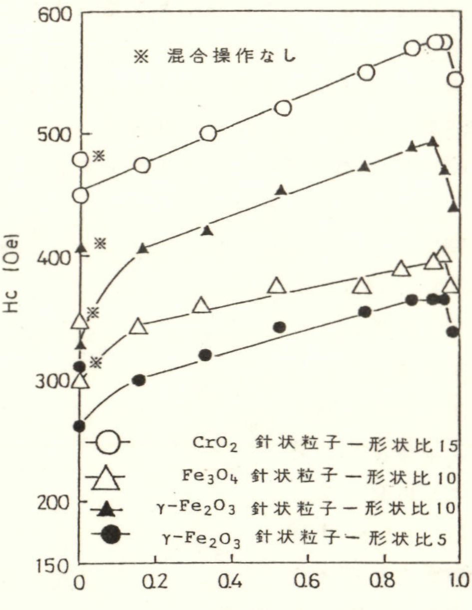
磁性微粒子試料は、針状のCrO_2，γ-Fe_2O_3，Fe_3O_4，及びFeとし，希釈する非磁性微粒子として，分散が良好な粒径約300[Å]のAl_2O_3粒子を用いた。非磁性及び磁性微粒子をメノウ乳鉢に入れ，アセトン添加による湿式混合を約5分，アセトン蒸発後乾式混合を約1時間行なって測定試料を得た。この2種の粒子の混合比を変え，磁性体体積比Pとし希釈率1-Pとしたときに、1-Pが0から0.99までの各試料を作製した。これを一定圧力でカプセルにつめ，試料振動型磁力計を用いて最大印加磁場10k[Oe]で磁気測定を行なった。

【結 果】

測定結果を図1に示す。希釈率1-Pと保磁力は、ほぼ比例関係にあった。そして1-Pが0.85～0.95以上では比例関係は失われ保磁力は低下した。この理由はまだ明らかにされてはいないが非常に興味深い現象である。

保磁力の希釈率依存性は，これらの直線の傾きにより表わされ，形状比の大きいものほど保磁力の希釈率依存性は高かった。Fe_3O_4は、他の磁性粒子に比べて保磁力の希釈率依存性は低かった。これは，他種粒子と比べてその保磁力が、形状異方性より結晶磁気異方性によるところが大きいからであると思われる。

Fe粒子については、形状比と，保磁力の希釈率依存性とについて明らかな関係はみとめられなかった。



P：試料の全体積に対する磁性体の体積割合

図1　希釈率1-Pと保磁力の関係

O.Hanabuchi, T.Namikawa, Y.Yamazaki, M.Satou

EG216

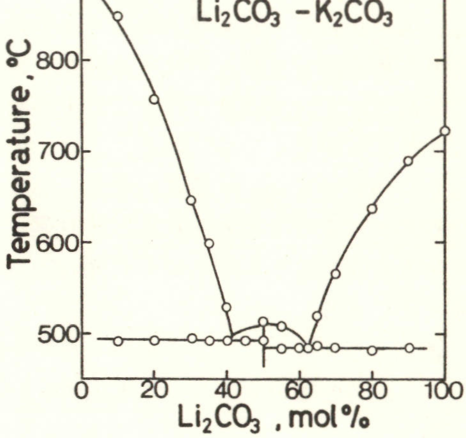
溶融炭酸塩型燃料電池における電解質の熱特性について

大阪工業技術試験所　○宮崎義憲，柳田昌宏，児玉皓雄

1．緒言　燃料電池による発電は，現行の火力発電に比べて発電効率，及び，熱利用まで考えた燃料の全熱効率が高く大幅な省エネルギー化が期待できることから，現在，ムーンライト計画の一環として「燃料電池発電技術の研究開発」が行われている。私達は，この中で第二世代の燃料電池と考えられる溶融炭酸塩型燃料電池（MCFC）の研究開発を行っている。この燃料電池は，発電効率のみで45％以上の高効率が期待されており，その実用化が嘱望されているが，溶融炭酸塩の高い腐食性のために，経済性をもちつつ長時間の安定性を有する材料は現在のところ見当らない。MCFCの新規電池材料の研究という観点から，電極材料，電解質保持材料，そして電解質そのものの研究が必要となる。電解質については，イオン導電性を有する状態の温度範囲，その導電率，電荷担体の輸率，反応物質及び生成物質の溶解度，熱容量，密度，熱膨張率，電極材料及び電解質保持材料に対する濡れ（表面張力），蒸気圧等の情報が必要となる。本報告では，炭酸塩の組成と融点の関係を調べ，その状態図について検討し，その結果を報告する。

2．方法　MCFC用電解質の電荷担体が炭酸イオンであることから，原理的には種々の炭酸塩がその対象となる。しかし，大多数の炭酸塩は融解する前に熱分解し，溶融塩としての安定性に欠ける。さらに，炭酸塩の安定供給，経済性を考えると，MCFC用炭酸塩の候補材料はLi_2CO_3，Na_2CO_3，K_2CO_3に限定される。ここでは，主にLi_2CO_3－K_2CO_3二元系炭酸塩の組成と融点の関係を求めた。測定は示差熱天秤を用いて行った。適当量の試料を白金製試料皿に秤取し，試料室を炭酸ガス雰囲気とし，主に5℃/minで測定を行った。

3．結果　使用する炭酸塩が，融点近傍又はそれ以上の温度で熱分解しやすいこと，及び，MCFC運転条件では両極室ともCO_2雰囲気になることから，CO_2雰囲気での測定を行った。また，MCFCの性能向上のために加圧下で運転されることが考えられるので，加圧下での測定も行った。大気圧下におけるLi_2CO_3－K_2CO_3系の状態図を右図に示す。これまで報告されたものとほぼ同じ結果が得られ，Li_2CO_3が40モル％，及び，60モル％近傍に共融点が現れた。10Kg/cm²Gにおける状態図も右図とほぼ同じものが得られた。MCFC運転条件において炭酸塩が液体状態であること，運転時の温度変動，さらに組成変動による液体－固体間の変化が起りにくいこと，電極材料等への腐食性の軽減という点から，Li_2CO_3－K_2CO_3系では，Li_2CO_3 40～60モル％の組成で約550℃以上で使用するのがよいと考えられる。



Y. Miyazaki, M. Yanagida, T. Kodama

EG 217

溶融炭酸塩型燃料電池における電極及び電解質保持材料の高温耐食性について

大阪工業技術試験所　児玉皓雄，○柳田昌宏，宮崎義憲

1．緒言　溶融炭酸塩は、ガラスのアルカリ溶融の融剤に用いられるように、非常に腐食性が強いことはよく知られている。それ故、溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)の開発のキーポイントの一つは、耐熱・耐アルカリ性の電極、電解質保持材料及びセパレータ等の構造材料を探索・開発することにある。我が国のMCFCの開発の歴史は比較的浅く、他に溶融炭酸塩の応用分野も見当たらないことから、溶融塩の研究分野においてMCFCに関する基礎データがほとんど蓄積されていないのが現状である。本報告においては、電池材料探索の手はじめとして浸漬試験装置を試作し、一，二の耐食合金について検討を行った結果を報告する。

2．方法　試料：耐食試験用としてNi，W，Moは、各々純度99.9%以上のものを用い、Ni-W及びNi-Mo系合金は所定量を湿式混合した後、1t/cm²の圧力下で角棒を作成した。この角棒を，水素雰囲気中1300～1400℃で1時間焼結した後，切断・平面研削仕上げを行い，寸法3×4×25(mm)としたものを用いた。

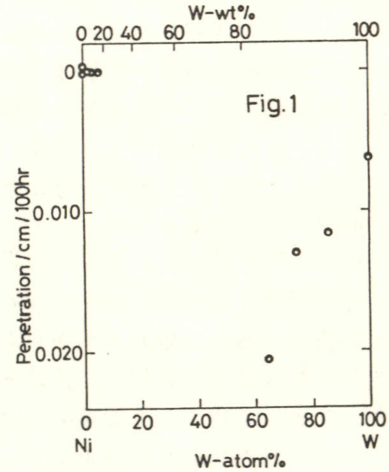
実験方法：高純度アルミナるつぼに入れたLi_2CO_3：K_2CO_3＝62：38に混合した炭酸塩を炭酸ガス(純度99.99%以上)雰囲気で650℃に昇温，融解した後，細い金線(0.5mmφ)でつるした試料を100時間浸漬し，その後，水洗・乾燥して浸漬前後の重量変化を測定した。

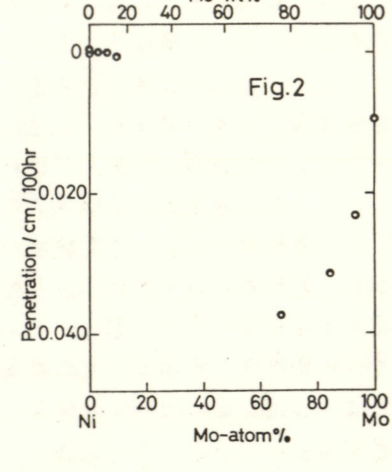
3．結果　浸食度は，一般に次式から求められる。

$$P' = x/d \cdot S$$

ここで　P'：浸食度(cm)，x：減量(g)，d：密度(g/cm^3)，S：表面積(cm^2)である。Fig.1と2にそれぞれNi-W及びNi-Mo系の結果を図示する。どちらもNi，W及びMo単味の場合よりも二元系にした方がより耐食性が悪くなっている。また，WやMoをベースにした場合の方が，耐食性が著しく低下することがわかる。これらは，それぞれの固相状態と密接に関連していると考えられるが，現在詳細については引き続き検討中である。

謝辞　この実験を行うにあたり試料を提供していただいた東邦金属株式会社　松本裕之氏に深く感謝致します。





T. Kodama，M. Yanagida，Y. Miyazaki

EG 218

イオン注入したアルミニウム薄膜-鉄表層の電気化学的性質

理化学研究所
埼玉工業大学*　岡部 芳雄*・岩木 正哉・高橋 勝緒

はじめに　金属表層改質技術の一手法として，Ion-Beam-Mixing に注目している。この手法は薄膜を通してのIon-Beam照射により生ずるrecoil implantation を利用したもので，高注入量のイオン注入を行わずに，それとほぼ同様の効果を期待し得るものである。ここでは，Fe基板上にAl薄膜をイオン化蒸着し，Ar^+またはO_2^+をイオン注入して作製した試料の電気化学的性質に関して得られた結果を報告する。

実験方法　実験に使用した純鉄基板は純度99.9%のもので，ダイヤラップ研磨システム（㈱マルトー，ML-150s，½μm）を用いて鏡面研磨した。この基板上に，加速電圧5kVのイオン化蒸着法により膜厚約10nmのAl薄膜を形成した。Al薄膜－Fe試料へのイオン注入は，O_2^+またはAr^+を150 keVのエネルギーで10^{16} ions/cm^{2}の注入量で行われた。試料電極の電気化学的性質は，0.5M酢酸緩衝溶液（pH 5）中でのサイクリックボルタムメトリにより測定した。

実験結果　図1にO_2^+注入したAl薄膜－Fe試料の代表的なサイクリックボルタモグラムを示す。電極電位が-0.2～-0.3V近傍で流れる電流はFeのアノード溶解に寄因している。掃引初期において，アノード電流は小さく，繰返し掃引に伴い電流値は増大する。電極電位0～+1.0Vの領域は不働態化領域である。各種試料を比較するため，ピークアノード電流密度と掃引回数との関係を図2に示す。各試料共に掃引初期において，ピークアノード電流値は小さい。これは鉄表面を被覆したAlの効果である。Al薄膜－Fe試料の場合，掃引回数10回以降では，比較的アノード電流が流れ易い。これに対し，O_2^+あるいはAr^+を注入したAl薄膜－Fe試料では，電流値は小さい。これらの試料で観測されるアノード電流は，SEMによる試料表面の観察結果から，酢酸緩衝溶液中での微小の孔食によるものであることが分った。これらの結果より，Ion-Beam-Mixingにより表層の電気化学的不活性化および耐孔食性の増大が認められた。これらのMixingによる耐食性の改善効果は，1×10^{17} ions/cm^2[1]のCrを注入した鉄試料とほぼ同等であった。

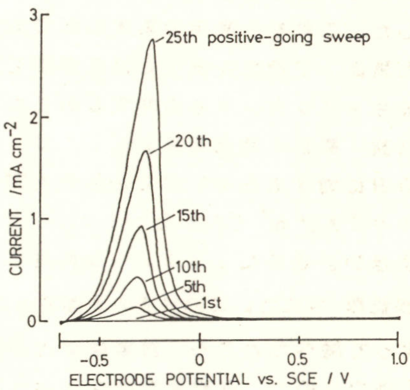


図1．代表的なサイクリックボルタモグラム（掃引速度 50mV/s）

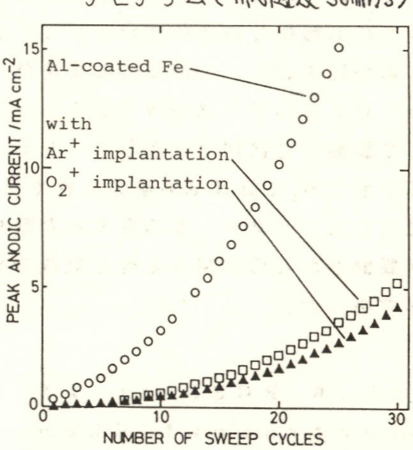


図2．各種試料のピークアノード電流

1) K.TAKAHASHI et al.; Nucl. Instrum. and Methods 182/183(1981)1009

Y.Okabe, M.Iwaki and K.Takahashi

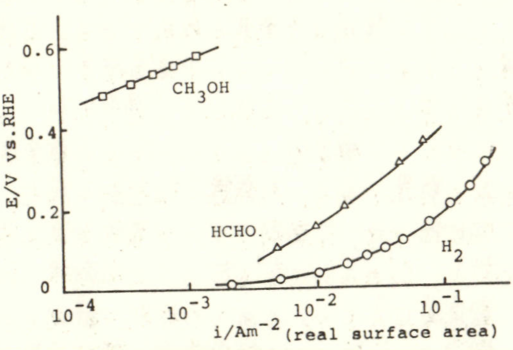
EG219　カルボニルＣＶＤ法による（Ｗ，Ｍｏ）Ｃ電極触媒：酸性電解液中でのH_2，ＨＣＨＯおよびCH_3OHの酸化　－－直接型メタノール燃料電池の研究（２）

日立製作所　中央研究所　　工藤徹一，川村剛，岡本博司

【目　的】　酸性電解液を用いる燃料電池は，メタノール，ＬＮＧ改質ガス等，炭素を含む燃料が使える点でアルカリ電解液型より有利であるが，一般に反応速度が遅いため，白金ベース以外に良好な触媒がなく，実用化が進んでいない。本発表では，白金に代替するものとしてＷＣベースの化合物をとりあげ，その電極触媒活性を基礎的に検討する。

【方　法】　触媒付試料電極は，$W(CO)_6$と$Mo(CO)_6$をソースとする真空ＣＶＤ法により，４５０°Ｃに保持された炭素繊維基体，あるいはＡｕ板上に金属薄膜を形成せしめ，これを７００－８００°ＣにおいてＣＯで炭化することによって得た。触媒は六方晶ＷＣ型構造（a_o＝２．８９Å，c_o＝２．８５Å）の化合物である。この試料電極について，通常の電解セルを用い，１ｍｏｌ／ｌH_2SO_4で一定電位下の定常電流を測定した。これを，電極の真表面積で規準化した電流密度によって触媒活性を代表させる。表面積は，平滑な金板上に触媒薄膜を形成した電極（ラフネス因子＝１）の水素吸脱着によるキャパシタンスを試料電極のそれと比較することにより求めた。

【結　果】　炭化温度８２０°Ｃ（１ｈ）で調製した電極のH_2，ＨＣＨＯ，およびCH_3OHに対する５０°Ｃでの活性を図に示す。　水素（飽和）の場合，交換電流密度は約10^{-2}Ａ／m^2（Ｐｔ比：10^{-2}～10^{-3}）であるが，従来の粉末ＷＣ電極[1]より５０％大きい。さらに，メタノールに対しても8×10^{-4}Ａ／m^2という従来にない高い活性が観測された。この触媒の表面をＡＥＳによって調べたところ，炭素はほとんどが結合性のもので，遊離炭素は少なかった。また，表面のＭｏ濃度は１～５ａｔｍ％であった。　これに対して，炭化温度が７００°Ｃの触媒では遊離炭素が多く，活性ははるかに少さい。　Ｍｏの効果を調べるため，ＣＶＤのソースを$W(CO)_6$だけにして調製した試料と比較した（表）。両電極とも，H_2にはほぼ同等の活性を示すのに対して，メタノールの定常的な酸化電流が観測されるのはＭｏを含む電極の場合のみであった。



Potentiostatic current obtained from (W,Mo)C electrode. (50°C)

Effect of Mo on electrocatalytic activities (50°C)

Electrode	CVD source	Surface Mo conc. (atm. %)	i_{H_2} (10^{-2}A/m^2)	i_{HCHO} (10^{-2}A/m^2)	i_{CH_3OH} (10^{-4}A/m^2)
#271	$W(CO)_6$ + $Mo(CO)_6$	1 - 5	11.5	4.0	8.2
#261	$W(CO)_6$	0	9.3	1.2	0

*Currents in the Table are stationary ones.
*Potential for H_2, HCHO and CH_3OH is 0.2, 0.3 and 0.5 V(vs.RHE)

1）Ｐ．Ｎ．ＲＯＳＳ　ｅｔ　ａｌ，Ｊ．Ｅｌｅｃｔｒｏａｎａｌ．Ｃｈｅｍ．，６３，４５０（１９７５）

EG 220

NiO薄膜の還元により作成した多孔性Ni膜の構造解析

東工大総合理工 °金井 孝之, 山崎陽太郎, 並河 建, 佐藤 実

1．目　的　ニッケルは水素添加用触媒，電気化学的エネルギー変換用電極材料など多くの領域で使用されている。一方多孔性Ni薄膜を，機械的強度の高いNi基板と一体化して作成することにより，薄膜とバルクの二面性を備えた機能性無機材料を構成することができ，新しい領域への適応の可能性を高め，種々な有益な知見を得ることが期待できる。本研究では，斉藤[1]らにより報告された安定化ジルコニア固体電解質薄膜を用いた燃料電池(Fig.1)の燃料電極として利用することを最終目標とし，NiO薄膜から多孔性Ni膜を作成し、作成した薄膜の構造について基礎的知識を得るためX線回折，電子線回折，ＳＥＭ観察，ＴＥＭ観察を行い，材料科学的な検討を加えた。

2．方　法　Ni基板は純度99.9％，大きさ10×10×1 mmのものを使用し，サンドペーパー，ダイヤモンドペーストで表面を研磨し，アセトンで超音波洗浄後，600～800℃で1時間酸化した。サンドペーパーで片面のNiO層を除きNi面を露出させ，直径3～4 mmの円形に露出部分を残し，他をパラフィンで厚さ0.2～0.3 mmにコーティングした。その際，膜として残す裏面のNiO表面層は，ポリ塩化ビニリデン，セロハンテープで保護した。試料基板は0.25 Mの塩化第二鉄水溶液で14時間，マグネティックスターラーを使用して室温でNiのエッチングを行い，Ni基板と一体となったNiO薄膜を作成した(Fig.1)。その試料を蒸留水中に放置洗浄，自然乾燥させた後，パラフィンは機械的に剥離させ，基板に付着した部分はトリクロルエチレンで溶解除去した。そして得られた試料を，Niを触媒としてメタノール，アルゴン混合ガス中350℃で約1時間還元し，多孔性Ni薄膜を作成した。

3．結　果　i). 生成したNiO薄膜は淡緑色であり，多孔性で膜厚7000～9000 Åであった。その断面構造は複雑であり，膜面に対し垂直に配列した柱状組織と無秩序な配列の粒状組織とが共存していた。ii). NiO薄膜を還元して得られたNi膜は灰色であり，その表面にはNiO膜に比べ微細な空孔が存在し，内部はさらに多孔性となり柱状構造が明らかとなった。iii). NiO薄膜とNi膜の膜厚を比較すると，反応の前後においてほとんど差は生じなかった。iv). 多孔性Ni薄膜はNiO膜に比べ，膜を貫通している空孔の数が，かなり増加していると思われた。

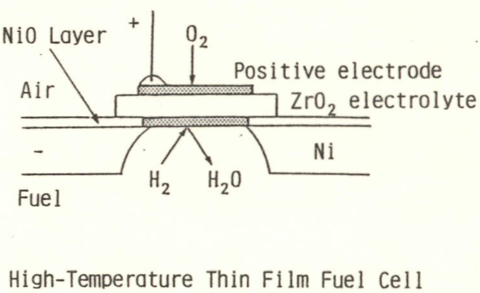


Fig. 1　High-Temperature Thin Film Fuel Cell

1). 斉藤，山崎，並河，佐藤；電気化学講演要旨集，秋季大会，P.33 (1981)

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

光電気化学

C 102～C 117

C 201～C 215

C 会 場

C102

ZnO多結晶電極における蛍光強度の変化

東大工 ○藤嶋昭，浅井一弘，本多健一

1、ZnO多結晶電極は蛍光を発っする。その蛍光の強さはZnO電極をアノード分極し，光電流が流れるとともに減少することがわかった[1]。そこで開回路での蛍光強度I_0と閉回路でのその強度Iとを用いると，$\Phi=(I_0-I)/I_0$によって[2]，簡単に光電極反応の量子効率を求めることができた。しかし，最近我々は蛍光強度はフラットバンド電位よりカソード側に分極すると，開回路での蛍光強度よりも増加することを見いだした。その蛍光強度の増大の程度は溶存酸素量やフェリシアナイドの添加量などにも影響されることがわかった。

半導体表面の様子を知る一つの方法になりうるかも知れない。

2、ZnO多結晶は高純度ZnO粉末を加圧成形器でペレット状にし，1300℃，3時間焼成して作製した。何もドープをしなかったが，蛍光を発っする多結晶ができた。測定は図1に示すセルを蛍光分光計の中に入れ，通常の三電極方式での電気化学測定をしながら，蛍光スペクトルやその強度の変化を調べた。

3、図2には，以前の，量子効率Φが異なる4種のZnO（Cuをドープした）について，蛍光の設定電位による変化と結果を示す。アノード電位（アノード光電流）とともに蛍光量が減少し，その程度からΦを求めることができた。しかしこの場合のB電極でみられるように，開回路での蛍光強度を10としても，フラットバンド付近で，10以上の蛍光強度を示すものがあった。そこで今回は，アンドープZnOを用いてこの辺の蛍光量を詳しく調べてみた。

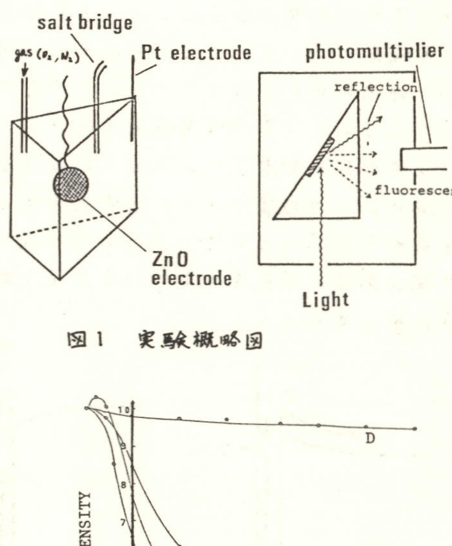


図1　実験概略図

図3には，図2と同様の蛍光強度－電位の関係を，フラットバンド電位のところを中心に詳しく調べた結果を示す。溶存酸素を含んだ電解液中での結果であるが，アノード光電流が流れていない電位領域である－0.5Vよりもカソード分極下では，開回路にくらべて，蛍光量はかえって増加した。だから＋0.5Vでの量子効率は開回路での蛍光強度をI_0として用いると71％，－1.0Vぐらいのところの蛍光強度をI_0とすれば74％という結果になった。このような開回路とカソード分極下との蛍光強度の相異は図4に示すように，短波長側の蛍光（374 nm）の方がさらに顕著であ

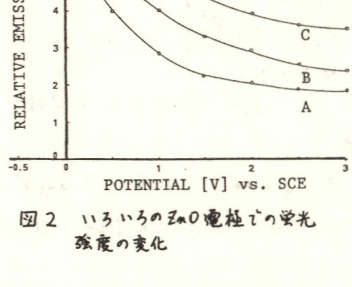


図2　いろいろのZnO電極での蛍光強度の変化

ーた。

図5には溶存酸素の効果を調べた結果を示す。たて軸の値は開回路での蛍光強度を規準（10）にしたときのカソード分極下での蛍光量を示す。この図から明らかなように，溶存酸素によって蛍光が増大することがわかった。なおこの時，カソード光電流は流れなかったが暗電流は溶存酸素によって増加する傾向がみられた。なお溶存酸素の代りにフェリシアナイドを添加したときも，溶存酸素よりもその影響の程度は少ないが蛍光がふえることがわかった。

以上の結果は，単純に蛍光量から光電流量子効率を求めることは，ZnOの場合には，むずかしいことを示している。

なぜ，カソード分極によって，蛍光量が増加するのであろうか。図6によって考察してみた。開回路でのZnO表面には空間電荷層が生じており（A），光励起で生成した電子と正孔とは，光励起直後は分離される確率が高いものと考えられる。一方フラットバンド電位あるいはややカソード分極下では，（B）に示すように表面吸着酸素を経由しての蛍光を伴なう再結合が効率よくおこるものと考えられる。

Ellis[2]によって提案されている蛍光強度から量子効率を求める方法において，ZnOなどの場合にはI_0として開回路時の蛍光強度をそのまま使うことに再検討が必要と考えられる。

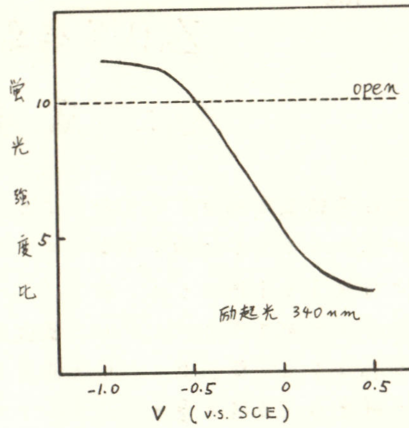


図3 アンドープZnOでの蛍光強度－電位の関係

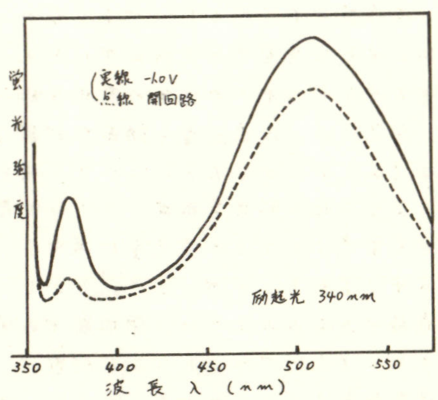


図4 蛍光スペクトル

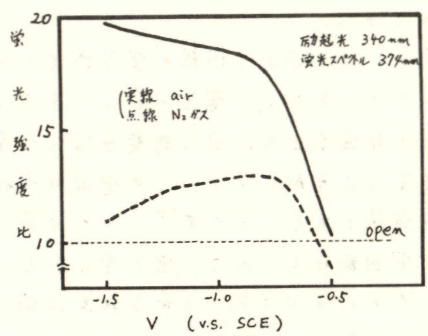


図5 蛍光強度のN2導入による減少

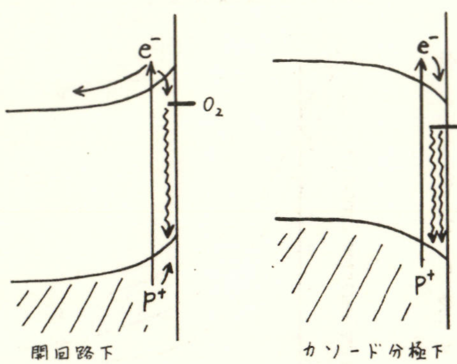


図6 蛍光発生の機構

文献

1) A. Fujishima, Y. Maeda, S. Suzuki, and K. Honda, Chem. Lett., 179 (1982).

2) B.R. Karas and A.B. Ellis, J. Am. Chem. Soc. 102, 968 (1980).

C 103

ZnO多結晶電極上における各種アルコールの光電極反応

名古屋工業大学 ○加藤民彦，金沢博敬，前川悦朗，
東京大学工学部 藤嶋 昭，本多健一

1．目的　Markhamらにより，アルコール水溶液に分散したZnOを光照射すると，アルコールがZnO表面で酸素で酸化され，過酸化物を経てアルデヒドまたはケトンになること，この系でイソプロピルアルコールからアセトンが得られることが調べられた。さらに光照射したZnO電極を用いたアルコールの酸化で，アルコールからZnO電極に直接電子が移行する反応機構と，ZnOの光励起で生じた酸素でアルコールが酸化される機構が考察された。その後，MorrisonらによりZnO光電極反応で電流二倍効果が見出され，それの機構によって他の電流二倍剤とともに光ZnO電極上のアルコールの酸化機構が説明された。それによれば，アルコールはZnOの光励起で生じた正孔で酸化され，そこで生じた活性種がさらにZnOの伝導帯に電子を放出してアルデヒドまたはケトンにまで酸化されることになる。筆者らはZnO多結晶電極上における電解液中の各種アルコールの光電極反応で，アルコールの反応に伴うZn^{2+}イオン生成量の全通電量に対する効率がほぼ100%であることを観測した。Morrisonの電流二倍効果の機構によれば，アルコールから光ZnO電極へ直接電子移行がおこるのでZn^{2+}イオンは生成しない。光ZnO電極上のアルコールの反応機構をZn^{2+}イオン生成と他の生成物の分析結果を用いて検討することを目的にした。

2．方法　市販特級ZnO粉末を錠剤成型器を用いて圧力$4t\,cm^{-2}$で直径20mm厚さ約2mmの円筒形錠剤に成型し，電気炉を用いて空気中で温度1300℃で3時間加熱してZnO焼結体を得た。これの両平面を1500番サンドペーパーで磨き，塩酸でエッチングし，一方の面に1:1インジウム・ガリウム合金を塗ってオーム接触をとって導線を銀ペーストで接続し，他方の直径17mmの円形面だけを残してエポキシ樹脂でシールしたものをZnO多結晶電極とした。電極反応はポテンシオスタットを用いて参照電極に飽和カロメル電極，対極に白金電極を使った三電極方式で行なった。光源に500W超高圧水銀灯を用いフィルターを使って波長360±30nm光をZnO電極に照射した。反応セルに光透過窓を付けた約125ml容量のガラス容器を用いた。対極との間はカチオン交換膜で分離した。電解液のかくはんに磁気かくはん器を使った。電位走査装置を用いて電位－電流曲線を測定した。定電位光電極反応の通電量を測定し，気体と溶存生成物を分析して電流効率を求めた。生成有機化合物はガスクロマトグラフ装置で分析した。溶存酸素量の変化は酸素電極で測定した。溶出Zn^{2+}イオンは1:1ジンコン錯体の比色法で定量した。反応に用いたアルコールはメタノール，エタノール，1-プロパノール，2-プロパノール，1-ブタノール，2-ブタノール，t-ブチルアルコールである。硫酸カリウムを支持塩に使った。使用した試薬は市販特級品である。

3．結果　図1にZnO電極上のアルコールの反応の電位－電流曲線を示した。飽和光電流の正孔反応電流に対する比は電位1V vs. SCEでメタノール1.10，エタノール1.14，1-プロパノール1.10，2-プロパノール1.43，1-ブタノール1.07，2-ブタノール1.24，t-ブチルアルコール1.00であった。この比が1より大のアルコールはα位炭素に水素が結合して

T. Kato, H. Kanazawa, E. Maekawa, A. Fujishima, K. Honda

いることがわかった。このアルコールの分子中の水素原子が光励起で生じた価電子帯の正孔と反応してH^+イオンとラジカルを生ずる。そのラジカルがさらに伝導帯に電子を放出してH^+イオンを生ずればアルデヒドまたはケトンが生成される。だから，このように考えると，最大2倍まで正孔電流に対する電流増加が見られることが理解できる。電位1V vs. SCEのZnO光電極反応生成物の分析結果を表1に示した。全通電量に対するZn^{2+}イオン溶出量の生成効率はほぼ100%であった。電流二倍効果の見られるアルコールの反応でZn^{2+}イオン生成電流効率100%は，伝導帯への電子放出反応でもZn^{2+}イオンが生成することを示している。これは伝導帯へ電子放出で生ずるH^+イオンがZnOと定量的に反応してZn^{2+}イオンを溶出したと考えることも可能性としてある。正孔反応による電流効率Zn^{2+}イオン100%，酸素0%の結果は，すでに筆者らが報告したZnO光電極上のギ酸イオンの反応と類似である。正孔はZnO表面のOH基にトラップされ，生じたOH・ラジカルがアルコールを酸化するというのがギ酸イオン酸化の延長上の考え方であるが，もう一つとして，アルコールが直接正孔と反応し，生じたH^+イオンが定量的にZnOを溶解する反応でもある。なお，t-ブチルアルコールはα炭素に水素がないため電流増加はないが，メタン，メタノール，アセトンそれに固体付着物が生成して反応は複雑である。

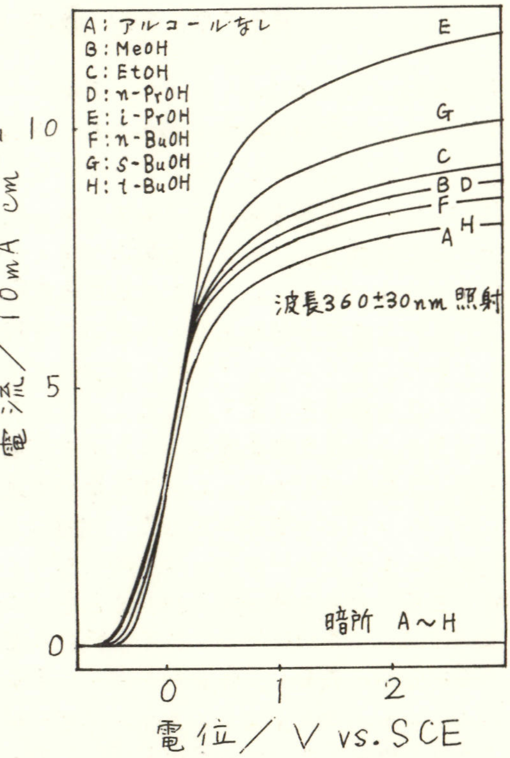


図1．ZnO多結晶電極上における各種アルコールの電極反応の電位－電流曲線
電解液：0.2M K_2SO_4 0.5Mアルコール水溶液

表1．ZnO多結晶電極上における各種アルコールの光電極反応
電解液：0.2M K_2SO_4水溶液，電極電位：1V vs. SCE，照射波長：360±30nm

添加アルコール	光電流密度 始—終 mA cm^{-2}	反応時間 min	通電量 C	通電量に対する生成効率 Zn^{2+}	O_2	有機化合物	
なし	7.17—7.17	10	9.77	0.96	1.02		
0.5M MeOH	8.80—8.80	60	71.9	1.03	0		
0.5M EtOH	9.34—9.16	60	75.3	0.97	0	アセトアルデヒド	0.94
0.5M n-PrOH	9.43—9.07	60	75.2	0.98	0	プロピオンアルデヒド	0.51
0.5M i-PrOH	11.32—10.97	60	90.8	1.01	0	アセトン	0.80
0.5M n-BuOH	6.61—5.86	60	50.9	0.99	0	n-ブチルアルデヒド	0.35
0.5M s-BuOH	9.72—9.72	60	79.4	0.99	0	エチルメチルケトン	0.89
0.5M t-BuOH	7.00—3.35	60	41.8	1.04	0	メタン メタノール アセトン	0.014 0.15 0.050

C 104

TiO_2電極におけるギ酸の光酸化，RRDEによる検討

芝浦工業大学 工学部
○稲垣勝彦，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

1．目的

酸性水溶液において n-TiO_2 電極上でギ酸の光酸化を行うと、光電流の二倍効果（current doubling）が観測される。溶液の pH が増加すると二倍効果は減少するが、これは電極のフラットバンドポテンシャルが pH とともに高電位に移動するためにギ酸ラジカルのレドックス電位より高くなり、ラジカルから伝導帯への電子移動が起りにくくなるためと考えられている。しかし、pH の上昇により増加する OH^- のホールとの反応も増加することからギ酸の競争酸化率が減少することも二倍効果減少に寄与していると考えられる。

回転リング-デスク電極（RRDE）は、n-TiO_2 デイスク上で水の酸化により生成した酸素を、白金リング上で還元電流として検出できるので、水の競争酸化率を求めることができる。（ギ酸の酸化生成物は検出されない）そこで、RRDEを用いて、種々の pH 領域におけるギ酸水溶液の光酸化を行い、ホールに対する水とギ酸の競争反応について検討した。

2．実験

ディスク電極には単結晶 TiO_2（rutile）（水素気流下、750°C で 30分間 加熱）、リング電極には白金を用いた。理論捕捉率 N_0 は 0.386（r_1＝2.82 mm，r_2＝3.45 mm，r_3＝4.55 mm）で、フェリシアンイオンの還元より求めた値は 0.34 であった。光源は 500W－水銀ランプ（ウシオ電機）、RRDE装置は日厚計測社製（RRDE-1）を用いた。実験はすべて窒素気流下で行った。pH の調節はホウ酸ナトリウム緩衝液を用いて行った。

3．結果

Fig. 1 に、0.1 N-H_2SO_4 溶液におけるギ酸の酸化電流を示した。ギ酸濃度とともに光電流は増加し、0.75 mol dm^{-3} 付近で i/i_0（i_0はギ酸非存在下の光電流）は、飽和値約 1.8 に達した。ギ酸の低濃度領域では、電極の回転速度を増すと、光電流が増加することが観測された。

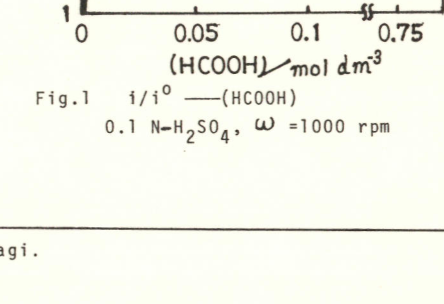


Fig.1 i/i^0 ――(HCOOH)
0.1 N-H_2SO_4, ω =1000 rpm

Fig. 2 は、0.1 N-H_2SO_4, 0.01 mol dm^{-3} HCOOH 溶液の光電流～電位曲線である。

ディスク電極ではつぎの反応が起る。

$$H_2O + h^+ \longrightarrow \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O + H^+ \quad (1)$$

$$HCOOH + h^+ \longrightarrow HCOO\cdot + H^+ \quad (2)$$

$$HCOO\cdot \longrightarrow CO_2 + H^+ + e^- \quad (2)'$$

K.Inagaki, K.Hirano, Y.Asami, R.Takagi.

反応(1), (2)により、ギ酸と水とがホールと競争的に反応するが、(2)で生成したラジカルがすべて(2)'の反応を行う(電流二倍効果)とすると、電流増加分 Δi はギ酸とホールの反応電流に等しい。したがって、生成したホールのうち水と反応する分(競争酸化率)は $(i_d^\circ-\Delta i)/i_d^\circ$ で表わされる。Fig 2より、この値として 0.72 が得られた。一方リング電極では (1) の逆反応のみが起こるため、i_r/N_0 は反応(1)の電流値に相当する。したがって、水の競争酸化率は $i_r/N_0 i_d^\circ$ で表わされ、Fig 2より 0.37 が得られた。両者が一致しないことは、反応(2)で生成したラジカルがすべて(2)'の反応を行うとは限らないことを示している。($HCOO\cdot + h^+ \longrightarrow CO_2 + H^+$, も考えられる。)すなわち $(i_d^\circ-\Delta i)/i_d^\circ$ には、水の競争酸化率だけでなく、ギ酸の酸化率のうち二倍効果を与えない分も含まれる。

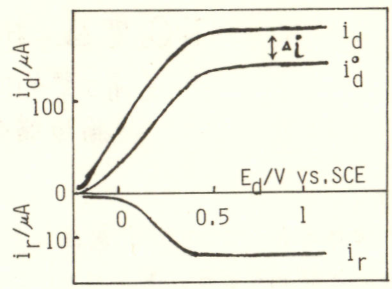


Fig.2 Photo-current—potential curves for 0.01 moldm^{-3} HCOOH in 0.1-N H_2SO_4. ω=1000 rpm, E_r=-0.25 V

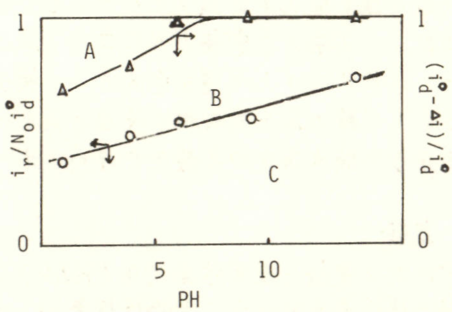


Fig.3 Dependences of $i_r/N_o i_d^\circ$ and $(i_d^\circ-\Delta i)/i_d^\circ$ on PH. 0.01 mol·dm^{-3} HCOOH, ω =1000 rpm

Fig. 3 に種々の pH における 0.01 mol dm^{-3} のギ酸に対する、水の競争酸化率 ($i_r/N_0 i_d^\circ$) と $(i_d^\circ-\Delta i)/i_d^\circ$ の値を示した。この図で、A領域は、二倍効果を与えるギ酸の酸化率、B領域は、二倍効果を与えないギ酸の酸化率 C領域は水の酸化率を表わしている。

pH とともに水の競争酸化率が増加していることから、OH^- がホールと反応する割合が増えていることがわかる。

C105

WO_3光電極反応における各種アルキルアンモニウムイオンの効果 ーアノード反応についての分子論的一考察ー

東工大資源化学研究所　山瀬利博，°三田恵司，伊香輪恒男

［目的］

WO_3電極はアノード分極下で光照射すると水を酸化しO_2を発生する[1]。この場合中間体として・OHの生成が認められてきた[2]。一方ポリ酸イオンはアルキルアンモニウムイオン存在下で光照射により水を酸化し・OHを生成する[3]。本研究では，WO_3溶液界面での光電荷分離プロセスをポリタングステン酸イオンにおけるW＝O結合の光化学過程と対応づけ、酸化物半導体電極の光電分離過程を分子論的に考察することを試みた。

［方法］

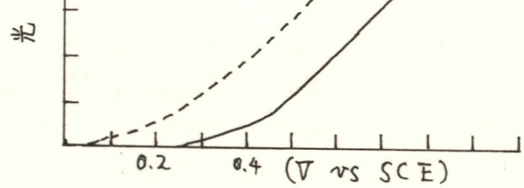
WO_3多結晶半導体はW板を電気炉を用いて酸素雰囲気下700℃、2時間加熱してつくった。電解質として0.5M $NaClO_4$＋任意濃度のアルキルアンモニウム過塩素塩を用いた。光照射は$\lambda > 350$nmにより行なった。光電流－電位特性は通常のポテンショスタット法を用いて求めた。WO_3電極は電解質の組成に応じて新しいものを用いた。

［結果］

Fig1はWO_3粉末－0.5M $NaClO_4$水溶液系への光照射時に認められた・OHースピン付加体（スピントラップ剤 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide）のESRスペクトル（$a_N = a_H = 15.0G$）を示す。この水溶液に$NH_3Pr^iClO_4$を添加した場合，光照射と同時に・OHが検出されその強度は減少した。

Fig1　・OHのESRスペクトル

Fig2は光電流－電位特性を示す。$[NH_3Pr^i]^+$ 0.1M添加により光電流－電位特性は改善される。



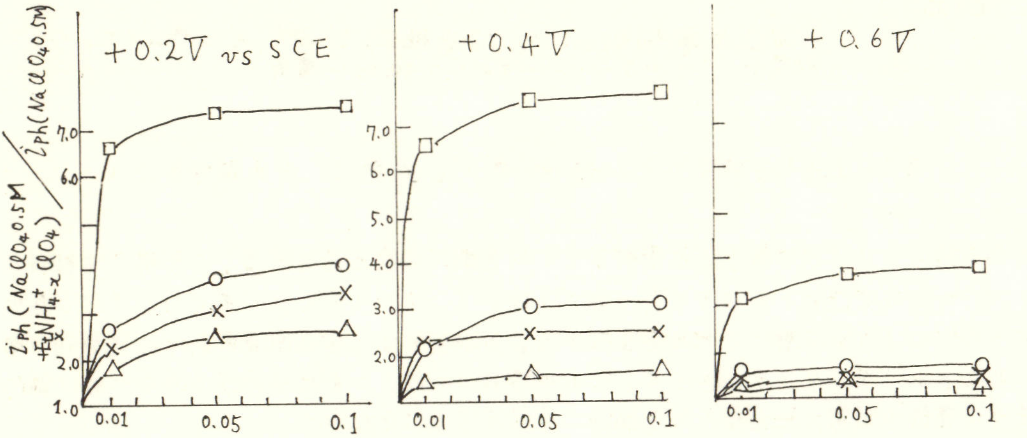
―― $NaClO_4$ 0.5M　PH 6.7
--- $NaClO_4$ 0.5M $NH_3Pr^iClO_4$ 0.1M PH 6.7

Fig2　光電流－電位特性

Fig3は$EtNH_3^+$，$Et_2NH_2^+$，Et_3NH^+，Et_4N^+イオンによる光電流増加効果を種々の電位について示す。アノード電位が大きくなるに従い光電流増加効果は小さくなる。

光アノード反応の生成物として，電解質が0.5M $NaClO_4$のときO_2（全アノード電流の約70％）、0.1M $[NH_3Pr^i]^+ClO_4$添加時ではO_2（約8％）CO_2（約9％）アセトン（約2％）が検出された。後者については微量成分としてCO，H_2も検出された。

電解質のcyclic voltammgram測定



アルキルアンモニウムイオンの濃度 M　○ $EtNH_3ClO_4$ × $Et_2NH_2ClO_4$ △ Et_3NHClO_4

Fig 3　各種エチルアンモニウムイオンの光電流増加効果　□ Et_4NClO_4

結果はH_2Oの酸化還元波のみを示した。これらの結果からアルキルアンモニウムイオンは暗時においてはH_2Oよりも酸化されにくいが、WO_3電極表面上では光電気化学的にH_2Oよりも酸化されやすいことが示唆された。TiO_2電極では光電流増加効果は認められなかった。

[考　察]

O_2が·OHを経て生成されると仮定するならば、光照射により生じた表面近傍でのhole消失過程として

$$h^+ + H_2O \longrightarrow \cdot OH + H^+ \quad (1)$$

$$\cdot OH + e(SS) \longrightarrow OH^- \quad (2)$$

$$\cdot OH + \text{アルキルアンモニウムイオン} \longrightarrow \text{oxide} \quad (3)$$

のプロセスが考えられる。(2)は surface state を介しての伝導帯電子との再結合プロセスを示す。第1～3級アンモニウムイオンの光電流増加効果は、すでにポリ酸イオンで報告されているアルキルアンモニウムイオンが(1)のプロセスを促進するという事実によって説明できる。一方第4級アンモニウムイオンの光電流増加効果はこのイオンの電極への大きな吸着性から(2)の光電流減少過程が quench されたためと考えられる。これらアルキルアンモニウムイオンの酸化生成物は(3)で示したように、·OHとの反応によって形成されたものと考えられた。

文献　1) G. Hodes, D. Cahen and J Manassen　Nature 260 312 (1976)

2) B. Aurian-Blajeni, M. Halmann and J. Manassen　Photochem. Photobiol. 35 157 (1982)

3) T. Yamase, R. Sasaki and T Ikawa, J. Chem. Soc. Dalton 628 (1981)

T. Yamase, K. Mita, T. Ikawa

C 106

異常領域における電子移動速度

東京大学生産技術研究所　小林健吉郎　○會川義寛　鋤柄光則

1. 序

電子移動反応に関するMarcus理論は、Gerisherにより電極反応の電子移動過程に応用され[1]、溶液の電子状態密度、フェルミ準位等の概念が生れ（図1）、固体電子物性との対応がつく様になった。溶液の電子状態密度$D(\varepsilon)$は溶液中の酸化体（濃度C_O）及び還元体（濃度C_R）より構成され、その状態内の電子分布$\rho^e(\varepsilon)$及び正孔分布$\rho^h(\varepsilon)$はそれぞれフェルミ函数$f(\varepsilon)\equiv[e^{\varepsilon/kT}+1]^{-1}$を用いて

$$\rho^e(\varepsilon)=f(\varepsilon-\varepsilon_F)D(\varepsilon),\quad \rho^h(\varepsilon)=f(\varepsilon_F-\varepsilon)D(\varepsilon) \qquad (1)$$

と表わされる。ただしε_Fは溶液のフェルミ準位（酸化還元エネルギー）であり、$C_R=\int\rho^e(\varepsilon)d\varepsilon$, $C_O=\int\rho^h(\varepsilon)d\varepsilon$である。ここで所謂line shape function

$$F(\varepsilon,\varepsilon_i,\lambda)\equiv\frac{1}{\sqrt{4\pi kT\lambda}}\exp\left[-\frac{(\varepsilon-\varepsilon_i)^2}{4kT\lambda}\right] \qquad (2)$$

を用いて$\rho^e(\varepsilon)=C_R F(\varepsilon,\varepsilon_R,\lambda)$, $\rho(\varepsilon)=C_O F(\varepsilon,\varepsilon_O,\lambda)$と表わせる。ただし、$\varepsilon_R=\varepsilon^\circ_{O/R}-\lambda$, $\varepsilon_O=\varepsilon^\circ_{O/R}+\lambda$であり、$\varepsilon^\circ_{O/R}$はO/R対の標準酸化還元エネルギー、$\lambda$はFranck-Condon分裂（又は再配置エネルギー）である。(2)式に示されるline shape Fより明らかな様に、状態密度Dはふたつのガウス曲線の重なりで表わされることがこの理論の特徴である。

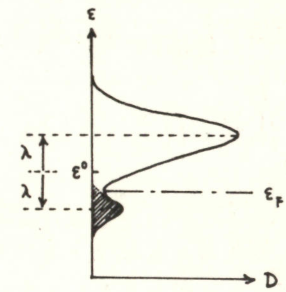


図1. 溶液の電子状態密度とフェルミ準位

ところが、このモデルでは理解し難い現象がまず均一系で発表され、その後電極反応においても1975年頃より報告されている。典型的な例は、1977年のBard, Wrighton, Gerischerによる半導体の光溶解に関する理論[2]である。これは半導体の分解エネルギーε_Dが、水（溶媒）の酸化エネルギー$\varepsilon^\circ_{O_2/H_2O}$よりも小さければ安定である、というものであるが、もしMarcusの理論通りならばこれはかなり奇妙である。ε_Dが低い程分解準位と価電子帯との重なりは水に較べて大きくなるはずだからである。しかしながらBWGによる仮説はよく実験事実を説明することが知られている[3]。これらより見れば電子の状態密度はline shape functionで表わされる様なピークを持つもの（図2イ）ではなく、むしろ階段函数的なもの（図2ロ）ではないか[4]、と予想される。確かに電子移動の際のエネルギー差が大きい方が単純に反応速度も大きい、というのは直観的にも納得し易いし、またそのためには、電子を受けとる側の状態がずっとエネルギーの高い方まで連続的に続いている方が自然である（図2ロ）。この図2のイとロとの異なる領域を異常領域と呼び、他の領域（正常領域）と区別する。本報告ではこの異常領域での電子移動速度に関して考察する。

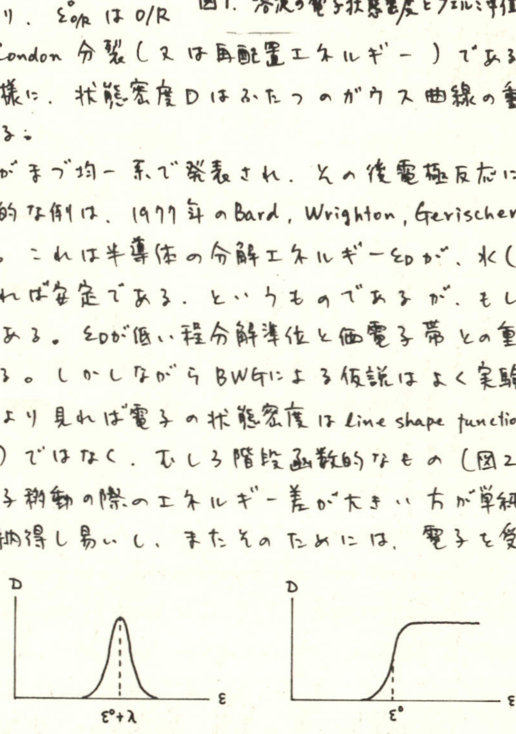


図2. 電子状態密度のふたつの型

2．理論

電子が電極にいる状態をa，溶液中の酸化体に移動した状態をbとして，aからbへの遷移を考える。各状態はそれぞれ溶媒の分極により安定化しているので，図3が考慮される。状態のエネルギーは電極電位 $V=-\varepsilon/e$ を変えることにより図3で上下に移動することができる。$\varepsilon=\varepsilon^{\circ}$ のときこの反応は平衡である。このaからbへの活性化エネルギー $\Delta E^{\ne}$ は $\Delta E^{\ne}=\frac{(\varepsilon-\varepsilon^{\circ}-\lambda)^2}{4\lambda}$ であり，遷移確率は $W_{ab}(\varepsilon)=\frac{2\pi}{\hbar^2}|V_{ab}|^2 C_0 F(\varepsilon,\varepsilon^{\circ}+\lambda,\lambda)$ となり(2)式が得られる。しかし酸化還元対の第一配位層の振動励起状態（$|a,n_a\rangle$ 及び $|b,n_b\rangle$）を考慮に入れた遷移（図3）は，$\Delta E^{\ne}=[\varepsilon-\varepsilon^{\circ}-\lambda+(n_a-n_b)\hbar\omega]^2/4\lambda$ となり，摂動行列要素は振動項 $\langle n_a|n_b\rangle$ を電子項 V_{ab} より分離し，$W_{an_a,bn_b}=\frac{2\pi}{\hbar^2}|V_{ab}|^2 F(\varepsilon,\varepsilon^{\circ}+\lambda-(n_a-n_b)\hbar\omega,\lambda)|\langle n_a|n_b\rangle|^2$ となる。よって全体としてのaからbへの遷移 W_{ab} は

$$W_{ab}=\sum_{n_a,n_b=0}^{\infty} Z^{-1}\exp[-n_a\hbar\omega/kT]\,W_{an_a,bn_b}=\frac{2\pi}{\hbar^2}|V_{ab}|^2 C_0 F(\varepsilon,\varepsilon^{\circ}+\lambda,\lambda)\,g(\varepsilon) \qquad (3)$$

ここで

$$g(\varepsilon)=\exp\left[-n_c\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right]\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(\hbar\omega)^2}{4kT\lambda}n^2}\, e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon^{\circ})\hbar\omega}{2kT\lambda}n}\, I_n\left[n_c\,\mathrm{cosech}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right] \qquad (4)$$

ただし，

$I_n(z)=\left(\frac{z}{2}\right)^n\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2k}}{k!(m+k)!}$．　$n_c=\lambda_c/\hbar\omega$ であり λ_c は第一配位層の再配置エネルギーである。この $g(\varepsilon)$ が Marcus 理論からのずれを表わしている。

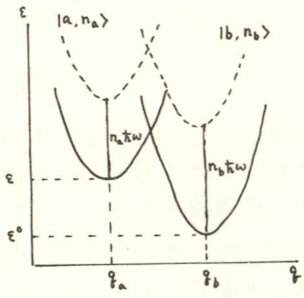


図3．溶媒の分極と電子移動

第一配位層が固い場合（$kT \ll \hbar\omega$ 又は $n_c \ll 1$）$I_n(z)=\left(\frac{z}{2}\right)^{|n|}/|n|!$ と近似できる。柔かい場合（$\hbar\omega \ll kT$ 又は $1 \ll n_c$）は第一配位層は式の上でも溶媒と区別がつかなくなる。中間の場合は $\sum_{n=-\infty}^{\infty} x^n I_n(z)=e^{\frac{z}{2}(x+x^{-1})}$ と近似でき

$$g(\varepsilon)=\exp\left[n_c\,\mathrm{cosech}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\left\{-\cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)+\cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\frac{\varepsilon-\varepsilon^{\circ}}{\lambda}\right)\right\}\right] \qquad (5)$$

となる。室温では多くの場合(5)式が成り立つと考えられる。

3．実験

先に報告した[5]半導体トンネル電極を用いて異常領域における(5)式の妥当性を検討した。半導体には高濃度ドープ n-SnO_2，溶液には Ce^{4+} 水溶液を用いた。結果は理論とよい一致を見，異常領域では Marcus 理論からかなりずれることがわかった。

［参考文献］

1. H. Gerisher, Z. Phys. Chem., 26, 223, 325 (1960); 27, 48 (1961).
2. A. J. Bard and M. S. Wrighton, J. Electrochem. Soc, 124, 1706 (1977); H. Gerischer, J. Electroanal. Chem., 82, 133 (1977).
3. A. Fujishima, T. Inoue and K. Honda, Chem. Lett., 357 (1978).
4. Y. Aikawa, H. Kumagaya and M. Sukigara (manuscript in preparation); T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda, Nature, 277, 637 (1979).
5. 小林健吉郎，會川義寛，鋤柄光則，電気化学協会 1981年秋会，埼玉，BG 108，10月，1981.

C 107

界面準位による光電流抑制効果

九州工大　電気　野上暁一

1. 目的　光電気化学電池の電流-電圧特性の解析には，さまざまなモデルが提案されている。基礎となるのは，ショットキーバリア太陽電池に関するGärtnerモデルである。半導体-電解液界面の特殊事情を考慮した最初のモデルは，Wilsonが提案している。彼は界面での電荷移動に関する現象論的速度パラメータを導入して，固体素子との違いを説明するのに成功した。Wilsonモデルは更にReichmanやGuibalyらによって精密化されている。しかしながら，半導体電気化学におけるもう一つの重要な特異性，即ち光電流開始電位がフラットバンド電位より，n形半導体で言えば，はるかにアノーディックであるという事実は説明できない。この点に関しては最近Kellyらがやはり現象論的な議論を展開している。彼等はこれまで無視されていたヘルムホルツ層にかかる電圧の変化を考慮して，上述の問題をかなりの程度説明するのに成功している。いずれにしろ，半導体側の許容エネルギー準位と，レドックスカップルのエネルギー準位の重なりが，ほとんどの場合，小さいことを考えると，禁制帯中に分布する表面準位が電荷移動過程に重大な役割を果していることは確かと思われる。これまでの理論は，非平衡状態（光照射下）での半導体のバンドの曲りは，平衡状態のそれと同じであるとの仮定の下に成りたっている。しかしながら照射光強度が強くなると，大量に光生成された正孔が表面に到達し，大なり小なり電極・電解液界面の電荷移動過程が"律速"となり，表面に停留した正孔による電位分布の変化が予想される。この過剰電荷から発する電気力線の一部は半導体側にも現われ，これを正にバイアスする。このため暗電流成分が増加し，アノード電流の低下をもたらすことになる。ここでは，非平衡過剰電荷による障壁高さの低下が，J－V特性に及ぼす影響を考察する。

2. 方法　Fig. 1は実際にn-Fe_2O_3/n-Siで観測されたJ－V特性である。光強度が増加すると逆に光電流が減少する現象が観測される。ここではこれを"光電流抑制効果"と称し，その原因をFe_2O_3界面準位の存在にあると仮定する。

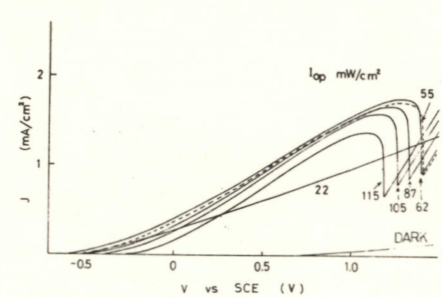


Fig. 1　n-Fe_2O_3/n-Si における J－V関係

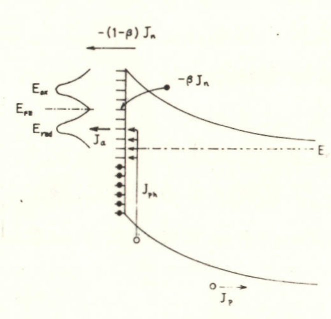


Fig. 2　界面における電荷移動

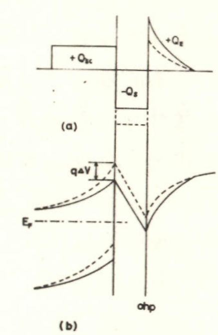


Fig. 3　非平衡電荷分布

重ねの理が成立すると仮定するとJ－V関係は

$$J(V) = J_{ph}(V) - J_p(V) - J_n(V) \quad (1) \qquad J_p(V) = J_{po}\left[\exp(qV/kT)-1\right] \quad (3)$$

$$J_{ph}(V) = q\Phi\left[1 - e^{-\alpha W}/(1+\alpha L)\right] \quad (2) \qquad J_n(V) = J_{no}\left[\exp(qV/kT)-1\right] \quad (4)$$

$$W = W_0(\phi_{fb}-V)^{1/2} \qquad W_0 = (2\varepsilon/qN_D)^{1/2} \quad (5)$$

光照射下の界面電荷の時間変化量は，界面での電荷の動きをFig.2のように仮定すると，

$$\frac{d|Q_s|}{dt} = -J_{ph} + \beta J_n + J_a \quad (6)$$

ここで，アノード電流J_aは過剰電荷に比例すると仮定する。

$$J_a = -(Q_s^0 - Q_s(V,\Phi))/\tau = -\Delta Q_s/\tau \quad (7)$$

ここでQ_sはバイアスVと光強度Φの関数である。新しい速度論的パラメータτは古典論では

$$1/\tau = k_a C_{red}\exp(-E_a/kT) \quad (8)$$

で表わされるものである。簡単のため，$Q_s(V,0) = Q_s^0$とする。ΔQ_sによるバリアの低下ΔVは

$$\Delta V = (W/\varepsilon)\times\kappa\cdot|\Delta Q_s| \quad (9)$$

ここでκは過剰電荷$|\Delta Q_s|$から出た電気力線のうち，半導体側へ現われる比率である。
以上より J－V関係は

$$J = (1-C)q\Phi\left[1-\frac{e^{-\alpha W}}{1+\alpha L}\right] - \left\{J_{po}+(1-\beta C)J_{no}\right\}\left(e^{qV/kT}-1\right) \quad (10)$$

$$C = \kappa\tau\left[\frac{\alpha\Phi}{1+\alpha L}\frac{1}{N_D}e^{-\alpha W} + \frac{qW}{kT\varepsilon}(J_{po}+J_{no})e^{qV/kT}\right] \quad (11)$$

である。光電流抑制効果はパラメータCに要約される。

3. 結果 Fig.4はシミュレーションの結果である。$\phi_{fb}=-0.6\,V$, $J_{po}=J_{no}=1\times10^{-12}\,A/cm^2$, $\beta=0.1$, $\alpha=10^4\,cm^{-1}$, $L=0.2\,cm$, $N_D=10^{15}\,cm^{-3}$, $kT=0.026\,eV$, $\varepsilon=12\varepsilon_0$
点線は$\Phi=1\times10^{16}\,cm^{-2}$を一定とし，κτをパラメータとしたときのJ－V関係である。τが大きくなると，即ち界面に停留する正孔が多くなると，光電流立上り電位はフラットバンド電位ϕ_{fb}より大幅にアノーディック側へシフトする。このような現象は表面再結合速度の早いIII－V族電極で観測されており，その原因は表面準位による表面再結合とされているが，空乏層幅が比較的厚い場合にも起るとの結論はいささか疑問である。実線はκτを一定とし，ΦをパラメータとしたときのJ－V関係である。Φの増加と共に光電流が低下し，ここで言う光電流抑制効果が再現されている。

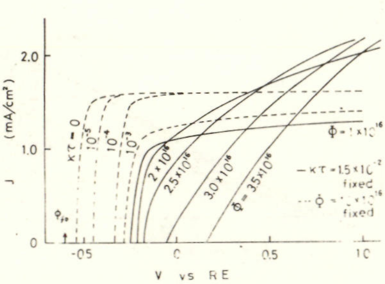


Fig. 4. J－V関係

C 109

カルコゲンスピネルの合成及び光電極反応(2) $CdIn_2S_4$の光電極反応

岐阜大学工学部 箕浦秀樹・○鄭貞浩・上野康定・立木正泰

1 目的 湿式太陽電池に用いられる化合物半導体に三元化合物半導体を取り入れるならば、その構成元素による材料の選択が、幅広く行なえるはずである。演者らは、スピネル型結晶構造を持つ三元化合物半導体について注目している。その中でも、カルコゲンをその構成元素に含む化合物半導体として$CdIn_2X_4$ (X = S, Se, Te)を取り上げた。 今回は、$CdIn_2S_4$の単結晶作成方法とその光電気化学的挙動の測定を試みているので、今迄に得られた結果を報告する。

2 方法 $CdIn_2S_4$単結晶の作成には、閉管式気相化学輸送法を用いた。出発物質には、Cd, In, S, のそれぞれの単体を用い、輸送剤としてI_2を使用した。出発物質にはすべて99.999%の純度の材料を用い、化学量論比で秤量した後、石英管中に一時間真空排気したのち、封管を行なった。反応は、最初に原料を低温側800℃に置き、高温側との温度差を100℃以上に保ち二昼夜放置した。次に、原料を高温側850℃~600℃, 低温側730~600℃で、24~120hr の条件の下で反応を行なった。輸送剤のI_2は、3~7 mg/cc の濃度とし、反応管は、直径1cm、長さ18cm の石英管を用いた。作成した結晶は、ラウエ法、粉末X線回折法により同定を行なった。得られた結晶の光電極特性の測定には、主として支持塩中で行い、光源には500WのXeランプを用いた。交流ブリッジを用いて界面インピーダンスの測定を行なった。

3 結果 作成した$CdIn_2S_4$の単結晶は、最も大きいもので4mm×5mm×3mmであった。結晶は、赤橙色を呈していた。そのバンドギャップを測定するために、KBr錠剤法により分光光度計を用いてUVスペクトルの測定を行なった。Fig.1は、$CdIn_2S_4$の吸光度を示したものである。得られた吸光度曲線の二階微分曲線より可視光領域の640nm附近まで、光の吸収があることを確認した。作成した結晶の比抵抗は、10^{12}~10^{15} Ω·cmと高い値を示し絶縁物に近かったので、500℃, 30min, N_2気流中で、熱処理を行なった。その結果、10~10^2 Ω·cm程度まで抵抗値が減少した。熱処理を行なった結晶に、Auを真空蒸着しオーミック接触をとった。熱処理を行なった電極は、典型的なn型半導体の光アノード分極曲線を示すが、熱処理を行なわない場合には、n型とp型半導体の両方の特性を示し、アノード光電流とカソード光電流が、観察された。熱処理を行なった結果、抵抗値の減少が見られ、典型的なn型半導体の光アノード分極を示すことが明らかになった。Fig. 2はH_2SO_4, Na_2SO_4, NaOH, $K_4Fe(CN)_6$, Na_2Sを電解液として用いた場合の$CdIn_2S_4$の光アノード分極曲線を示したものである。

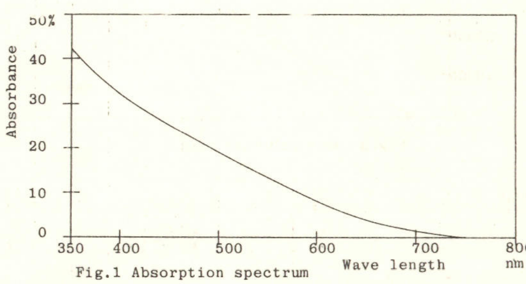


Fig.1 Absorption spectrum

H.Minoura, S.Tei, Y.Ueno and M.Tsuiki

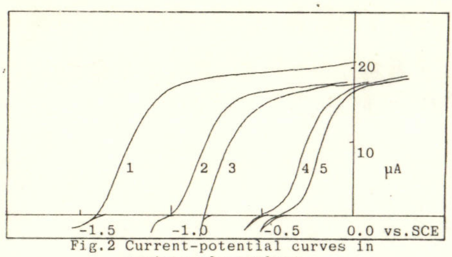


Fig.2 Current-potential curves in various electrolytes
1 0.1M Na_2S+0.1M NaOH
2 0.1M $K_4Fe(CN)_6$,3 0.1M NaOH
4 0.1M Na_2SO_4 ,5 0.05M H_2SO_4

0.1 M Na_2SO_4電解液中で、$CdIn_2S_4$電極のアノード電流によるアクションスペクトルは、UVスペクトルで測定された値よりも応答が短波長にあり、その吸収端は、540nm附近であった。白色光100mW/cm²の光強度の下で、10mA/cm²以上のアノード光電流を得ることができた。アノード光電流は、光強度に依存し、光強度が増加すれば、光電流も増加するが、光強度が50mW/cm²以上の場合、そのアノード光電流は、時間とともに減少してゆく。そして電極表面に、薄い膜が析出する。これは、レドックス系を含まない電解液中では、電極の光分解が起こっているものと考えられ、CdSの光分解と類似の挙動であると予想している。アノード分極下における光電流の立ち上がり電位は、pHにより影響をうける。pHが大きくなれば、卑な電位に、pHが小さくなれば、貴な電位に光電流の立ち上がり電位は、シフトする。又、pHのみではなく、Na_2S, $K_4Fe(CN)_6$電解液中でも、光電流の立ち上がり電位が卑な電位に、シフトすることから、レドックス系による電極への影響が考えられる。S^{2-}レドックス中では、アノード光電流の劣化は、ほとんど見られず電極表面にも、膜が析出していないことより、$CdIn_2S_4$の光分解を抑制すると考えられ、現在その点について検討中である。

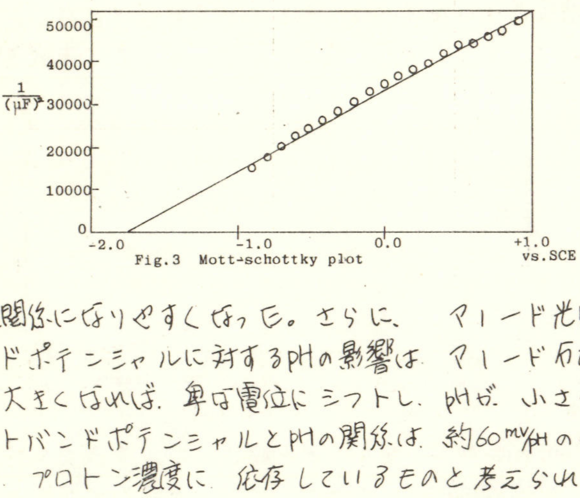


Fig.3 Mott-schottky plot

Fig.3に、0.1M Na_2S + 0.1M $NaSO_4$ 電解液中での、モット・ショットキープロットを示す。強酸中に数分間、浸した後のモット・ショットキープロットは、かならずしも直線関係を満足することができなかったが、1N H_2SO_4中で光エッチングすることにより、モット・ショットキープロットが、直線関係になりやすくなった。さらに、アノード光電流の飽和値が増大した。フラットバンドポテンシャルに対するpHの影響は、アノード分極下での立ち上がり電位と同様に、pHが大きくなれば、卑な電位にシフトし、pHが、小さくなれば貴な電位にシフトする。フラットバンドポテンシャルとpHの関係は、約60mV/pHの勾配の依存性が、確かめられることより、プロトン濃度に、依存しているものと考えられる。S^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$を、含む電解液中でも、フラットバンドポテンシャルは、卑な電位にシフトする。S^{2-}の場合、その濃度と、フラットバンドポテンシャルのシフトする割合に、相関関係が、見られたので、現在その点について検討中である。以上のことより、$CdIn_2S_4$の光電気化学的挙動が、CdSと類似していることがわかる。現在のところ CdSとの差異を、比較するために、光分解過程を検討中である。

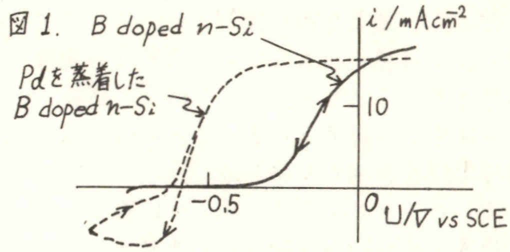
C110

表面にドープし金属薄膜で被覆したシリコン半導体表面の化学構造（ESCAによる研究）

大阪大学 基礎工学部 ○平本昌宏，中戸義禮，松村道雄，坪村宏

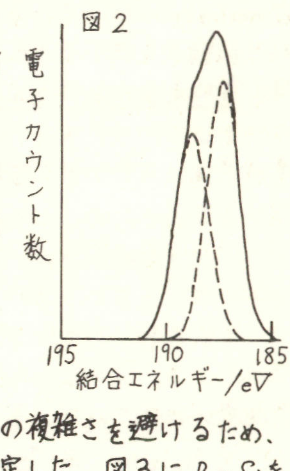
〈目的〉 最近我々は、n－Si電極の表面にホウ素をドープすると電極がかなり安定化されること、またこの表面にさらにPd，Ptなどの金属を少量蒸着すると電流効率，安定性とも著しく増大することを見出し、この電極を用いてヨウ化水素を水素とヨウ素に効率よく分解できることを報告した。[1] 今回は、電極の安定性およびエネルギー変換効率をさらに向上させることを目的として、ESCAを用いて電極表面の化学構造を調べ、反応の機構をさぐることを試みた。

〈実験〉 ホウ素のドーピングは、以前報告した方法[1]と同様に、n－SiにB_2O_3を塗布し熱処理（1000℃，2.5時間）することにより行った。Pdは真空蒸着（3×10^{-5}torr）した。表面分析には島津ESCA 750を使用し、光電子スペクトルはMgKα軟X線を試料全面に照射することによって得た。



〈結果〉 (1)電気化学的特性 すでに報告した結果であるが、[1] 参考として図1に、表面にBをドープしたn－Si電極および、この上にさらにPdを蒸着した電極の57％HI溶液中での電流－電位（i－U）曲線を示す。何もドープしていないn－Si電極では光電流の立上りは電位掃引の度に正方向にシフトしていくが、Bをドープするとi－U曲線はあまり変化しなくなる（実線）。BをドープしPdを蒸着すると光電流は－0.5～0.0V付近で著しく増加する（破線）。この光電流は$I^- \rightarrow I_3^-$なる酸化反応に対応する。これらの結果から我々は、Bドープによって電極表面にp－n接合が形成し電子－正孔がここで分離され、また蒸着したPdは電極から溶液中のI^-イオンへの正孔移動のmediatorになっていると推定した[1]。

(2) ホウ素をドープしたn－SiのXPSスペクトル 図2に、Bをドープしたn－SiについてB1S（ホウ素の1S軌道）電子に対応するXPSスペクトルピークを示す。試料はB_2O_3を塗布して熱処理後、濃HF溶液で2分エッチングしB_2O_3を充分洗浄して測定したが、Bが表面に多量に（Si：B＝1：1程度）存在していることがわかった。このピークは2つの成分に分けられ、Bに2種の存在状態があると思われる。Arイオンエッチングを5分行ない表面をけずると、B/Siは0.25になった。これらの結果は、BでSiが確実にドープされていることを示し、起電力がSi表面のp－n接合によるという我々の推定を支持している。



(3) Pdを蒸着したp－Si単結晶のXPSスペクトル スペクトルの複雑さを避けるため、まず、ただのp－SiにPdを蒸着したときのXPSスペクトルを測定した。図3にp－Siを

M.Hiramoto, Y.Nakato, M.Matsumura, H.Tsubomura

濃HF溶液で5分エッチしてPdを蒸着し、HI溶液中に浸し水洗した後、再び濃HF中で2分エッチした試料のスペクトルを示す。図よりわかる様に、Si, Pd, O, I, C（Cは汚染によるもの）によるピークが現われる。一方、SiをHFでエッチしないで、表面が酸化された状態のままでPdを蒸着し、HIに浸してから測定すると、Pdに対応するピークは検出されなかった。これは蒸着PdがHI溶液に溶けてしまうことを示している。金属PdがHI溶液に溶けることは化学分析からも確かめた。従って、図3においてPdのピークが出現するのは、酸化物の少ないフレッシュなSi表面にPdを蒸着したときにはPdとSiとの間にHIやHFに不溶の何らかの化合物が形成されることによると思われる。次に、図3の630 eV付近に見られる2本のピークは、表面に吸着したヨウ素イオンによるもので、洗浄を相当念入りに行っても現れる。また、Pdを蒸着したSiと、していないSiとを比べると、同じようにHI溶液に浸して洗浄後測定しても、ヨウ素の吸着量は前者の方が6倍程度になっていた。これは、ヨウ素イオンが表面に結合したPdに強く吸着することを示している。

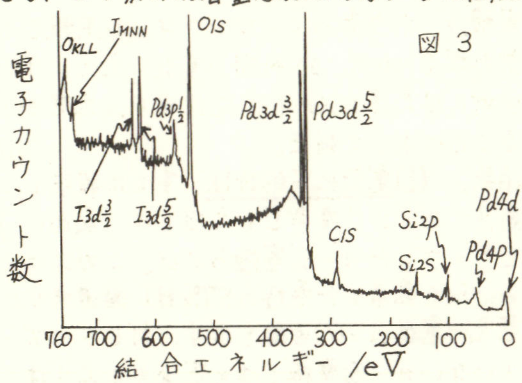
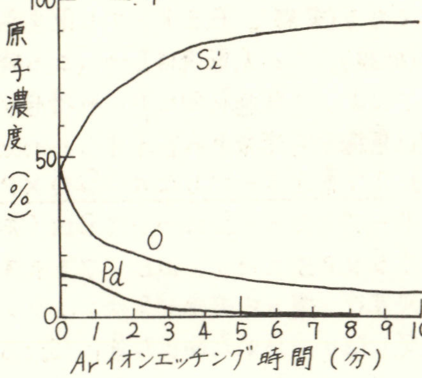


図 3

図4に、図3と同一試料について、スペクトルから得られるSi, Pd, O原子の表面濃度比をArイオンエッチング時間の関数として測定した結果を示す。これから、PdやOはSi結晶の相当内部(~100Å)まで入りこんでいることがわかる。以上の結果から、①蒸着されたPdの一部はSiと直接反応し、Si表面にHIやHFに不溶の形で結合している。Pdの他の部分は、電極をHI溶液に浸したとき液中に溶けてしまう。②I^-イオンが表面に結合したPdに強く吸着する、ことがわかる。このような結果は、Pdが電極から溶液中のI^-イオンへの正孔移動の効果的なmediatorになっているというi－V曲線から得られた結論を支持している。

図4


(4) 電極表面におけるSiとPdの結合について

上において、HFエッチング直後にPdを蒸着すると、電極表面にHIやHF溶液に不溶なSiとPdの結合が生じると述べたが、このとき、Si 2s, 2pに対応するピークに分裂がみられ、またPd 3dに対応するピークでは、その結合エネルギーがArイオンエッチングとともに約1.5eVほど高結合エネルギー側に変化した。個々のピークがどういう結合状態にあるSiやPdに対応しているのかについてはまだはっきりしていないが、現在のところ、PdがSiと反応する際に酸素も同時にとりこまれ、Si, Pd, Oの混ざり合った表面層が形成されていると推定される。

1) Y. Nakato, A. Tsumura, and H. Tsubomura, Chem. Lett., 1071-1074 (1982)

C111

表面にリンをドープしたp型シリコン電極を用いたヨウ化水素の光分解

大阪大学基礎工学部　○栄木祥裕　津村顯　中戸義禮　坪村宏

1、序

半導体電極を用いた湿式光電池は、太陽光エネルギーを有効に利用する方法の1つとして注目されている。最近、我々は、n型シリコン（n−Si）半導体電極の表面にホウ素をドープすると、ヨウ化水素を水素とヨウ素に効率良く分解できることを報告した。[1] 今回は、p型シリコン（p−Si）半導体をとりあげ、この表面にリンをドープした電極（リンをドープした層はn型になるので、以下この電極をn/p−Siと略記する）について、光電気化学特性およびヨウ化水素の光分解の可能性を調べたので報告する。

2、実験

電極の作製法———高純度化学より入手したp−Si単結晶板を1cm²ほどの大きさの小片にし、エッチングののち、五酸化リン（P_2O_5）のイソプロパノール溶液を塗布して窒素雰囲気中950℃において1時間熱処理した。ついで、この小片の片面をアルミナ粉で研磨してリンをドープした層をとり除き、ここにインジウムとガリウムの合金を塗ってオーミック接触をとった。この合金と導線を銀ペーストで接続し、この部分をエポキシ樹脂で覆って電極とした。パラジウムや白金は、〜10^{-5}torr下で蒸着した。ドーピングの程度は、スフェリカルドリル法を用いてn−p接合の深さを測定し、また、四探針法により層抵抗を測定して評価した。電極の電流−電位曲線は、ポテンシオスタットを用いて測定した。光源にはタングステンランプを用い、溶液はかくはんした。

3. 結果

a）光−電気変換型電池の電極として———

図1に、0.1Mヨウ素（溶液中ではI^-と結合してI_3^-として存在する）を含む57％ヨウ化水素液中におけるn/p−Si電極の電流−電位曲線を他の電極のものに比較して示す。n/p−Si電極の光カソード電流（実線）は0.60V vs. SCEから立上がり、0.1V付近で飽和となった。p−Si電極の曲線（破線）と比較すると、曲線全体が約0.5V正方向へシフトしていることがわかる。これらの光カソード電流は$I_3^- \rightarrow I^-$の還元反応に対応している。白金電極上での$I^- \rightarrow I_3^-$なる酸化反応に対応する電流は、0.0V vs. SCEから立上がる（図1点線）ので、これからn/p−Si電極と白金電極を用いると光−電気変換型電池を構成できることがわかる。図1の一点鎖線は、n/p−Siの表面に少量のパラジウムを真空蒸着した電極（Pd/n/p−Si）の電流−電位曲線を示す。n/p−Si電極のそれと比較すると、光電流の立上がり電位は

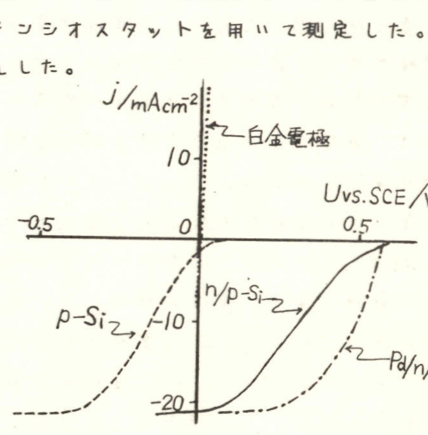


図1、0.1M I_2を含む57％HI溶液中における電流−電位曲線（Si電極については光照射下で測定）

Y. Egi, A. Tsumura, Y. Nakato, H. Tsubomura

あまり変化していないが、0.3V付近で光電流が飽和となり、特性が改善されている。同様の効果は白金を蒸着したものについても見い出された。図1より、Pd/n/p−Si電極と白金電極より構成された光−電気変換型電池は、既報のn−Siにホウ素をドープした電極を用いたものとほぼ同程度のエネルギー変換効率をもつと推定される。また、この光電池では、光電流は約60時間ほぼ安定に流れたが、その後はわずかずつ減衰した。

b)ヨウ化水素の光分解の電極として———

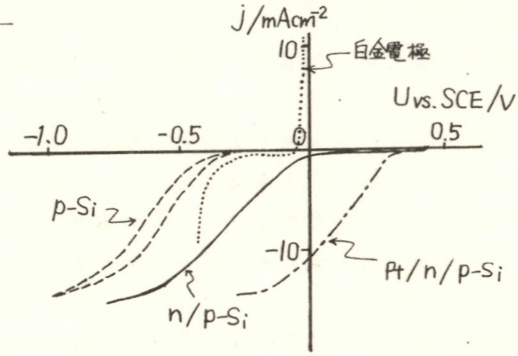


図2. 57%HI溶液中における電流−電位曲線
(Si電極については光照射下で測定)

図2に、57%ヨウ化水素液中におけるn/p−Si電極(実線)、およびPt/n/p−Si電極(一点鎖線)の電流−電位曲線を、p−Si電極のそれ(破線)に比較して示す。p−Si、n/p−Si、Pt/n/p−Siの順に光カソード電流の立上がり電位が正方向にシフトすることがわかる。この溶液中では、I_3^-がほとんど含まれていないので光カソード電流は、主に水素発生によるものである。同じ溶液中における白金電極の電流−電位曲線は図2点線の様になり、−0.05V vs. SCE付近より正の領域で流れるアノード電流が$I^- \to I_3^-$の酸化反応に対応している。Pt/n/p−Si電極上での水素発生に対応する光カソード電流は0.3V付近より立上がる(図2一点鎖線)ので、これと白金電極を用いれば、ヨウ化水素を水素とヨウ素に光分解する光−化学変換型電池を構成できることがわかる。

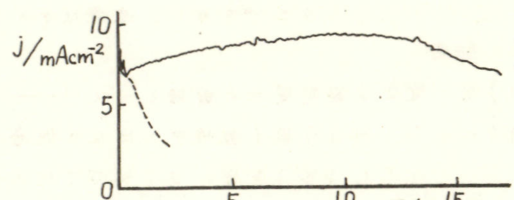


図3、電極電位を0.0Vvs.SCEに設定した際の光電流の時間変化の例(1.0N H_2SO_4中)

ヨウ化水素液を用いると空気酸化などによってわずかながら溶液中にヨウ素が生成してくるので、電極の長時間安定性を調べる際には実験的困難を生じる。そこで、1.0N硫酸溶液を用いて、水素発生による光電流の時間変化を測定した。1.0N硫酸中におけるPd/n/p−Si電極の電流−電位曲線は、ヨウ化水素液中におけるPt/n/p−Si電極のそれとほぼ同じであった。Pd/n/p−Si電極の電極電位を0.0V vs. SCEに設定して光電流の時間変化を調べると、13時間以上も安定に流れる場合(図3実線)や、すぐに減衰する場合(図3破線)があった。このような差異の生じる原因はまだわかっていない。

n/p−Si電極の電流−電位曲線がp−Si電極のそれに比較して正方向にシフトするのは、半導体表面付近にn−p接合が形成され、表面バンドエネルギーの位置にあまり関係なくn−p接合による大きな光起電力が生じるためであると考えられる。白金やパラジウムなど金属膜を付けることにより電極特性が向上するのは、これが半導体内部から表面への電子の移動を効率良くし、また、これらの金属が電極反応の触媒として働くためと考えられる。

1) Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, Chem. Lett., 1071 (1982).

C112

Pt/TiO$_2$のカソード電極特性

大阪大学工学部　°小林哲彦　米山 宏　田村英雄

<u>自的</u>　半導体光触媒を用いた不均一反応では、触媒表面に白金などの貴金属を担持する事により　著しく活性が向上する事が知られている。演者らはこれまでに、TiO$_2$などのn型半導体光触媒に貴金属イオンを含む溶液からの光還元析出により貴金属を担持する場合には、貴金属粒子が半導体触媒表面の格子欠陥サイトへ選択的に析出する事を明らかにして来た。そこで本研究では、格子欠陥サイトに付着した貴金属の光触媒反応に対する役割りを知る為、表面処理の異なる2種のTiO$_2$単結晶上へ種々の量の白金を付与した場合の　カソード反応（Ce^{4+}, Fe^{3+}, O_2及びH^+還元）への影響について検討した。

<u>方法</u>　水素還元を施したTiO$_2$単結晶表面を　0.06μ Al_2O_3で鏡面状に研摩後エッチング（H_2SO_4 + $(NH_4)_2SO_4$ 1:1, 200°C 1h）したもの（E電極）及び、#500 エメリーペーパーで研削したもの（D電極）を電極として用いた。白金は直流イオン化コート法（速度≃0.46 Å sec^{-1}）で　電極表面に所定の厚み（3〜300Å）を付与した。電解液にはN$_2$で飽和した0.5 M H_2SO_4を用い、還元反応種としては10mM Ce^{4+}, 10mM Fe^{3+}を添加またはO_2を飽和して用いた。O_2還元時におけるH_2O_2の生成量は　Pt-TiO$_2$ RRDE法を用いて測定した。

<u>結果</u>　E及びD電極のそれぞれの表面に3〜300Å厚の白金層を付与した場合の　各種カソード反応の電極電位変化を調べた。図1にCe^{4+}またはFe^{3+}を含む溶液中で　カソード電流10^{-4} Acm^{-2} の時の電極電位を付与した白金量に対して示した。白金量0〜10Åではさほど大きな電位変化は認められないが、D電極では10ÅをまたE電極では100Åを越えると急激な過電圧減少（白金電極の電位に近づく）が見られた。図2には、図1と同様の結果をO_2還元及びH_2発生の場合について示した。O_2還元では3Åの白金量ですでに大きな過電圧減少が見られ、3〜300ÅではCe^{4+}やFe^{3+}と類似の過電圧減少を示した。またH_2発生の場合には3Åの白金量でやはり大きな[redacted]圧減少を示しているが　これ以上白金量を増してもさほど大きな電位変化は認められなかった。

図3には、3, 30, 及び300Åの白金をそれぞれ付与した電極上でのO_2還元の電流電位曲線を示した。0→3Åの白金付与では　電流電位曲線の平行移動的な過電圧減少が認められた。一方　D電極での3→30Å及びE電極での30→300Åの白金付与量増加は、低電流密度領域で特に著しい過電圧減少を引き起こしており、高電流密度になるに従いその効果が少なくなっている。H_2発生の場合の過電圧減少は前者と同様の電流電位曲線の平行移動であり、一方、Ce^{4+}及びFe^{3+}還元の場合の過電圧減少は後者と同様の低電流密度領域で著しいものであった。以上の結果より、白金付与によるカソード反応の増進は(i) 3Åの白金付与ですでに効果のある電流電位曲線の平行移動的な過電圧減少（H_2発生, O_2還元）、及び(ii) 30〜300Åの白金付与で効果のある低電流密度領域特有の過電圧減少（Ce^{4+}, Fe^{3+}, O_2還元）、の2種の機構が考えられた。

(i)について　; 白金は　H_2発生またはO_2還元に対する電極触媒能を有する事が知られて

T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura.

いる。またCe^{4+}やFe^{3+}などの水和イオンの1電子還元反応の場合には、電極触媒能はさほど影響を与えないものと考えられる。(i)の現象はH_2発生及びO_2還元時にのみ認められた事から、白金は3Åの付与量ですでにH_2発生やO_2還元に対する電極触媒能をTiO_2表面に与えているものと思われる。この事は、白金を付与しないTiO_2電極上でのO_2還元時には約70%の電流効率で生成しているH_2O_2が 3Åの白金付与で約15%にまで引き下げられる事からも支持される。

(ii)について；ガラス平板上に白金を付与して見かけの表面伝導度を測定した結果、30〜100Åを境に著しい変化が認められた。また(ii)の現象は基体TiO_2表面の格子欠陥量が多いD電極でより少ない白金付与量で発現する。格子欠陥は電子トラップとして働らくとされている。この電子トラップがショットキー障壁の"漏れ"の電子移行を可能としており、TiO_2表面で2次元的な伝導を示す様になった白金層が"漏れ"のルートを通る電子に対してカソード反応の場を増加させているものとして理解される。図4に、"漏れ"抵抗を有するショットキー障壁ダイオードの電流電圧曲線を示した。この場合ダイオード特性は任意に $I = 10^{-5} \exp[(V-0.5)/kT]$ (A)と定めた。図3の白金付与量増加による電流電位曲線の変化と図4の"漏れ"抵抗減少による電流電圧曲線の変化とには、定性的な対応関係が認められた。H_2発生に対してはこの(ii)の現象が認められなかった事は、H^+/H_2の平衡電位がTiO_2の伝導帯下端のエネルギー位置とほぼ等しい為、ショットキー障壁の"漏れ"による電子の影響が少ない為と考えられる。

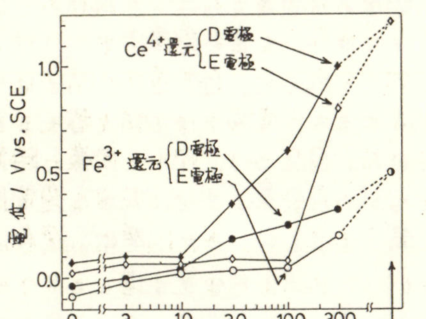


図1
還元電流10^{-4} Acm^{-2} の時の電極電位

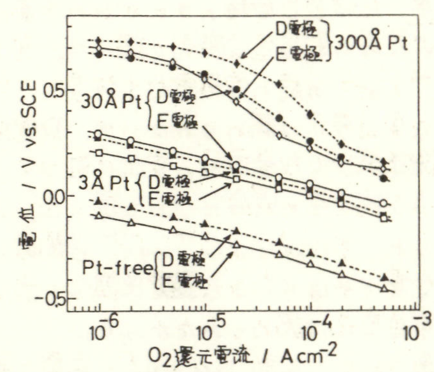


図3
O_2還元の電流電位曲線

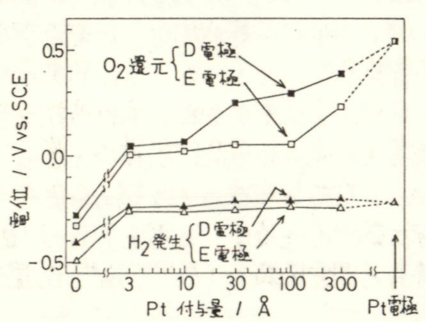


図2
還元電流10^{-4} Acm^{-2} の時の電極電位

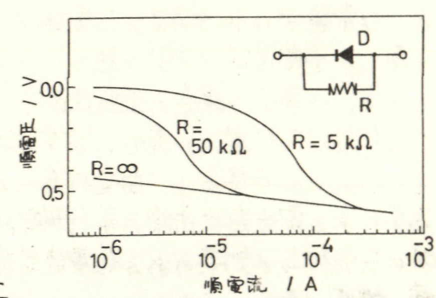


図4
"漏れ"抵抗を有するショットキー障壁ダイオードの電流電圧特性（計算値）

C113　　光触媒過程で表面修飾したn-Siの電極特性とその粉末触媒によるアルコールからの水素発生

大阪大学工学部　谷口芳邦　米山宏　田村英雄

太陽光利用の観点から小さいバンドギャップを有する半導体の利用がさまざまな分野において研究されているが、光電気化学セル（ＰＥＣ）への利用では、それら半導体の光溶解、アノード酸化などが問題となっている。最近ポリピロールで表面をコーティングしたn-GaAs、n-Si電極などがＰＥＣ中で安定に作動することが報告されており安定化へのひとつの有力な方法として注目されている。しかし、太陽光利用に優れたこれら半導体を水溶液系での光触媒に用いる研究は未だなされていない。光触媒として用いるためには、安定化のみならず、対象とする反応に対して触媒活性を付与する必要がある。本研究はこのような点に取り組む第一歩としてn-Si粉末触媒の安定化と触媒能付与を目的として行なったものである。

【実験】本研究で用いた半導体はn-Si単結晶，市販Si粉末にＰをドープしてn型にしたSi粉末であり、両者への表面修飾の方法として光触媒反応を利用し、単結晶には図1(A)の方法、粉末には反応溶液中で分散させながら光照射することにより表面のアノードサイトにポリピロール、カソードサイトにAg，Pt等を付与した。単結晶の電極特性は電位走査法で検討した。調整した光触媒性能の評価は水・エタノール1:1溶液からの水素発生反応により行なった。光源には500Wキセノンランプ、300Wタングステンハロゲンランプを用いた。

【結果】図1(A)に示すような実験を行なうと光照射面ではアノード反応によりポリピロー

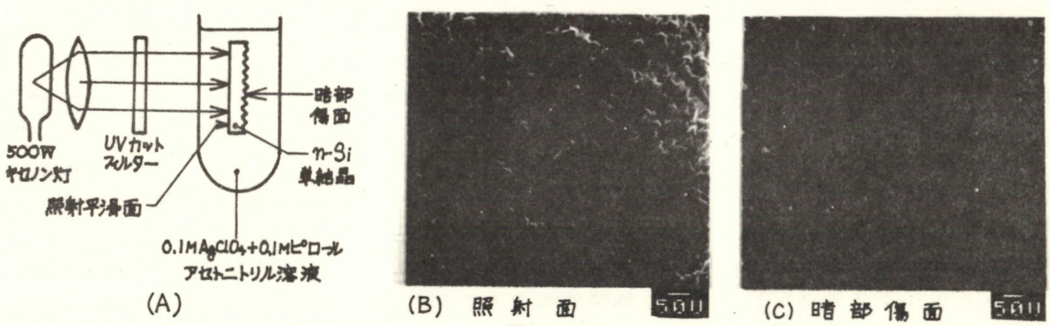


図1

ル皮膜、暗部傷面にはカソード反応によりAgが析出する。図1(B)(C)に60分間光照射して光析出反応を行なわせたそれぞれの面の走査電子顕微鏡写真を示す。光照射時間を変えると析出量が変わるので異なる光照射時間を用いて調整した結晶のポリピロール析出面を電極として光電極特性を調べたものが図２で、いずれも電位走査１回目と30回目のI-V曲線を示してある。この結果、光析出反応により析出したポリピロールはn-Siのアノード反応サイトを安定化する効果があることがわかる。ポリピロールとAgとを修飾したn-Si、及び未修飾のn-Si単結晶を2mM H_2PtCl_6エタノール溶液に入れ、図1(A)と同じ操作を行なうと、ポリピロールとAgを修飾したものはAg上に、未修飾のものには傷部にPtが析出することが、

Y. Taniguchi, H. Yoneyama, H. Tamura

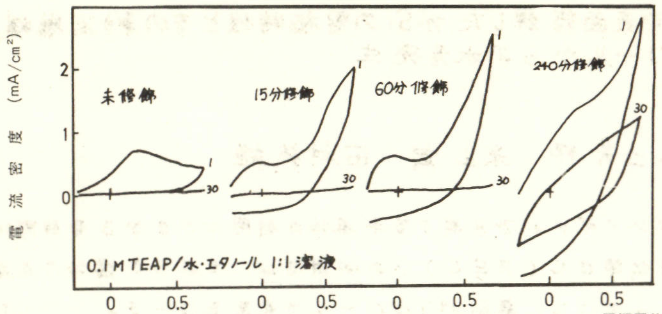


図2 光アノード電極特性　sweep rate 100 mV/sec

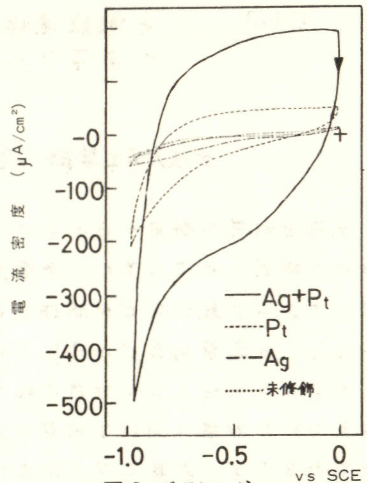


図3 ダークカソード電極特性
0.1M TEAP/水・エタノール 1:1 溶液
sweep rate 100 mV/sec

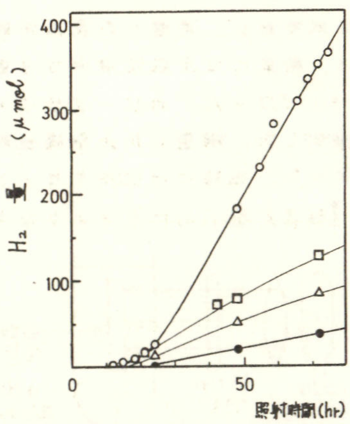


図4 粉末触媒の特性

○ Pt-Ag/Si/ポリピロール
(Pt 担持量 900~1200μg/1g Si
Ag 担持量 16~20μg/1g Si)
□ Pt/Si, △ Ag/Si/ポリピロール
● 未修飾Si
触媒量　各200 mg/7 ml
光源　300W タングステンハロゲンランプ

SEM、XMAにより確認できた。これらAg，Ag-Pt，Ptを析出させた傷面を電極としてダークカソード電極特性を調べたものが図3である。この結果、カソード反応に対してPtを担持させることは触媒能を大きく向上させることが認められた。そしてあらかじめポリピロールとAgとを修飾したものにPtを担持させた場合の方が直接Ptのみを担持させたものより電極特性がよいことが認められたが、これは同一条件下ではPt担持に際し、あらかじめAgが存在することによりPtの担持量がより多くなったためと考えられる。

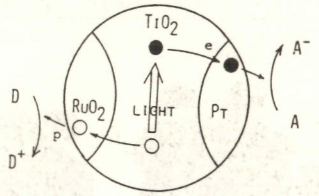
以上の結果よりn-Si粉末にも光化学反応でポリピロールとAgとを同時に修飾し、その後さらに同様の方法でPtを担持できると考えられる。そしてこれを光半導体粉末触媒として利用する場合にはアノード反応に対してはアノードサイトをポリピロールが安定化し、併行して起こるカソード反応に対してはカソードサイトのPtが触媒能を高め良好な触媒が得られると期待できる。そこで上に述べたのと同じ溶液条件下で粉末を調整した後、これを水・エタノール1:1溶液中で分散懸濁して光照射し、発生するH_2量を調べたその結果を図4に示す。これよりPt-Ag/Si/ポリピロール触媒はポリピロールによる安定化とPtによる触媒活性の高さが効果的に作用し、高活性・長寿命の触媒となっていることがわかる。この触媒でのH_2発生の量子収率は550nm光で2.1%であった。Ptのみを担持したものはn-Siのアノード酸化による活性の劣化、またポリピロールとAgのみを修飾したものは本来的に触媒活性が低いため、両者ともPt-Ag/Si/ポリピロール触媒に比べ、特性が悪い。この触媒の特徴は、触媒のアノードサイトにはアノードサイトを安定化するポリピロールを、カソードサイトにはカソード反応の触媒となるPtを選択的に析出させることができること、さらには光触媒過程という簡単な方法のみで表面修飾できるということにある。この方法を応用することにより、可視光応答のよい、安定かつ高活性な光半導体触媒を開発できる可能性が示唆される。

Y. Taniguchi, H. Yoneyama, H. Tamura

C 114 電子顕微鏡による半導体粉末光触媒の表面構造と反応性の研究

(分子科学研究所)○川合知二,橋本和仁,坂田忠良

TiO_2, CdSなどの半導体微粒子にPtやRuO_2などの金属を担持した光触媒が水の光分解,水素発生などの反応によく用いられている。この光触媒の構造はしばしば模式的に以下の様に表わされている。



[$RuO_2/TiO_2/Pt$ 粒子の模式的な図。TiO_2が光を吸収し,生じた正孔,電子は溶液中の分子と反応する。]

この様な半導体粒子にPtやRuO_2が実際にどの様な形で担持されているかを知るため,高分解能の電子顕微鏡でこれらの光触媒の表面構造を調べた。

(実験)

TiO_2/Pt, TiO_2/RuO_2, CdS/Pt, CdS/RuO_2 は K_2PtCl_6 とアルコール水溶液を用いた光電析法,と,メノウ乳鉢による混練法により調製した。TiO_2は片山化学(ルチル,アナターゼ,粒径: 0.1~1μ)製を主に用い,他に関東化学(アナターゼ)日本アエロジル(アナターゼ,粒径: 300Å)を用いた。CdSは片山化学製を用いた。顕微鏡は日本電子 JEM-200CX透過型を用いた。

(結果)

(I) ひょうの斑点状の担持状態

0.1~1μ程度の粒径のTiO_2へのPtの担持状態はいづれの担持法でも1つの粒子(TiO_2)に1つのPt粒子というつき方でなく,TiO_2粒子の表面に多数の斑点状のPtが分散されている。光電析法では,弱い光でスターラーで撹拌しながらPtを沈着させると数10Å~100Å程度の多数の斑点状のPtが表面に付着したTiO_2/Pt粒子ができる。(図1) 全体の7割程度の粒子にPtが付着している。光強度を増したり,スターラの撹拌をしない場合,1粒子当りのPtの島の数は少なく,しかもサイズが大きくコンペイ糖の様にTiO_2粒子からつき出してくる。(図2) 又,Ptの全くついていない粒子が全体の9割程度を占めてしまう。メノウ乳鉢で混ぜ合わせただけの混練法でもPtはTiO_2上に良く分散され,光電析法と本質的な違いはなく大きな活性が得られる事が理解される。(図3) 細かく分散したPtの担持されたTiO_2/Pt光触媒は,アルコール,酢酸の分解,水素(又はメタン)発生効率が高い。(図1の触媒)

(II) 担持量と担持状態

Ptの担持量を 0.1 → 1 → 5 重量% と増やして担持した結果,担持量を増やしても,Ptの斑点の数はあまり増えず,むしろ1つの斑点が成長しコンペイ糖の様

T.KAWAI, K.HASHIMOTO, T.SAKATA

に外に突き出して来る.(図4)このため，増やしたPtがそのまま表面積を増やす事にはならず，光触媒反応活性は低担持量からPt量を増やしても直線的に比例しては増えない事が良く理解される。又，これより明らかに，付着したPtはTiO_2粒子の還元点として働いており，いったんPtの核がTiO_2表面に生成すると，そこを還元点としてPtがますます付着し成長していく事が判る.

(III) TiO_2/RuO_2, CdS/RuO_2 粒子

RuO_4より光電析法で担持すると，RuO_2は粒子表面をべったりと覆ってしまう。(図5)(3～6%) 即ち，TiO_2/Ptの場合の様に核となるPtの上にさらにPtが生長して行く場合と異なり，粒子表面にRuO_2がランダムに付着して行く。又，同時に溶液中にRuO_2粒子としてTiO_2から遊離しても存在する:

(IV) TiO_2/Pd, TiO_2/Ru 粒子

塩化物より光電析で担持した場合，Ptと同様である

(V) ルチル，アナターゼの違い

本質的な違いは見い出されなかった。

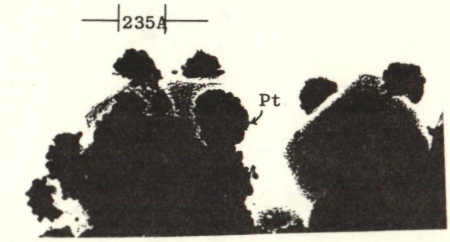


Fig. 2 TiO_2/Pt(2%), photoelectrodeposition, without stirring.

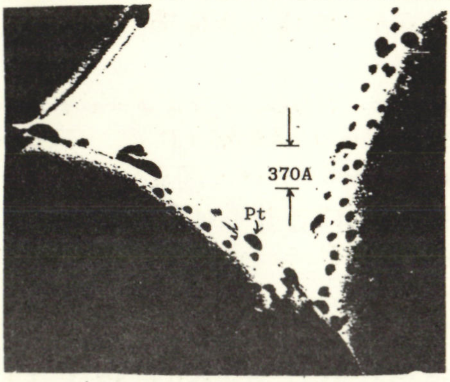


Fig.1 TiO_2/Pt(1%), photoelectrodeposition, with stirring

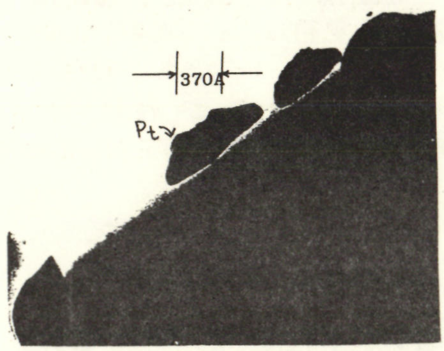


Fig.4 TiO_2/Pt(5%), photoelectrodeposition, with stirring

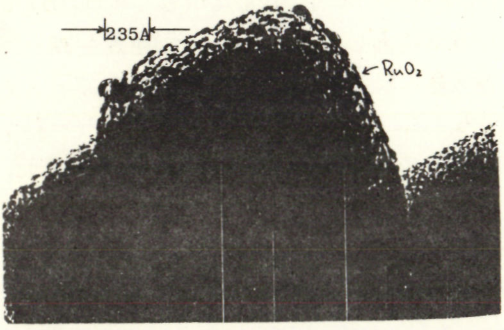


Fig.5 TiO_2/RuO_2(5%), photoelectrodeposition from RuO_4

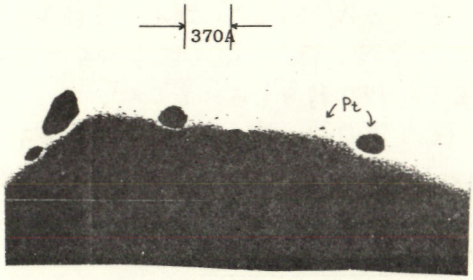


Fig.3 TiO_2/Pt(6%), mixed in an agate mortar

C 115

半導体光触媒を用いた水とアジドイオンからのアンモニア生成

長岡技術科学大学工学部　○野坂芳雄　乗松幸示
五十嵐隆治　石塚豊　三山創

1. 半導体光触媒を用いた窒素と水からのアンモニア合成は太陽エネルギー利用という観点から注目されており，いくつかの報告もなされている。しかし，アンモニアの収率および反応機構において疑問の点が多い。自然界に存在する酵素ニトロゲナーゼは本来の基質 N_2 の他に N_3^-（アジドイオン）なども還元し，アンモニアを発生させることが知られている。N_3^- は代表的な擬ハロゲンイオンであり，N_2 と異なり水に多量に溶解する。そこで，N_3^- 水溶液に各種半導体光触媒を用いアンモニアを合成することを試みた。さらに，いくつかの触媒については，それに対応した多結晶薄膜電極を作成し，光電極特性を調べ，光触媒能と比較した。

2. 金属担持触媒は TiO_2 粉末に金属塩水溶液を含浸させ，アルゴン気流中で予備焼成した後，水素気流中 600℃で4時間還元処理して調製した。担持した金属の量は重量比で5%になるものを主として用いた。光触媒反応は 0.1 M NaN_3 水溶液 10 ml に触媒 0.2 g を懸濁させ，攪拌しながら，集光した 500W 超高圧水銀灯の光を照射して行った。反応後，触媒を遠心分離し，溶液中に含まれるアンモニアの定量をインドフェノール法を用いて行なった。また，いくつかの実験ではアンモニアを蒸留分離後定量した。気相の生成物の分析はガスクロマトグラフィーによった。

光電極としては Ti 板に $TiCl_4$-HCl 溶液を塗布焼成した上に金属塩溶液を塗布し，最後に水素気流中で焼成したものを用いた。担持金属量は 5×10^{-8} mol/cm² になるようにした。電解質溶液としては，0.1 M NaN_3 水溶液あるいはその pH (=8.3) に合わせた 0.1N Na_2SO_4+KOH 水溶液を用いた。光照射は 250 W 超高圧水銀灯を用いて行った。

3. 種々の半導体を用いた光触媒反応によるアンモニア生成量を表1に示す。表中で <0.01 はアンモニアの生成がインドフェノール法では定量できなかったことを表わしている。対照実験として，暗反応，および 45℃ における熱反応を行ったが，いずれの場合もほとんどの触媒系で反応は進行しなかった。

表1. $N_3^-=10^{-3}$ mol. 3 hr.

Catalyst	NH_3 (μmol)
GaP	1.75
SiC	0.31
TiO_2	< 0.01
$SrTiO_3$	< 0.01
ZnO	< 0.01
CdS	0.55
MoS_2	2.90

TiO_2 では Pt，Rh などの金属を担持させることにより，アンモニアの生成量は著しく増大した。(表2)　Pt，Rh の他に Co，Ni などで比較的大きな活性が見られるが，Fe などではアンモニアは生成しない，という金属による特異性が見られた。

N_3^- 水溶液からアンモニアが生成する機構を考えるために，いくつかの電気化学的測定を行なった。白金板電極を用いた場合，N_3^- の酸化電流は 0.9 V (vs. SCE) で立ち上がり，還元電流は −0.65 V でピークを持った。これらの酸化，還元過程はそれぞれ

Y. Nosaka, K. Norimatsu, R. Igarashi, Y. Ishizuka, H. Miyama

$$N_3^- \rightleftharpoons \frac{3}{2}N_2 + e^- \qquad E^\circ = -3.3\,V \ (SCE)$$

$$N_3^- + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 4OH^- + N_2 \qquad E^\circ = 0.8\,V \ (SCE)$$

に対応するものと考えられ，いずれも，水の酸化および還元電流が立ち上がる手前にある。 TiO_2 薄膜電極では，光アノード電流の立ち上がりが N_3^- が存在する場合には存在しない場合より 0.4 V 早くなり，還元電流の立ち上がりも N_3^- が存在すると少し早くなった。 図1には Pt/TiO_2 電極についての電位-電流曲線を示す。Pt, Rh, Co, Ni, Fe, Mo を担持させた電極についても，金属を担持しない TiO_2 電極とほぼ同様の傾向が見られ，光触媒反応の結果に対応しうる金属による特異性は見い出せなかった。

光電極反応の測定から，光触媒反応の化学量論式は

$$3N_3^- + 4H_2O \longrightarrow NH_4^+ + 4OH^- + 4N_2$$

で表わされることが予想できる。 そこで，反応によって生成するガスを Pt/TiO_2 光触媒を用いた反応について分析した。 図2に示すように，反応によって発生する N_2 の量は，反応を開始してから2時間はほぼ直線的に増加した。このとき，H_2 や O_2 の発生は見い出せなかったが，それは，光電極測定の結果からも予想されることである。 一方，アンモニアの生成量は徐々に少なくなり，2時間後では N_2 生成量の約 $\frac{1}{10}$ であった。 このことは，上記の反応式の他に，生成したアンモニアの分解など，別の反応経路があることを示唆している。 また，アンモニアが生成しなかった Fe/TiO_2 を光触媒とした場合 N_2 の発生は見られなかった。しかし，前述のように，Fe/TiO_2 電極では，N_3^- の酸化および還元電流が見い出される。 このことは，Fe/TiO_2 の触媒粉子では，Pt/TiO_2 と異なり，電荷分離あるいは反応部位での電荷の蓄積が生じないためであると考えられる。

表2. $N_3^- = 10^{-3}$ mol, 3 hr.

Catalyst	NH_3 (μmol)
Pt/TiO_2	35.00
Rh/TiO_2	20.30
Ru/TiO_2	0.83
Mo/TiO_2	0.15
Cu/TiO_2	0.22
Ni/TiO_2	2.36
Co/TiO_2	3.80
Fe/TiO_2	< 0.01
Mn/TiO_2	< 0.01
Cr/TiO_2	< 0.01
V/TiO_2	0.45

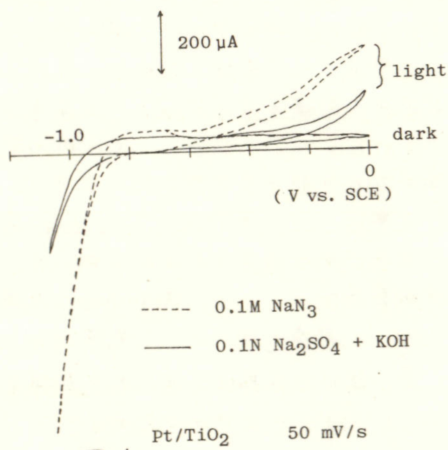


図1.

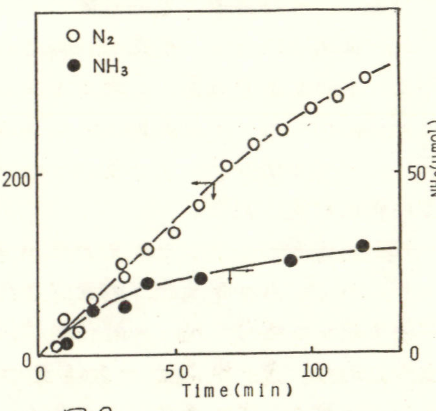


図2.

C116

カルボキシエチルゲルマニウム三二酸化物水溶液の光電極反応

電気通信大学　中田和夫
浅井ゲルマニウム研究所　柿本紀博　高草木克己

1. 純化学的反応で還元される場合は別として，電極反応で還元される場合も普通の電極還元と光電極還元とではかなり性格が異なっている。普通の電極反応では物質固有の熱力学的指標すなわち自由エネルギーなどを還元の難易を決める尺度とみなしてよいが，光電極反応ではこのものは決定的な支配因子ではない。定電位電解において卑側にバイアス電位を設定すればするほど光電流が流れ易くなるのは一般的な傾向として認められるが，還元電位がかなり卑側にあるメチルビオロゲンも還元電位値の浅いルシゲニンも光量子エネルギーの小さい近赤外線で同じように光電解還元をうけるという事実がある。この場合，固体電極内の励起電子に占有された準位と電解液内の溶質の準位がmatchしさえすれば系間交差かまた時にはトンネル効果など物理的な性格が強い過程で還元反応は進行すると思われる。表題の物質は必ずしも普通の意味での酸化還元系の酸化体の仲間に入り難いが，光電極反応ならば比較的に容易に還元される物質である。とくに光電池の活性物質（溶質）とした場合に，還元電位が低く極めて還元され易いルシゲニン，酸化体の一つの典型であるジスルフィド部位をもつシスチンとならんで，ほぼこれらに匹適する光電流が流れるという特徴があるので，その意味を探る手始めとして検討してみることとした。

2. 光電極として酸化インジウム系ネサガラス，金板および銀板を下地として，鉛フタロシアニンを真空蒸着した皮膜電極（以下 PbPc on In_2O_3, PbPc on Au, PbPc on Ag と略記）を用い，可視部の光（主として赤色光）および近赤外線による光電解還元を扱う。2電極を装着したもっとも簡単な構造の1液系光化学電池の光照射 on, off に伴う出力電流の過渡特性を観測する方法を主体にし，補助手段として光照射下でのサイクリックボルタンメトリーを併用した。計器は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），XYレコーダー D-72B（理研電子）を用いた。光電池の出力電流の測定には高感度電圧電流計 PM-18R（東亜電波），pH測定には HM-7B（東亜電波）を用いた。光源は映写用ハロゲンランプ 24V, 150W；100V, 300W の2種を用いた。フィルターは赤色光照射には東芝 R-60 と IRA-20 との併用，近赤外線用には IR-D70 を用いた。このほか光電流の作用スペクトルの採取には可視部から近赤外域にわたりほぼ 50nm 間隔で単色光フィルター（日本真空光学金属干渉フィルター）10数枚を用意し，また東芝減光フィルター ND-80, ND-50, ND-30 も用いた。光電池用セルとしてカップ（液量 50ml），透明樹脂製の直方体型容器および同じく樹脂製の3室（隔膜で仕切られ1室は塩橋に相当）よりなるセルの3種類を用いた。

3. 表題の物質（以下 Org.Ge と略記）の化学式は $(GeCH_2CH_2COOH)_2O_3$ で式量は339であるが，オリゴマーで分子量は定かではない。プロピオン酸様の部位をもち，水溶液は弱酸性を示す。銀塩化銀電極基準での実測による rest potential は白金電極で +470 mV（酸化還元電位相当），銀電極で +140 mV また表面を硫化処理した銀電極（以下

Ag_2S on Ag と略記）で +175 mV である。この Ag_2S on Ag 電極が可視部の赤色光および近赤外線に感応する点では PbPc皮膜電極と似ているが，PbPc皮膜電極が cathodic な性格が強いのと対照的に，普通は正孔が主役で anodic な性質を示す。Fig. 1 a) 対極を銀板とし電解液を黄血塩水溶液（2×10^{-2}M）としたときの光電池の光電流の光照射 on, off の過渡特性である。b) は電解液を Org. Ge水溶液とした場合で a) に比べて感度を約50倍あげて観測されるパターンである。これから Ag_2S 内には励起電子も生成はしているが，光電流への寄与は通常無視できる。光照射電極を PbPc on In_2O_3（膜厚5360Å），対極を銅としたときの光電池の作用スペクトルを Fig. 2 に示す。物性としての光導電性のピークは 900 nm にあるが，光電池の光電流のピーク位置は 50 nm ほど長波長側にずれている。同じく PbPc on In_2O_3 を作用電極，対極を白金として，走査範囲 −150〜+350 mV（対 Ag/AgCl電極），scan rate 30 s/V で白色光（フィルターなし）および近赤外線（IR-D70透過光）を照射したさいのボルタモグラムと暗時のそれとを比較した例を Fig. 3，Fig. 4 および Fig. 5 に示す。Fig. 3 は Org. Ge の場合，Fig. 4 はその Na-塩，および Fig. 5 はシスチン水溶液（2×10^{-3}M）の場合を示す。Org. Ge-Na 塩の光電流は Org. Ge のそれの約1/2程度に小さくなっている。PbPc on Au，PbPc on Ag を作用電極とするサイクリックボルタモグラムでは暗時のものと照射時のものは殆んど重なり，この方法で光の効果を検討するのは難かしい。ただし PbPc on Au の場合は光の効果は PbPc on Ag よりも見易い。Ag_2S on Ag 電極は光化学電池の放電電流を観測する限りは光の効果は極めて明瞭に認められる。しかし，この電極を作用電極としてサイクリックボルタモグラムをとると，ループの形状への光照射の影響は僅かでありこの方法で検討することは難しい。Org. Ge水溶液の PbPc皮膜電極上の光電解還元では単にカルボキシル基部位の還元とは結びつけにくいオーダーの光電流が流れるが，Ge−O−Ge のエーテル様の構造部位の光電解還元における役割りは現在のところ不明である。

Fig. 1 光電池（Ag_2S on Ag 対 Ag）

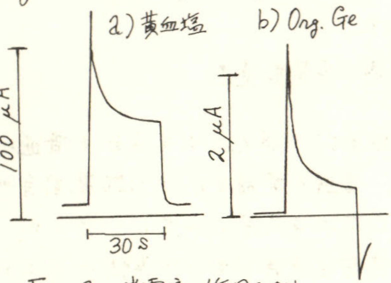


Fig. 2 光電流の作用スペクトル（PbPc on In_2O_3）

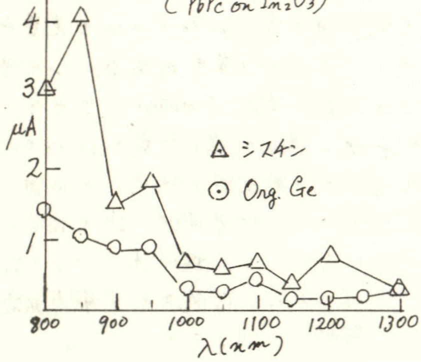


Fig. 3

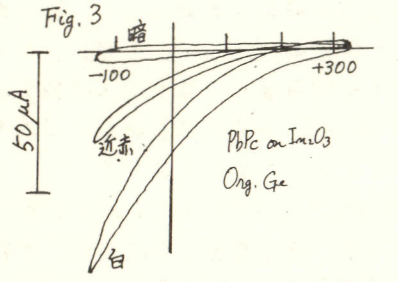
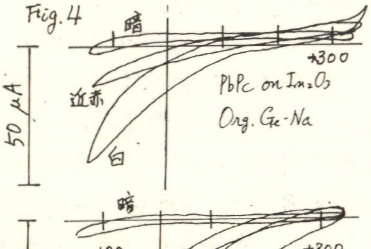


Fig. 4



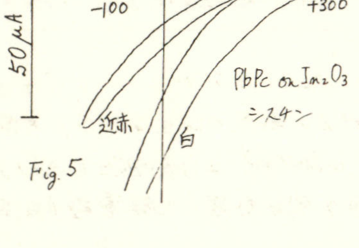


Fig. 5

C 117

イルミネーションステップクロノアンペロメトリー．5．光化学反応の量子収率測定について

オハイオ州立大学化学科

○藤平 正道・T. Kuwana

光化学反応の研究手段の一つとして、先に光透過性電極（OTE）を通して溶液を光照射し、光化学反応生成物を電気化学的にモニターする"*illumination-step-chronoamperometry*"について報告した。[1] ここでは以下の反応式で示されるような光化学反応のこの方法による量子収率測定について考察する。ここで電極電位は光化学反応生成物 B，Y の

溶液内光化学反応
$$A + h\nu \longrightarrow A^* \xrightarrow{k_*} A \quad (1)$$
$$A^* + Z \xrightarrow{k_1} B + Y \quad (2)$$
$$B + Y \xrightarrow{k_2} A + Z \quad (3)$$
電極反応
$$B \longrightarrow A \pm e \quad (4)$$
うちBのみが電極反応するように設定し、ステップ状の光照射により生ずる光電流の時間変化（$i_* - t$）を測定するものとする。

I. 暗反応（式(3)）が擬一次反応である場合の $i_* - t$ 理論曲線

いまA, B, Y, Zの濃度をそれぞれ a, b, y, z と書くことにする。特に $a \gg b$, $y \gg b$, $z \gg b$ が成立する場合すなわち $a \doteqdot a^0$, $y \doteqdot y^0$, $z \doteqdot z^0$ とおける場合の系の拡散方程式

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \ln 10 \cdot \Phi \cdot \varepsilon a I^0 \exp(-\ln 10 \cdot \varepsilon a x) - k_2 b y \quad (5)$$

は(6)式のように書きかえられる。

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D\frac{\partial^2 b}{\partial x^2} + \beta \exp(-\alpha x) - k b \quad (6)$$

ただし $\beta = \ln 10\, \Phi\, \varepsilon a^0 I^0$ (7), $\alpha = \ln 10 \cdot \varepsilon a^0$ (8), $k = k_2 y^0$ (9)

(5), (6)式の右辺第一項はBの拡散を、第二項は反応(2)によるBの生成を、第三項は暗反応(3)によるBの減衰をそれぞれ表わしている。ここで Φ は(1), (2)の光化学反応によるB生成の量子収率を表わしているが、Φ^* を A^* 生成の量子収率とすると Φ と Φ^* の間には

$$\Phi = \Phi^* \frac{k_1 z}{k_* + k_1 z} \quad \left(\text{ただし } z \doteqdot z^0 \text{ の場合 } \Phi = \Phi^* \frac{k_1 z^0}{k_* + k_1 z^0}\right) \quad (10)$$

の関係が成立する。すなわち Φ は時間に関係のない定数とみなすことができる。このような場合(6)式は解析的に解くことができて、初期条件、境界条件が(11) (12)式のとき光電

$t = 0 \quad x \geq 0, \quad b = 0 \quad (11) \qquad t > 0 \quad x = 0, \quad b = 0 \quad (12)$

流 i_* の時間変化は、一定の光照射 I^0 を開始してからの時間を t とすると(13)式のよう

$$i_* = nFAD\left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{nFAD^{1/2}\beta}{(D\alpha^2 - k)}\left[D^{1/2}\alpha\left\{1 - \exp[(D\alpha^2 - k)t]\,\mathrm{erfc}(\alpha D^{1/2} t^{1/2})\right\} - k^{1/2}\,\mathrm{erf}(k^{1/2} t^{1/2})\right] \quad (13)$$

になる。さらにLambert-Beer則の減衰が拡散層の厚さに比べてゆるやかでしかも(9)式の擬一次反応速度定数 k が無視できる程小さい場合には(13)式は簡単になって(14)式のような $t^{1/2}$ の関数となり、ポテンシャルステップクロノクーロメトリーの電気量の時間変化

M. Fujihira, T. Kuwana

$$i_* = nFAD\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{2nFAD^{1/2}\beta}{\pi^{1/2}} t^{1/2} \qquad \text{for } \alpha \fallingdotseq 0,\ k \fallingdotseq 0 \tag{14}$$

と同じ形になる。このような場合 n, A, D, ε, a°, I° が既知であれば $i_* - t^{1/2}$ のプロットの傾きから Φ を求めることができる。ただし相対的な量子収率が問題になる場合には次に示すように、これらの因子の知識なしに簡単に求められる。

II. 相対的量子収率の評価法

同じ形式の光化学反応で進行するいくつかの化合物のうち一つの化合物について量子収率が既知である場合には相対的な量子収率のみ分かればよい。Φ' を既知の量子収率とすると光電流の比 R_p は (15) 式のようになる。ただし ′ は Φ の値が既知の化合物に対する量を

$$R_p = \frac{i_*}{i_*'} = \frac{\Phi\,\varepsilon\,a^\circ D^{1/2}}{\Phi'\varepsilon' a^{\circ\prime} D'^{1/2}} \tag{15}$$

示している。一方暗所での例えばサイクリックボルタンメトリーのピーク電流比 R_i は

$$R_i = \frac{i}{i'} = \frac{a^\circ D^{1/2}}{a^{\circ\prime} D'^{1/2}} \tag{16}$$

となる。したがって (15) (16) 式から量子収率の相対値 R_Φ は (17) 式のようになり、ε, ε'

$$R_\Phi = \frac{\Phi}{\Phi'} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_\varepsilon R_i} \tag{17}$$

の比 ($R_\varepsilon = \varepsilon/\varepsilon'$) と R_p, R_i から求められる。

III. Stern－Volmer プロット

(10) 式の逆数をとると

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\Phi^*} + \frac{k_*}{k_1\Phi^*}\frac{1}{I^\circ} \tag{18}$$

となる。一方 (13) (14) 式からも明らかなように i_* は Φ に比例するので、もし Φ^* と k_* が既知であれば $1/i_* - 1/I^\circ$ プロットから k_1 の値を求めることもできる。もちろん Φ^* と k_1 の値から k_* の値を求めることもある。

IV. 相対的量子収率の具体例

II で述べた相対的量子収率の評価法の具体例として、金蒸着膜のOTEを用いて、アントラキノンの種々の誘導体について、2－メチル－アントラキノンの量子収率を1としてイソプロピルアルコール中でのアントラキノン類の光化学還元の量子収率を評価した。化合物は2－アミノアントラキノンのアセトアミドとベンズアミドおよび2－(N-エチル)アミノメチルアントラキノンのアセトアミド、ベンズアミドを用いたが、(17) 式から得られた量子収率の値はそれぞれ 0.006, 0.001, 1.4, 1.3 であった。

文献

1) J. Electroanal. Chem., 130, 351－356 (1981).
J. Electroanal. Chem., 138, 89－98 (1982)

C 201

電極に吸着したポリピリジン金属錯体の電極反応及び光電極反応

東工大総合理工 ○大福英治, 朴 秀吉, 青木幸一, 徳田耕一, 松田博明

（1）目的　ポリピリジン金属錯体は、ルテニウム錯体をはじめとして、最近、光エネルギー変換を目的とした分野で注目されている化合物である。本報告では、ルテニウム及びオスミウムのトリスビピリジン錯体の配位子の１つに直鎖のアルキル基を導入した、界面活性な誘導体、M(II)$(bpy)_2$(ndbpy), (M = Ru又はOs, bpy = bipyridine, ndbpy = 4, 4'-dinonadecyl-2, 2'-bipyridine) を用い、これらを電極上に、単分子層状に吸着固定して、その電極過程及び、光電気化学的特性を明らかにすることを目的とした。

（２）実験　錯体はS. J. Valentyらの方法により合成した。作用電極はSnO_2透明電極を用いた。そのドナー密度及びフラットバンド電位は、Mott-Schottkyプロットより、それぞれ、約10^{20} cm^{-3}, −0.4V vs. SCE (0.18 mol dm^{-3}硫酸中) と求められた。電極上への単分子膜の調製は、Langmuir-Blodgett法により行った。支持電解質はほとんどの場合、0.18 mol dm^{-3}硫酸を用いた。錯体の表面濃度は、サイクリックボルタモグラムの電流値を図積分することにより、Ru, Os錯体それぞれについて、Γ_{Ru} = (1.2 ± 0.1) × 10^{-10} mol cm^{-2}, Γ_{Os} = (1.1 ± 0.1) × 10^{-10} mol cm^{-2}と見積った。

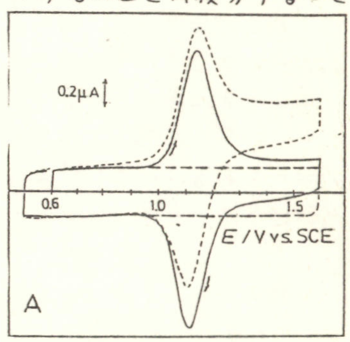


Fig.1. Cyclic voltammograms of Ru(II) complex adsorbed on the electrode. sweep rate 55.5 mV/s, ——: in the dark
-----: under illumination
— — —: background current

（３）結果　図１，２にRu(II)/(III)及びOs(II)/(III)のサイクリックボルタモグラムを示す。両者とも、溶液の撹拌がその形状に影響を及ぼさず、ピーク電流値が、500 mV/s程度まで掃引速度に比例し、電極活性物質が電極表面に固定されている系に特徴的な挙動を示した。アノードピークとカソードピークの電位差はそれぞれ、(15 ± 5) mV, (5 ± 2) mV (55.5 mV/s) で、Ru錯体に較べ、Os錯体の方が電極反応が速いことが推測される。更にRu錯体については、ピークより正の電位側で、定常の酸化電流が流れていることがわかる。この酸化電流は、Ru(III)が溶媒の水により還元され、Ru(II)を生ずることに起因すると考えられ、次の機構が仮定される。

$$\mathrm{Ru(II)} \rightleftharpoons \mathrm{Ru(III)} + e \qquad (1)$$

$$\mathrm{Ru(III)} \xrightarrow[H_2O]{k} \mathrm{Ru(II)} \qquad (2)$$

ここでは詳細は省略するが、サイクリックボルタモグラムの波形を理論的にシミュレートすることにより、(1)の標準電極反応速度定数を 6.0 s^{-1}, (2)の擬一次反応速度定数kを 1 × 10^{-2} s^{-1}と見積った。

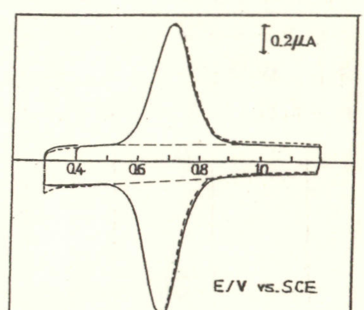


Fig.2. Cyclic voltammograms of Os(II) complex adsorbed on the electrode. sweep rate 55.5mV/s.

Os錯体に関しては、反応(2)のような接触過程は伴っておらず、(3)に示す単純な電子移動過程のみで

$$\mathrm{Os(II)} \longrightarrow \mathrm{Os(III)} + e \qquad (3)$$

その電極反応速度定数は、$19\,s^{-1}$ と見積った。

次に光照射下での挙動について述べる。まず、Ru錯体の場合、図1に示すように、光照射下では、反応(2)の速度が暗時に較べ、見かけ上大きくなっているように見えるボルタモグラムを示した。電位1.3Vでの酸化電流は、光強度に比例しており、光により生ずる光電流であることが確認された。次に、暗時及び光照射下での定常電流の電位依存性の比較を図3に示す。両者とも、電極電位が正になるにつれて増加するが、その比は電位によらず、一定であった。このような光電流は、従来の色素増感の機構では説明できない。図3より、光照射下での酸化電流は、暗時と同様に、Ru(Ⅲ)が何らかの過程を経て、還元され、Ru(Ⅱ)を生ずることに起因するものと考えられる。図4に光照射した際の各電位での電流の経時変化が示してある。この図より、光照射した時の電流は、光照射後、鋭く立ち上り、すぐ減少する成分と、ゆっくり増加し、やがて定常になる2つの成分から成っていることが分る。前者は、励起したRu(Ⅲ)から半導体側への電子移動により生ずる電流であるが、後者は、励起したRu(Ⅲ)がRu(Ⅱ)に還元される速度が暗時に較べ速いために観測される光電流であると考えられる。図5には電極電位1.4V vs. SCEでの光電流とRu(Ⅲ)の吸収スペクトルの比較が示してある。両者には良い類似性があり、Ru(Ⅲ)の光励起体が、光電流の発生に寄与していることが示された。

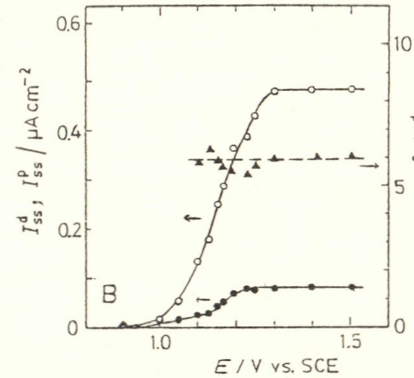


Fig.3. Steady state currents obserbed for Ru(II) complex adsorbed on the electrode.
● : in the dark , ○ :under illumination
▲ : ratio of the steady state current under illumination to that in the dark

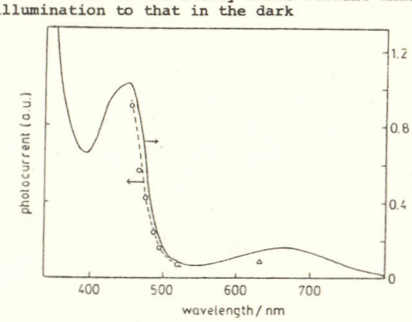


Fig.5. Absorption spectrum of Ru(III) complex and the steady state photocurrents at 1.4V vs. SCE.

Os錯体については、図2に示すように、光の照射が、サイクリックボルタモグラムに顕著な影響は与えなかった。Os(Ⅱ)錯体の励起寿命はRu(Ⅱ)錯体に較べ、極端に短い(≃19ns)ことが知られているが、5 mmol dm^{-3} アスコルビン酸を添加することによって、図6に示すようなアクションスペクトルが測定された。また、微弱ではあるが、Ru(Ⅲ)に対して観測されたものと同種と思われる酸化電流の発生がみとめられた。

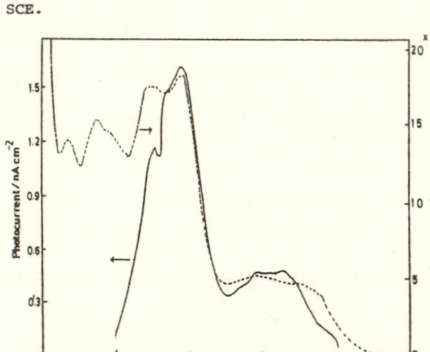


Fig.6. Photocurrent action spectrum of Os(II) complex adsorbed on the electrode and absorption spectrum in $CHCl_3$.

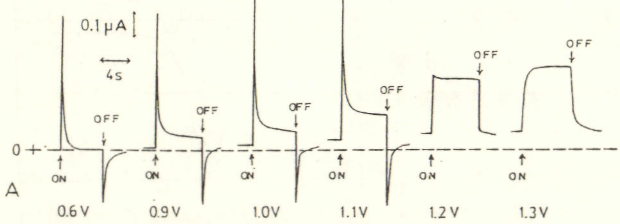


Fig.4. Current responses under potentiostatic conditions to on and off of the illumination (400 - 750nm).

C 202

二層膜修飾電極（第二報）*
Poly-BVSi/$[Ru(bpy)_2(vpy)_2](PF_6)_2/SnO_2$の光化学反応

徳島大学工学部　　神田　精一
University of North Carolina　　Royce W. Murray

1. 目的： 標題の二層膜修飾電極を「光エネルギーの化学エネルギーまたは電気エネルギーへの変換」に応用する可能性について検討することを目的とする。

R.W.M.らにより開発された二層膜修飾電極の原理[1]

金属（導体）電極をまず$M^{n+/(n-1)+}$と$M^{(n+1)+/n+}$で表わされる二段の電気化学的酸化還元をする化合物で修飾する。勿論膜は電極を浸す電解液に不溶で、Redox以外の反応に関しては安定であることが望ましい。図1に"内膜"と表示してある。E_1とE_2が上の酸化還元反応の標準酸化還元電位であるとする。その膜の上に、酸化還元電位E_3を持つ第2の化合物（$V^{2+/1+}$）の"外膜"を重ねる。

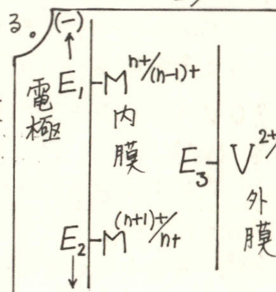


Fig. 1

図2に、Mの単独膜(a)、Vの単独膜(b)、およびM/Vの2層膜（bilayer）(C)の各々に対する線型電位走査法（CV法）の結果を示した。たゞし"bilayer"は2分子吸着層の意味ではなく、普通10^{-9}～10^{-7} mol cm^{-2}の程度である。(C)に示されているように、bilayerでは外膜の$V^{2+/1+}$の反応は、本来のE_3附近ではおきず、内膜のRedox電位E_1、E_2まで遅れておきる。電極電位Eが$E_1 < E < E_2$の範囲では、内膜は絶縁体として振舞う。EをE_1まで下げると$V^{2+} \rightarrow V^{1+}$の還元反応に対して、内膜は導体として挙動し、Eを$E_2$まで上げると$V^{1+} \rightarrow V^{2+}$の酸化反応に対し、導体に変る。此の現象の機構の解明の努力がなされる[2]一方で種々の応用が考えられている。

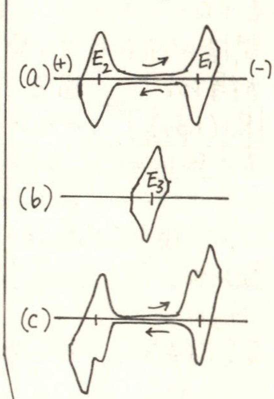


Fig. 2

2. 方法： 二層修飾電極による光エネルギー貯蔵の試み・

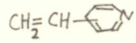
膜物質Vが直接に電極と接しておれば、E_3>なるEでは、V^{2+}は、閉回路で直ちに還元され、>E_3なるEでは、直ちにV^{1+}が酸化される。すなわち、一般的に、光ガルバニー電池、光半導体湿式電池では、別に蓄電池を用意しない限り、光が照射されている時のみ、電力が取出される。目的の項でのべたように、Vが内膜Mの外側にあれば、Vが光還元されてV^{1+}になってもE≈E_2にしなければ、閉回路でも、そのまゝ還元状態に留まり得る。すなわち電極自体が光エネルギーから変換された化学エネルギーの貯蔵体になり得る筈である。

物質・$BVSi^{2+}$：正式名称はN-methyl-N′-(4-(2-trimethoxysilyl ethyl)-benzyl)-4,4′-bipyridinium，通常Benzylviologensilaneと呼ぶ。次式により合成した。

$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2$◎CH_2Cl + N◎–◎N^+–CH_3 PF_6 ⟶ in CH_3CN, N_2, boil, ca 12hr
⟶ $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2$◎CH_2–$^+$N◎–◎N^+–CH_3 Cl^- PF_6^- ⟶ Br^- salt に置換、精製，
1% 無水CH_3OH溶液として以後使用。基板上に滴下、Hot水蒸気、HCl蒸気に逐次接

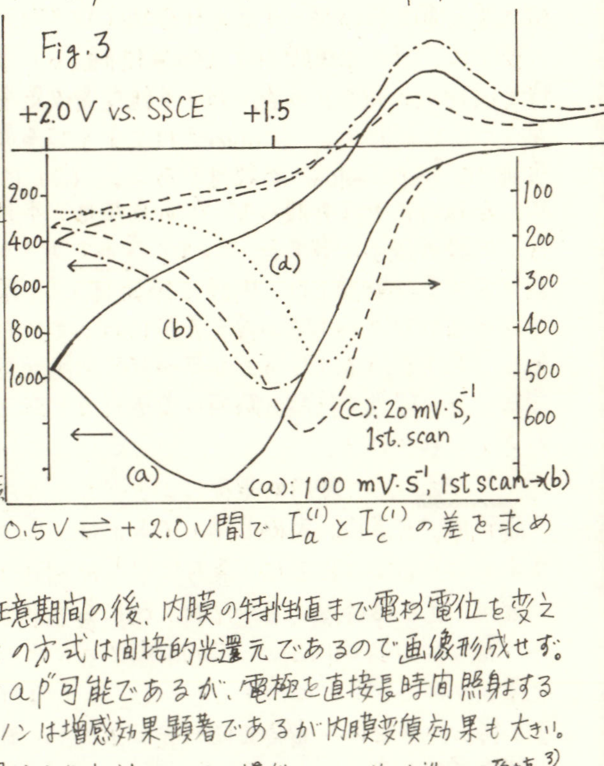
Seiichi KANDA,　Royce W. Murray

触させて脱メチル重合させpoly-BVSi膜を得る。

[Ru(bpy)$_2$(vpy)$_2$](PF$_6$)$_2$の電解重合修飾膜・ bpyは ，vpyは  である。約2mMのCH_3CN溶液(0.1M.Et_4NClO_4)，対極白金，SnO_2電位を$-0.8V \leftrightarrow -1.8V$ vs. SSCE，100mV s^{-1}のscan速度、17サイクル/11分，−1.8Vに11分保持。典型例で被覆率$\Gamma \doteqdot 5\times10^{-8}$ mol/1.3×1.0 $cm^2 \doteqdot$ 230 molecules/nm^2

poly-BVSi^{2+}/[Ru(bpy)$_2$(vpy)$_2$](PF$_6$)$_2$/SnO_2 bilayerの調製と評価・ 前記の方法でBVSi(CH_3OH溶液)を滴下、重合させた。溶液濃度からのBVSi量$\doteqdot 5\times10^{-7}$molである。この二層電極をCH_3CN電解液で−1.5Vまで走査してBVSi^{1+}に還元("trapped")し、+2.0Vへ，+0.5Vへ折返す。$I_a^{(1)}$と$I_c^{(1)}$を適当な電位巾で積分し、差から"untrapped"量，BVSi$^{1+}\rightarrow$BVSi^{2+}を計算した。RedoxしたBVSi量$= 6.2\times10^{-8}$ mol.

MV$^{\dot{+}}$によるBilayerの還元・ 4mMのMV^{2+}(C_2H_5OH：CH_3CN＝1：9 vol. soln)溶液10ccに10mgのベンゾフェノンを加え、N_2下でUV-Vis混合光で照射，濃青色の$MV^{\dot{+}}$を得。その1mlをN_2圧でテフロン管によりBilayer電極系に輸送、数分でpoly BVSi^{2+}は濃紫色のpoly-BVSi^{1+}に変化する。これを+0.5Vと+2.0V間で"untrap"して間接的光化学還元量BVSi＝7.6×10^{-8}molを得た。 図3.



[Ru(bpy)$_3$]$^{2+}$，その他の受光化学種の存在下でのBilayerの"trapping"・ MV$^{\dot{+}}$は安定ラジカルであるので複槽式が可能であったが、短寿命励起種のために、単槽式で試みた。[Ru(bpy)$_3$](PF$_6$)$_2$ 8×10^{-6}M，Et_3N 4×10^{-5}MのCH_3CN溶液で石英窓附光電池セルを使用。可視光照射。

その他、1%C_2H_5OH，4%イソプロパノール，95%CH_3CN混合溶液で、近紫外光照射，について試み，Trapの後，$+0.5V \rightleftharpoons +2.0V$間で$I_a^{(1)}$と$I_c^{(1)}$の差を求め最適条件を探した。

3. 結 論： 1)MV$^{\dot{+}}$による"trap"は任意期間の後、内膜の特性値まで電極電位を変えて電荷を放出することが出来た。しかしこの方式は間接的光還元であるので画像形成せず。2)アルコール類存在下でUV照射して"trap"可能であるが、電極を直接長時間照射すると内膜が変質する傾向がある。ベンゾフェノンは増感効果顕著であるが内膜変質効果も大きい。

Acknowledgment：[Ru(bpy)$_2$(vpy)$_2$](PF$_6$)$_2$ & [Ru(bpy)$_3$]はC. R. Leidnerにより提供された。K.W.Willmanの原稿.[3]

(註)＊ 本研究は昨年3ヶ月間日米科学技術協力事業の一環として神田がUniv. N.C.に滞在しMurrayと協力して行なったものである。第一報は錯塩化学討論会(10月14日長崎大)発表

文献・ 1) H.D. Abruna, P. Denisevich, M. Umaña, T.J. Meyer, and R.W. Murray, J. Am. Chem. Soc., 103, 1 (1981). 2) T. Ikeda, C.R. Leidner, and R.W. Murray, J. Am. Chem. Soc., 103, 7422 (1981) および私信, 3) K.W. Willmann and R.W. Murray, to be published

C203　　種々の化学種をドープしたポリアセチレン半導体電極の光電気化学反応への適用

京都大学工学部　竹原善一郎　°山下勝　吉沢四郎

1．目的　最近、ポリアセチレン$(CH)_x$等ドーピングにより電気的特性を変えうる高分子材料についての研究が盛んに行なわれている。trans-$(CH)_x$はバンドギャップが1.5 eV程度の半導体であり、太陽光を有効に利用しうる。しかしそのままでは電気伝導性が低く小さな光電流しか得られない。本研究では$(CH)_x$にドーピングすることによりキャリヤー濃度を高め、得られた$(CH)_x$の光電気化学特性について検討した。

2　方法　$(CH)_x$ゲルを皮膜化し調製された、厚さ200 μmのcis型ポリアセチレンを用いた。これを12mmφに切断し、アルゴン雰囲気下で160°C，1hr熱処理してtrans型に変えた。ヨウ素I_2のドーピングは、一定温度でアルゴン中にI_2を飽和させ、それを一定流速で$(CH)_x$の入った容器に流通させて行なった。ドーピング後片面に金を蒸着し、オーミックコンタクトをとった。図1に示すようなセルを用いた。光照射面積は0.5 cm²である。溶液には0.1 M KCl水溶液を用い、レドックス系としてメチルビオローゲン(MV)を0.01M溶解させた。測定は電位走査法を用い、走査速度20 mV sec⁻¹で行なった。以上の操作は$(CH)_x$が出来るだけ酸素に触れぬよう注意して行なった。

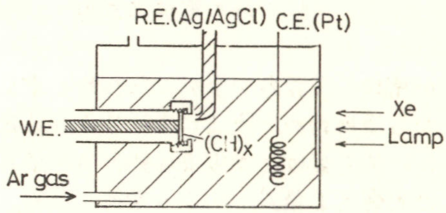


図1.　Experimental Cell

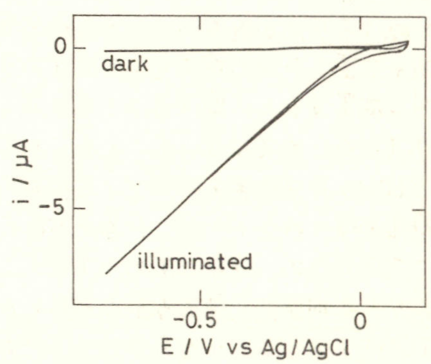


図2．ドープしていないtrans-$(CH)_x$の電位走査図

3．結果　図2にドーピングしていないtrans-$(CH)_x$の電位走査による結果を示す。0 V (v.s. Ag/AgCl)付近から光照射電流が流れているが暗電流はほとんど流れていないことがわかる。従って、trans-$(CH)_x$はp型の半導体として働いていることがわかる。光照射時の電流は電位が卑になるにつれほぼ直線的に増加し、走査方向による差がほとんどない。従って$(CH)_x$内の抵抗が光電流の制限因子になっていると考えられた。そこで、$(CH)_x$の電導性を高めるため、アルゴン中にI_2を0.005 Torr飽和させた蒸気でドーピングを行なった。図3の実線は、この試料について図2と同様の測定を行なった結果である。光電流は図2に比べ、約6倍増加していることがわかる。これは、ドーピングにより$(CH)_x$内のキャリヤー濃度

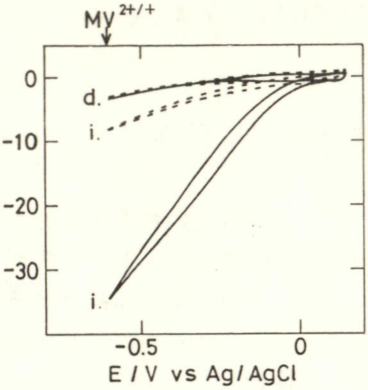


図3. ごく少量のヨウ素をドープした$(CH)_x$の電位走査図

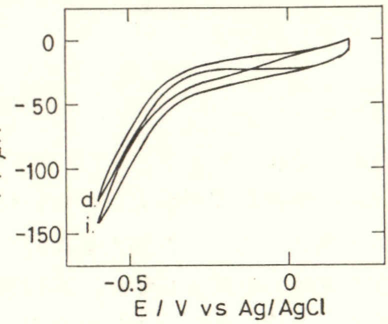


図4. ヨウ素をドープした$(CH)_x$の電位走査図

が増加して抵抗が下がったためと考えられる。また、MVの還元光電流は同様に0V付近から流れ始め、Pt上に比べて0.5V以上立ち上がり電位が正方向にシフトした。MVのレドックス電位で光電流は約30μA流れた。従って、この系で$V_{oc} \simeq 0.5V$、$I_{sc} \simeq 30\mu A$程度の光電池を構成しうると期待される。図4はI_2を0.03Torr飽和させたアルゴン中でさらに多量のヨウ素をドーピングした試料について電位走査した結果である。著しい暗電流の増加がみられるが、光電流は0V付近から現われ、また−0.3V付近までは図3と同程度の値であった。また、図3、図4共に暗電流は−0.3V付近から増加し始めている。MVの還元はこれよりも卑な電位でおこることから、ここでみられる暗電流にはドーパントのヨウ素がぬける反応が寄与しているものと思われる。図3中の点線は、実線の結果を得た試料を24hr放置した後の電流電位曲線である。光照射時の電流に大きな減少がみられた。さらに24hr放置すると、電流値はさらに減少していた。この原因も同様にドープしたヨウ素がぬけていくためではないかと考えられる。

$(CH)_x$にヨウ素をドープさせると、p型半導体としての性質を示し、最適の光電気化学特性が得られるドーパント濃度が存在することがわかった。しかし徐々にドーパントがぬけていくため、性能は劣化していく。ドーパントの外部への逸散を防ぐ工夫を施すことにより、長期安定に使えるものと思われる。アルカリ金属イオンや四級アンモニウムイオンをドープすると、n型半導体としての性質を示すので、光電気化学反応を行なう電解で、$(CH)_x$をカソードとしてのみならず、アノードとしても用いることも可能である。また、$(CH)_x$のバンドギャップは約1.5eVで、長波長域の光が利用できる点も、太陽光のエネルギー変換の立場から興味深い。

C 204

合成高分子電極の光電気化学反応

筑波大学物質工学系　相澤益男，○篠原寛明，渡辺滋，白川英樹

1. 最近導電性高分子を電極素材として用いようとする研究が活発に行なわれている。いわゆる高分子電極である。合成高分子電極には種々の期待が寄せられているが，まだその特性が十分には明らかにされていない。とくに電解液中の電子ドナーおよび電子アクセプターが，電気化学的に高分子電極中にドーピングおよび脱ドーピングし，しかも電位に依存しているため，系が非常に複雑になっている。

筆者らは既にポリアセチレン電極が，水溶液中で光カソード電流を与えることを示している。[1-3] 本研究では，水溶液および非水溶液中におけるポリアセチレン電極の電気化学ドーピング特性および光電気化学特性を示す。さらに，ポリピロールおよびポリチエニレン電極についても，それらの特性を明らかにする。

2. ポリアセチレン電極としては，$Ti(OBu)_4$-$AlEt_3$ 触媒を用いてアセチレンを重合した後，異性化したトランス型ポリアセチレンフィルムを用いた。ポリピロールおよびポリチエニレン電極は，電解酸化重合法によって白金板表面にピロールあるいはチオフェンを薄膜状に重合して調製した。

光電気化学特性は通常の方法で測定した。

3. トランス型ポリアセチレン電極の 0.1 M Et_4NClO_4 水溶液における ClO_4^- ドーピングの特性を Fig. 1 に示す。0 V vs. Ag·AgCl 付近でのアノード電流の立上がりは，ClO_4^- のドーピング電流である。電位走査反転によって認められるカソード電流は脱ドーピングによるものであり，約 0.24 V にピークがある。Et_4N^+ ドーピングの特性もあわせて示す。非水溶液では Et_4N^+ ドーピング・脱ドーピング電流が現われるが，水溶液でははっ

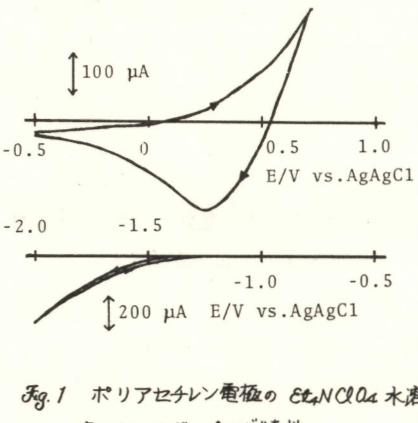


Fig. 1　ポリアセチレン電極の Et_4NClO_4 水溶液におけるドーピング特性

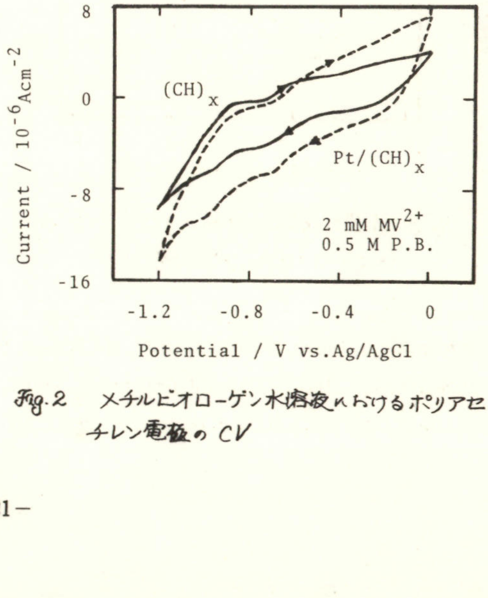


Fig. 2　メチルビオロ－ゲン水溶液におけるポリアセチレン電極の CV

M.AIZAWA, H.SHINOHARA, S.WATANABE, and H.SHIRAKAWA

きりと認められない。

2mM メチルビオローゲン，0.1M リン酸緩衝液（pH 6.8）中におけるポリアセチレン電極の CV曲線を Fig.2に示す．-0.70，-0.96 V vs. Ag·AgCl に還元ピーク，-0.60，-0.86 V vs. Ag·AgCl に酸化ピークが認められ，ポリアセチレンとメチルビオローゲンとの間の電子授受が示された。別途，ポリアセチレン電極表面に白金を担持させ，上記と同様の CVを測定した。その結果，メチルビオローゲンの酸化還元電流は増大した。

ところで上記メチルビオローゲン水溶液において，ポリアセチレン電極の光電流を測定すると，0.15 V vs. Ag·AgCl よりもマイナス側の電位領域では光カソード電流が得られる．ポリアセチレン電極を白金担持することによって光電流が増大すると期待されたが，光電流はむしろ減少した．

0.1M Et_4NClO_4，CH_3CN 溶液における，ポリアセチレン電極の ClO_4^- ドーピングおよび脱ドーピング電流を Fig.3に示す。同一溶液における，ポリピロールおよびポリチエニレン電極の電気化学ドーピング特性も Fig.3にあわせて示す。これらのドーピング特性は，高分子電極の調製条件によって著しく変化する．当然のことながら，ドーパントの種類によってもドーピング特性は変る．

上記溶液における，ポリアセチレン，ポリピロール，およびポリチエニレン電極の光電流を Fig.4に示す．いずれの場合にも光カソード電流が得られている。これらの中では，ポリピロール電極がもっとも大きな光電流を示した。

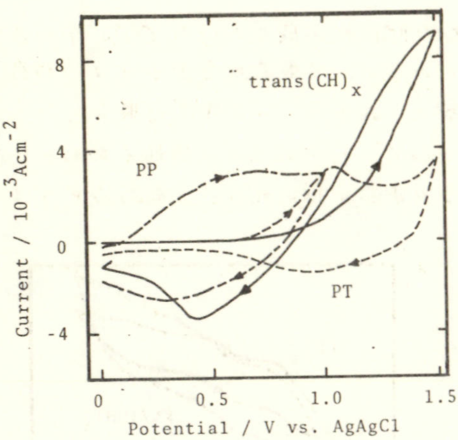


Fig.3 各種合成高分子電極の ClO_4^- ドーピング特性（0.1M Et_4NClO_4，CH_3CN）

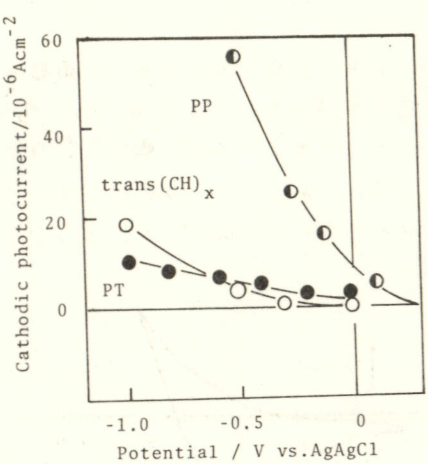


Fig.4 各種合成高分子電極の光電気化学特性（0.1M Et_4NClO_4，CH_3CN）

1) S.N.Chen,A.J.Heeger,Z.Kiss,A.G.MacDiamid,S.G.Gau,D.L.Peebles,Appl.Phys.Lett.,36 96 (1980)

2) H.Shirakawa,S.Ikeda,M.Aizawa,J.Yoshitake,S.Suzuki,Synth.Met.,4 43 (1981)

3) T.Yamase,H.Hasada,T.Ikawa,S.Ikeda,H.Shirakawa,Bull.Chem.Soc.Japan,54 2817 (1981)

C 205

プルシアンブルー修飾半導体電極

(東北大工)○板谷謹悟・内田勇・外島忍

1. 目的　演者等は混合原子価錯体の代表的化合物である鉄・シアノ錯体(プルシアンブルー；以下PBと略)の新しい合成法を見い出して以来，その酸化還元反応，電子構造，結晶構造等を詳細に検討して来た。[1-3] ここでは電解合成法を $n-TiO_2$ 電極に応用し，密着性の良い安定な薄膜を電極表面に作る事が出来る事実を述べ，PB修飾半導体電極の挙動を調べたので発表する。[5]

2. 方法　"moderately doped $n-TiO_2$"(キアリアー濃度 $\approx 2\times10^{18}/cm^3$)をエチレン/プロピレン共重合体でマウントし，$HNO_3/HF/CH_3COOH$ (5:3:3)で15秒エッチングして電極として使用した。PB薄膜は 20mM $K_3Fe(CN)_6$ と 20mM $FeCl_3$ (0.01M HCl溶液)の等量混合溶液中で白金対極を使用して定電流(10 $\mu A/cm^2$)で合成した。電解合成されるPB薄膜の密着性は電極表面の清浄性に直接影響されるが，上で使用した共重合体は比較的問題が少ない。エポキシ等の樹脂は密着性に重大な影響を与へ，場合によっては使用不能である。光源は150Wキセノンランプからのものを適当なガラスフィルターを使用して300〜400nmである。　支持電解質には0.5M K_2SO_4 (pH 4.0)を用い，測定は窒素下で行った。

3. 結果及び考察

<u>3-1. SnO_2 電極上でのPBの電子移動反応</u>；Fig. 1は SnO_2 電極上に電解合成されたPB薄膜のCV挙動とクーロメトリー挙動を示す。対称性の高い +0.2V <u>vs</u> SCEの波と，明確に2段に分離した対称性の低い +1.0Vの波はPB中のそれぞれ高スピン鉄イオン(Fe^{3+})と低スピン鉄イオン(Fe^{II})の電子移動反応によるものであり次の様に反応を書く事が出来る。

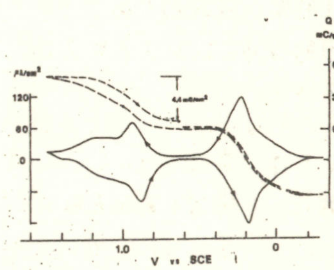


Fig.1　0.5M K_2SO_4 中でのPB-SnO_2 のCVとクーロメトリー (v=5mV/s)

<+0.2 V>

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e^- + 4K^+ \rightleftharpoons K_4^+Fe_4^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \quad \cdots(1)$$

<+1.0 V>

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 - 3e^- + 3A^- \rightleftharpoons Fe_4^{3+}[Fe^{III}(CN)_6 \cdot A^-]_3 \quad \cdots(2)$$

ここで K^+, A^- はそれぞれカリウムイオンと支持電解質アニオンを示す。Fig.1のクーロメトリーは演者等が以前に報告した1.0M KCl中の同様の曲線より非常にバックグラウンドが少なく，+0.2Vの波とほぼ同程度にクーロメトリー的に対称である。この事は，いづれの反応においても電子移動反応は可逆的である事を意味している。さらに式(1)の反応に消費された電荷量は6.2mCであり，式(2)のそれは4.4mCであった。PBの組成が4対3である事を直接示す結果である。

<u>3-2 $n-TiO_2$ 電極上でのPBの電子移動反応</u>；"moderately doped $n-TiO_2$"は透明な電極であるが電解合成法によってPBを生成すると濃青色半透明となりPB薄膜が $n-TiO_2$ 上に

生長した事を示す。Fig 2 には PB として $5mC/cm^2$ を有する $n\text{-}TiO_2$ 電極の暗所でのCVを示した。電位掃引は+0.6Vから−0.6Vである。−0.25Vに現われる還元電流は明らかにPBの還元によるものである事は濃青色が完全に消色される事実と一致する。−0.6Vから+0.6Vの掃引下では酸化電流は観測されず、電位を+0.6Vに保持(>2hr)しても消色状態は変化がなかった。すなわちPBの還元体(Everrit's 塩)の酸化は暗所においては起らない。

Fig.3 は上の様に消色されたPB修飾 $n\text{-}TiO_2$ 電極の光照射下でのCVを示す。+0.4V近傍から光アノード電流が流れ、+0.5Vで一定値を示す。この過程で電極表面は除々に青色になる事より、Everrit's塩がホールと電子移動し、PBへと光酸化されている事がわかる。暗所でカソード掃引をこの状態で行うとFig2と同様に−0.25Vに還元電流が現われ、光酸化で生成したPBが再度Everrit's塩に還元される。青色は消色される。

すなわち、$n\text{-}TiO_2$ 上においては光照射下で電極表面は青色に変化し暗所において透明である。この繰返しは非常に可逆的でありPBの高安定性を考慮すると実用的なホトエレクトロクロミズム素子等に応用が期待される。

Fig.4 は Fig.2 に示した様にPBをEverrit's塩に還元した後、電位を+0.6Vに保持しEverrit's塩を完全光酸化した場合(電極表面は無色から青色、グリーンそしてブラウンへと変化する)の暗所でのカソード掃引挙動である。暗還元電流はこの場合2段になり、第1段は完全酸化体からPBへの変化に、第2段はPBからEverrit's塩の変化に対応している。同時に測定されるクーロメトリーから、それぞれの還元過程に消費された電荷量の比はPBの組成が4対3である事を示す。

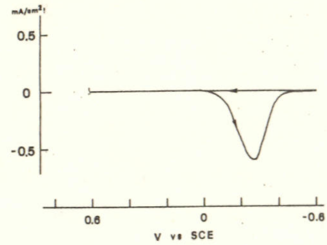


Fig.2 PB−$n\text{-}TiO_2$ の暗所におけるCV
(v = 20mV/s)

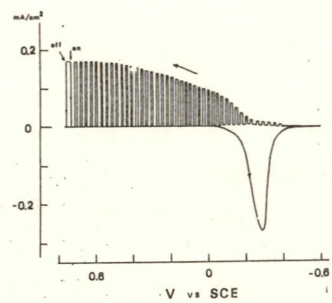


Fig.3 PB−$n\text{-}TiO_2$ の光照射と暗所におけるCV. (v = 20mV/s)

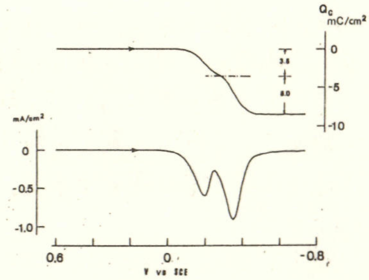


Fig.4. 完全酸化されたPBの暗所におけるCVとクーロメトリー. (v=20mV/s)

Fig.5 には以上述べた系のエネルギー図を示した。PBの高安定性は実用的エレクトロクロミズム素子への開発へ大きく寄与しつつあるが、PB−半導体の系も光信号のメモリー素子として期待される。

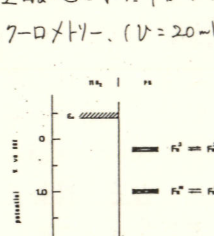


Fig.5. エネルギー図.

文献) 1) 板谷, 内田, 外島, "化学", 37, 601 (1982). 2) Itaya, et. al., J. Appl. phys., 53, 804 (1982). 3) ibid., J. Electrochem. Soc., 129, 1498 (1982). 4) ibid., J. Am. Chem. Soc., 104, 3751 (1982) 5) ibid., J. Electrochem. Soc., accepted

C 206

ヘテロポリ酸－色素会合体修飾電極の光応答

東北工業大学，東北大学工学部　○目黒真作，内田　勇，板谷謹悟，高木　修

1. 目的　われわれはヘテロポリ酸－イオン会合体を用いた機能性修飾電極の研究を行なっている．その概括的な内容については内田が発表を予定している．ここではヘテロポリ酸アニオン－色素カチオンからなるイオン会合体を修飾したグラッシーカーボン(GC)，Pt，SnO_2 の光応答を調べた結果を報告する．ポリバナジン酸およびポリモリブデン酸については光(UV)照射によるガルバニ効果が山瀬らにより調べられているが，[1] ヘテロポリ酸－色素会合体についての報告はまだない．

2. 方法　$H_3PMo_{12}O_{40}\cdot xH_2O$ 又は $H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$ の酸性溶液に，メチレンブルー又はローダミンB溶液を添加して得られた沈殿を水洗乾燥してイオン会合体を得た．これの10~20mgをとりN,N'－ジメチルホルムアミド(DMF) 1mlに溶解し，Pt，GC，SnO_2 電極に塗布し，乾燥して修飾電極とした．Pt電極は並ガラスに封入した2mmϕのディスク，GCはパイレックスガラスに封入した3mmϕの断面で鏡面仕上げをしたもの，さらに SnO_2 はパイレックスガラス上にスプレー法により生成したものである．測定は主として1～2N H_2SO_4 中，サイクリックボルタモメトリーによった．　光特性測定の場合には，パイレックスガラス製のセルを室温の暗箱中に置き，500WのXeランプにより光照射した．スペクトル測定には干渉膜モノクロメータを用いた．

3. 結果および考察　得られた修飾用会合体の組成は元素分析によって$(Rhd.B)_4[PMo_{12}O_{40}]$

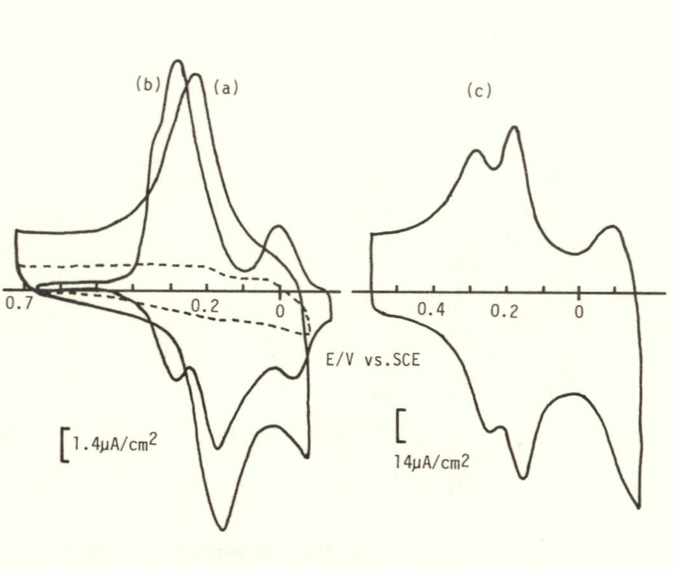


Fig.1　Current-potential curves at the modified glassy carbon electrode with (a) Met.B-12WP, (b) Met.B-12MoP and (c) Rhd.B-12MoP,in 1M H_2SO_4, dotted line is that of the unmodified SnO_2 electrode,sweep rate;50 mV/s.

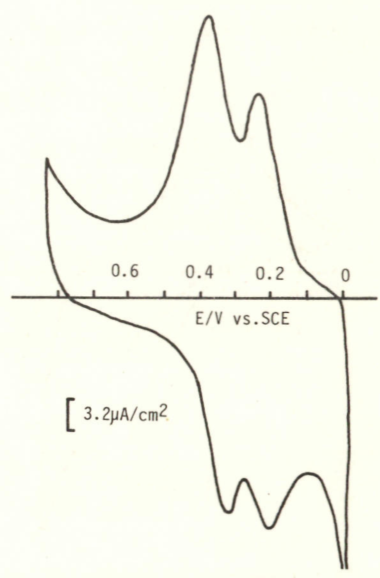


Fig.2　Current-potential curve at the modified Pt electrode with Rhd.B-12MoP in 1N H_2SO_4; sweep rate: 50 mV/s.

$(Rhd.B)_{3.4}[PW_{12}O_{40}]$, $(Met.B)_{2.05}[PW_{12}O_{40}\cdot 11H_2O]$ なる実験式で示されるものである．

3-1. i-E 特性　ヘテロ酸アニオン，色素カチオン個々の 1N H_2SO_4 中での酸化還元$E_{\frac{1}{2}}$はポーラログラフ法などで確認した．すなわち$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$アニオンでは $E_{\frac{1}{2}}^{1}=0.248v$, $E_{\frac{1}{2}}^{2}=0.188v$, $E_{\frac{1}{2}}^{3}=0.00v$，$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$アニオンでは $E_{\frac{1}{2}}^{1}=-0.095v$, $E_{\frac{1}{2}}^{2}=-0.343v$, $E_{\frac{1}{2}}^{3}=-0.62v$，Met.B は $E_{\frac{1}{2}}=0.20v$, Rhd.B は酸化 $E_{\frac{1}{2}}=0.92v$. 還元 $E_{\frac{1}{2}}=-0.447v$（いずれもSCE規準）であった．これらのイオンから成る会合体による修飾GC電極のサイクリックボルタモグラフを図1.に示す．いずれの場合も修飾物質各々の酸化還元波を重畳した特性を示す．すなわちMet.B-PWの場合の挙動はMet.B溶液中のGC電極のCVに酷似し，Met.B-PMoでは両成分の特性が重畳されている．

3-2. 電極材料　同じ物質によって修飾されたPt電極は，基本的にGCと同様の挙動を示す．図2.はRhd.B-PMoの場合である．ただしこの場合還元第三波はH^+の還元波に含まれて観測できない．　この電極を光照射すると微弱ながら(～0.3μA/cm²)光電流が観測される．さらに会合体修飾のSnO_2電極では，Ptと同様の理由でしかもPt以上に第三波は見極め難くなる（図3.）．そして断続的光照射によりPtの10倍（～4μA/cm²）以上の光電流を示した(……線)．しかし色素を含ませないヘテロポリ酸会合体修飾電極および溶液ヘテロポリ酸系では可視光による光電流は観察されなかった．

3-3. 光応答と光電流スペクトル　Met.B-PMo, Met.B-PWの場合，Met.Bの$E_{\frac{1}{2}}$より貴の領域において光酸化電流が流れる．一方Rhd.B-PWの場合は測定全域で還元方向，Rhd.B-PMoの場合は電位掃引の方向と領域によって図のように異なり，同じ物質でPtを修飾した場合と同じ傾向を示す．　これらの光電流の作用スペクトルは図4.のようになり，色素溶液の吸収スペクトルに類似していることから，組合わされた色素分子の光励起が関与していることが示される．

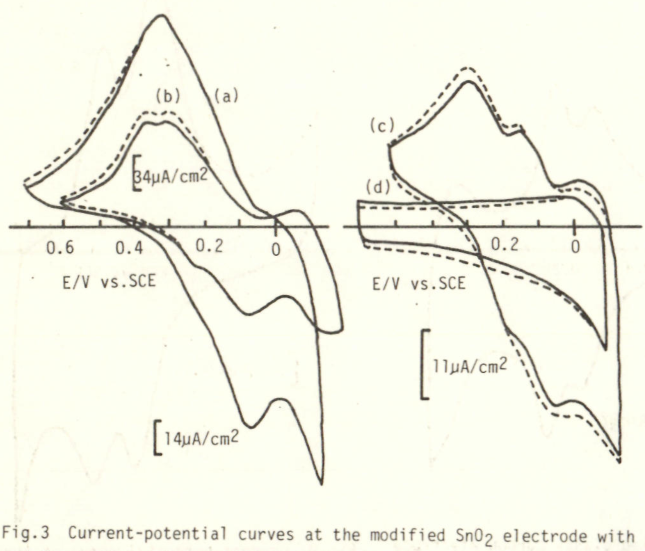


Fig.3 Current-potential curves at the modified SnO_2 electrode with (a) Met.B-12WP, (b) Met.B-12MoP, (c) Rhd.B-12MoP and (d) Rhd.B-12WP, in 1N H_2SO_4, sweep rate is 50 mV/s. Dotted lines show the current-potential curves under illumination.

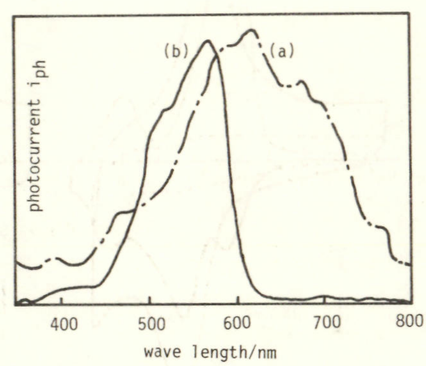


Fig.4 Spectral dependence of the photocurrent at the modified SnO_2 with (a) Met.B-12WP (anodic i_{ph}) and (b) Rhd.B-12WP and Rhd.B-12MoP (cathodic i_{ph}) in 1N H_2SO_4 at the potential of 0.48 V vs.SCE.

1) T. Yamase, et al, Inorg. Chim. Acta 37 (1979) L329

C 207

パルス色素レーザーによる色素増感光電流の研究

（三重大学工学部）
小島健利・坂 竹虎・笠谷和男・川崎昌博・○佐藤博保

1．目的　湿式光電池の半導体電極に対する色素増感作用については多くの分光学的・電気化学的研究がなされているが，演者らはこの作用における電子移動の動的過程を明らかにする目的で，可視光のナノ秒レーザーパルスを半導体電極に照射して，生ずる光電流の時間変化（減衰曲線）を観測した。またこの減衰曲線に対する温度，バイアス電圧，酸素（三重項消光剤），ハイドロキノン（HQと記す。超増感剤）の効果をも調べた。

2．実験　半導体電極として ZnO 焼結体（阪大基礎工・坪村先生よりいただいた）を，増感剤（色素）としてローズベンガル（RB）を用いた。半導体電極と対極（Pt板）を50Ωの抵抗を通して結び，両極間に乾電池によりバイアス電圧をかけた。照射光源として自作の窒素レーザー励起色素レーザー（パルス幅約5ナノ秒）を用い，580 nmで励起した。光電流はオシロスコープ（Tektronix 7904）によって観測した。定常光による測定には，150 W・Xeランプを光源とした。また励起パルス幅の影響をみるために，フラッシュランプ励起色素レーザー（パルス幅0.8 μs）をも用いた。温度変化以外の測定は常温で，また酸素の効果以外の実験は窒素を流して行なった。

3．結果　(1)光電流の時間変化と作用スペクトル　測定した光電流減衰曲線を図1に示す。光電流にはパルス光照射直後の速く減衰する（数十ナノ秒）ピークと，それに続くゆっくりした（数十マイクロ秒）減衰がみられる。この作用スペクトル（ピークの強度あるいはゆっくりした減衰の始まりの部分の強度で測定）は定常光による光電流の作用スペクトルとほとんど一致する。光電流減衰曲線の形は電極をとりかえてもほとんど変らない。（電流の大きさは電極をとりかえたり，同一電極でも照射位置をかえると変る。）減衰曲線の形は励起波長，レーザーパワーを変えても，またバイアス電圧を小さい範囲（1.55～0.55V）で変えても，電極間の距離（1-4cm）を変えても，電池と並列にコンデンサー（10^{-1}～10^{-3}μF）を入れても入れなくてもほとんど不変であった。これらの実験結果と鋭い立ち上がりから，得られた曲線は光電流の減衰を表わしていると考えた。色素から電極への直接電子移動は非常に速いと考えられるので，速いピークはこれによると思われる。遅い減衰は多成分からなる。これは，半導体電

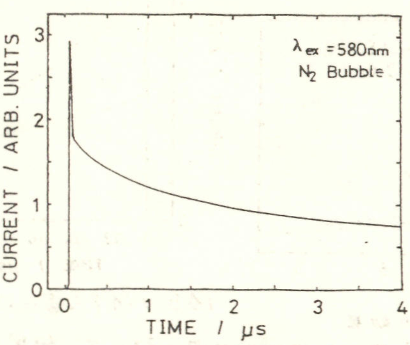


図1　光電流の減衰曲線

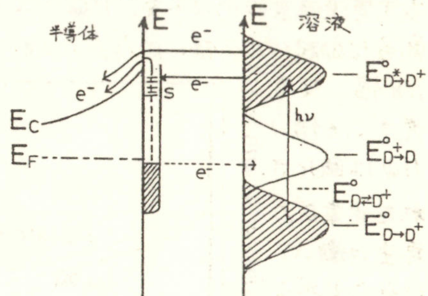


図 2
Ec: 伝導バンド　Ev: 充満バンド　EF: フェルミレベル
S: 表面準位

K. Kojima, T. Ban, K. Kasatani, M. Kawasaki, H. Sato

極の表面準位にいったん捕えられた電子が半導体内部にゆっくり注入される過程によると考えている。（表面準位の存在と，電子移動過程におけるその役割については最近多くの研究がある。ZnO単結晶については山瀬氏らの研究がある。）図２に半導体電極と表面準位（S），色素のレベルの模式図を示す。

(2)温度変化　系の温度を5℃～50℃の範囲で変化させると，遅い減衰は高温になるほど速くなることがわかった。遅い減衰の始めの部分（$1\mu s < t < 5\mu s$）を近似的に指数関数的減衰とみなすことができる。減衰の速度定数kをT^{-1}（T：絶対温度）に対してプロットしたものを図３に示す。直線の勾配から得られる活性化エネルギーは（電極ごとに，また同じ電極でも照射した場所により異なるが）4～8 kJ/molの範囲にあった。この値が小さいことは，表面準位Sのうち非常に浅いトラップに捕捉された電子のみが電極内に移動するためと思われる。（深いトラップに捕えられた電子は，電極内部に注入されず，結局もとの色素分子にもどる。）

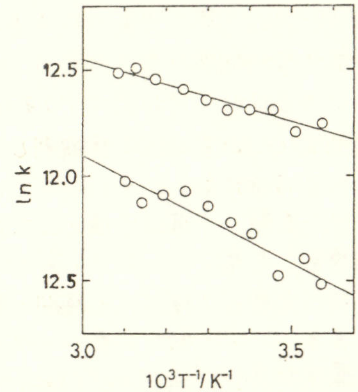


図３　遅い減衰のアレニウスプロット

(3)バイアス電圧変化　光電流減衰曲線の形はバイアス電圧の小さい変化（1.55V～0.55V）ではほとんど不変であったが，バイアス電圧を4.5Vにすると，図４と図５に示すように遅い減衰成分の減衰が速くなった。この場合，全電流（曲線下の面積）は，128回積算して比較すると誤差10%以内で不変であった。これは，バイアス電圧を大きくすると図２の伝導帯E_cの傾きが大きくなり表面準位からの電子注入が速くなるとして解釈できよう。

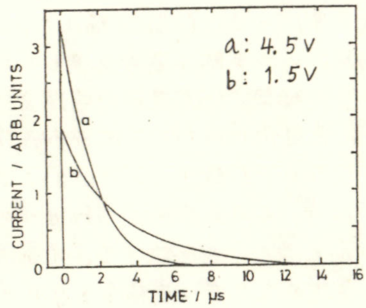


図４　バイアス電圧の効果

(4)酸素の効果　酸素をbubbleしても光電流の大きさ，減衰の形ともほとんど不変であった。電子注入は色素の一重項励起状態からと思われる。

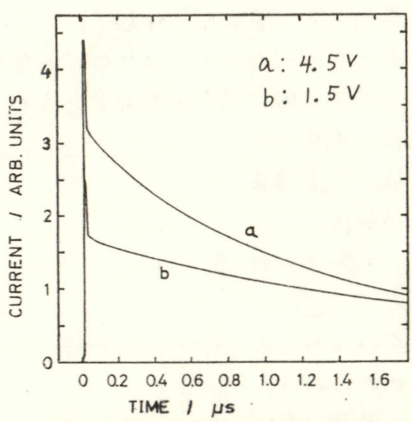


図５　バイアス電圧の効果（始めの部分）

(5)超増感剤ハイドロキノンの作用　HQを加えても光電流減衰の形は不変。HQによる光電流増大の割合は励起パルス幅に依存。（5nsで1.2倍，0.8μsで1.8倍，定常光で2.6倍。）HQは酸化された色素D^+の再生に働いていることがこれから結論できる。（HQ→D^+の電子移動が遅いため，光パルス幅が小さいと光パルス中に起らず，効果を生じなくなる。）

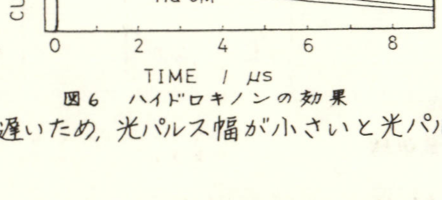


図６　ハイドロキノンの効果

C208

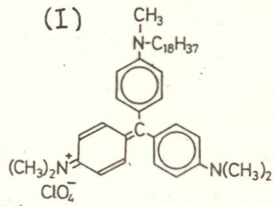
クリスタルバイオレット誘導体薄膜の光電気化学

繊維高分子材料研究所
○水谷文雄，佐々木寛治

1．クリスタルバイオレットはn型半導体性を示す色素であり[1]，Meierら[2]は，この色素を被覆した電極が光アノードとして作用することを報告している。しかし，クリスタルバイオレットは水に可溶であり，従って少量の吸着色素層のみが光応答に関与するに過ぎないものと考えられる。一方，クリスタルバイオレットの水に不溶性の誘導体を導入することにより，基板電極近傍の色素濃度増加に伴う光応答特性の改善が期待される[3]。そこで，下に示す誘導体Ⅰを合成し，Ⅰ被覆電極の光電気化学的挙動を調べるとともに，クリスタルバイオレット溶液系での結果と比較した。

2．Ⅰの$CHCl_3$溶液を基板電極（In_2O_3透明電極，フルウチ化学）上に滴下し，溶媒をゆっくりと蒸発させることによりⅠ被覆電極を調製した。Ⅰ薄膜の吸光度がピーク波長（564nm）において2.0前後のものを実験に供した。この薄膜は本実験に使用したpH0.4－7.3の緩衝溶液（イオン強度0.5）中に不溶で目的に合致するものであった。緩衝溶液中には酸化還元剤として0.1mMキノンおよび0.1mMヒドロキノンを添加した。特記せぬ限り，光はIn_2O_3基板電極背面より照射した。その他の実験条件および装置は前報[4]と同様である。

(Ⅰ)



3．Fig.1は，種々のpHにおける暗時のⅠ被覆電極の静止電位および光起電力を示している。暗時の静止電位は，各pHでのキノン／ヒドロキノンの酸化還元電位にほぼ一致して，－55～－60mV/pHの直線的なシフトを示した。一方，光起電力は，極めて特異的なpH依存性を示した。中～弱酸性では予期通り負の光起電力を与えているが，pH$\simeq$2.2で符号が逆転し，それより酸性側では正の光起電力を与えるようになる。このような光起電力のpH変化に伴う符号の反転という結果を反映して，例えばpH7.0では後述のように広い電位領域で光アノード電流を与えるのに対し，0.4では，逆に，広い電位領域で光カソード電流が観測されている。同様な光起電力あるいは光電流の符号のpH依存性は，基板電極としてIn_2O_3に代ってPtあるいはAuを用いた場合，また，溶液に酸化還元剤としてキノン／ヒドロキノンに代って$Fe(CN)_6^{3-}$／$Fe(CN)_6^{4-}$を加えた場合あるいは緩衝溶液のみの場合にも認められており，pH変化に伴って，膜中での色素Ⅰが何らかの構造変化をしたことに起因するものと考えられる。アセトニトリル(d)－D_2O混合溶媒中でのⅠのH^1－NMRにおよぼすDClの添加効果などから，酸性中ではⅠのプロトン付加体が形成されるも

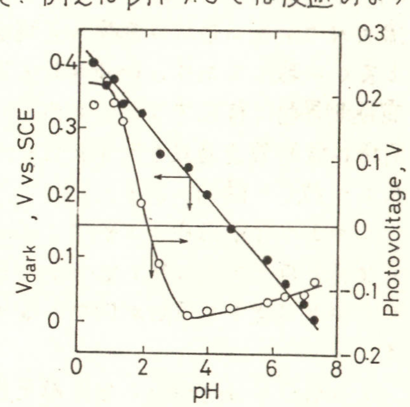


Fig. 1. 照射光；波長550nm, photon flux 8×10^{14} photons/cm²·s

F. Mizutani, K. Sasaki

のと推定される。すなわち、I被覆電極は予測通り光アノードとして作用するが、Iのプロトン付加体から成る薄膜被覆電極は、反対に、光カソードとして作用するものと考えられる。詳細については、現在、さらに検討中である。

以下では、pH 7.0において、I被覆電極の光電気化学挙動を調べ、In_2O_3 電極/クリスタルバイオレットを含む溶液(濃度0.05mM)との比較検討を行なった。Fig.2は、両者の系での光電流-電位曲線、ならびにI被覆電極での暗電流-電位曲線を示している。暗時におけるクリスタルバイオレット溶液系での電流-電位曲線は、I被覆電極の場合とほとんど一致している。クリスタルバイオレット溶液系では、光起電力は認められず、暗時の静止電位+0.04 V vs. SCEを境として、これより貴な電位領域ではアノード光電流が、またこれより卑な電位領域ではカソード光電流が認められているが、いずれも10^{-8} A/cm²のオーダーに過ぎない。一方、I被覆電極では、-0.12 V vs. SCEより貴な電位領域でアノード光電流が観測されており、これがプラトーに到達する電位では、3μA/cm²程度と、クリスタルバイオレット溶液系に比べて約200倍にも達しており、不溶性の誘導体薄膜を利用することの利点が明らかに示された。なお、I薄膜被覆電極における+0.5 V vs. SCEでの量子効率は、約2.1%である。

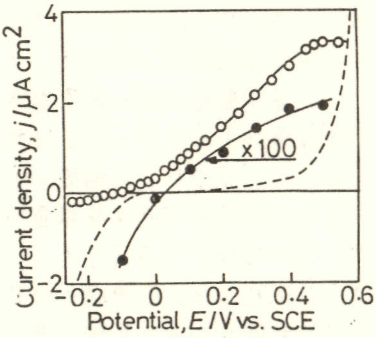


Fig.2 照射光 550nm, 1×10¹⁵ photons/cm²·s
—○—; I被覆電極系での光電流-電位曲線
—●—; クリスタルバイオレット溶液系での光電流-電位曲線
---; I被覆電極系での暗電流-電位曲線

Fig.3は、+0.5 V vs. SCEでの光電流スペクトル、および膜の可視吸収スペクトルを示している。I薄膜の可視吸収スペクトルは、溶液中に浸せきすると、かなり短波長側にシフトするが、これは、薄膜中に水溶液が浸透し、親水性の発色団と相互作用した結果と思われる。光をIn_2O_3 側から照射した場合の方が、反対側(溶液側)から照射した場合より光電流値は大きく、また光電流スペクトルの形状は薄膜の可視吸収スペクトルの形状と良く一致しており、photoactiveな領域が色素膜の基板電極側界面に存在することを示している。この結果は、同様に電解質透過性を示すメロシアニン被覆電極[4]での結果と一致した傾向にある。

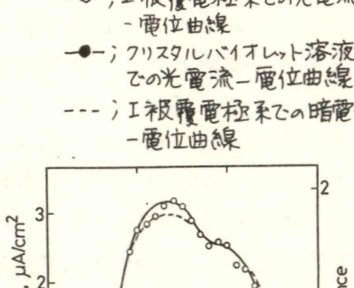


Fig.3 +0.5 V vs. SCE, 1×10¹⁵ photons/cm²·s
—○—; In_2O_3側から光照射
—●—; 溶液側から光照射
---; 可視吸収スペクトル(溶液中浸せき後, 1h)

このような中性中での光アノードとしての性質を利用して、メロシアニンなど光カソードと組合せることにより、より可視光を有効利用できるセルの構成が期待できる。

Iの合成に協力頂いた日本感光色素研究所、安井茂夫博士に感謝する。

1). H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, Angew. Chem., 84, 1077(1972). 2) H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackel, N. Geheeb, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 592 (1977). 3) T. I. Quickenden, B. L. Bassett, J. Phys. Chem., 85, 2232(1981). 4) F. Mizutani, S. Iijima, K. Sasaki, Y. Shimura, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 86(10), (1982), in press.

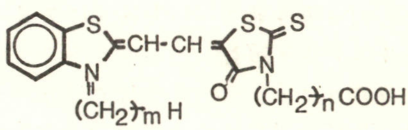
C 209

メロシアニン色素薄膜太陽電池光電流の過渡的挙動

分子科学研, *慈恵医大
○橋本和仁, 川合知二, 坂田忠良, 尾崎幸洋*, 吉浦昌彦*, 入山啓二*

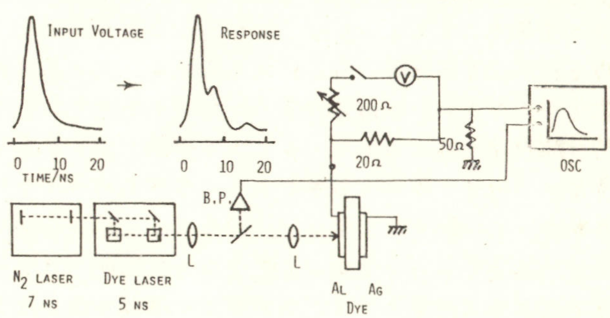
〈序〉光化学電池は光エネルギー変換の観点から興味ある対象であり、太陽エネルギー利用との関連から種々の実験がなされている。特にメロシアニン系色素は化学構造や分子集合状態を変化させることによって比較的自由に吸収スペクトルを変化させることができ、又〈金属|色素薄膜|金属〉サンドイッチ型セルは有機材料としては非常に高い光電変換特性を示し、さらに開放電圧が1.5Vに近いものが得られる等の点で興味ある対象である。光起電力効果は(1)色素による光吸収 (2)励起子の生成 (3)チャージキャリアの生成 (4)金属-色素界面での電子移動 等の一連の現象により起こっている。これら一連の過程を分離して観測することができれば有機半導体の基礎的理解の為だけでなく光エネルギー変換にも有用であると考えられる。以上の事から、本研究ではナノ秒パルスレーザ光を光源とし、生じた過渡的光電流の時間変化を追跡した。

図1



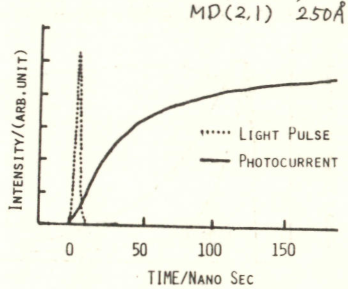
〈実験〉用いた色素は図1に示すメロシアニン系色素のうち(m=2, n=1), (m=12, n=1)の2種を使った。セルの作製は常法に従った。光電流は図2に示す様な電池と抵抗を組み合わせた回路により外部電位を制御して、生じた光電流を高速オシロスコープ(1GHz)で追跡した。回路の電気応答をみる為、光パルスのかわりに電圧パルス(5ns)を回路に入れた時の応答を同図に示してある。立ち上がり、減衰ともほぼ入力に追従していることがわかる。

図2. 実験装置の模式図と回路の電気応答



〈結果と考察〉〈Al|色素薄膜|Ag〉型サンドイッチセルにレーザーパルスを照射するとns領域の立ち上がりとμs領域の減衰を持つ光電流が観測される。色素を蒸着していない〈Al|Ag〉膜に同様に照射しても、又、色素に光吸収のない波長の光を照射しても光応答は観測されない事から励起色素の関与した光電流であると考えられる。図3に励起光パルスと光電流の立ち上がりを示す。明らかに励起パルスよりも遅く立ち上がっていることがわかる。励起光強度を変化させた場合、光電流の時間応答特性は変化せず、強度のみが変化する。

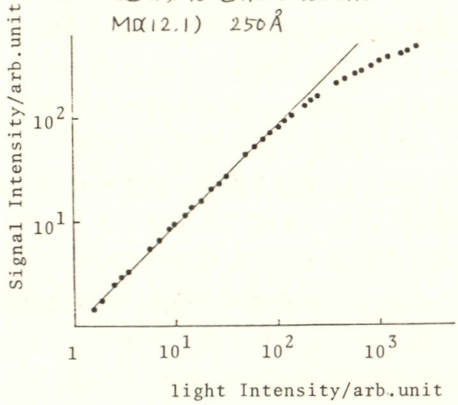
図3. 光電流の立ち上がり
MD(2,1) 250Å



K.Hashimoto, T.Kawai, T.Sakata, Y.Ozaki, M.Yoshiura, and K.Iriyama

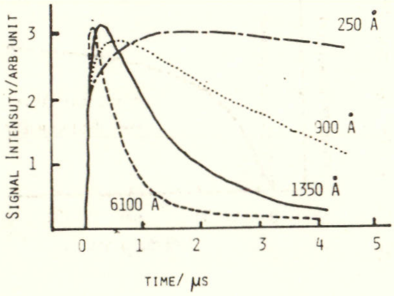
光強度に対する光電流のピーク値を対数プロットした図を図4に示す。光強度の弱い領域では定常光照射の時と同様に光強度に対し一次で光電流が増加する。光強度の大きな領域では光電流は飽和するが、時間応答は弱い領域でのものと一致する。又、外部電位をかけた場合も、強度のみが定常光照射時のそれと同様の挙動を示し、時間応答（立ち上がり、減衰）は大きな変化がなかった。以上の事実からこの過渡電流は定常光照射により得られる光電流と同様の機構で生じているものと考えられる。光電流の立ち上がりは見かけ上、速い成分と遅い成分の二つから成立っており、このうち速い成分は指数関数で近似すると立ち上がり時間 $\tau \fallingdotseq 50ns$ であり色素膜厚によって大きな変化はない。

図4. 過渡光電流の光強度依存性
MD(12.1)　250Å



一方ピーク位置は膜厚により変化し、膜厚 6,100Åで100ns、1,250Åで250ns、900Åで600ns、250Åで1μs と膜厚を薄くする程遅くなった。有機色素膜における光キャリヤ発生機構は次の3つが考えられている。(1)電子-正孔対の直接発生 (2)電極又は半導体界面でのエキシトンの解離 (3)バルク中でエキシトンと不純物又はトラップとの相互作用による解離。(1)の過程は通常の半導体電極での光電流発生機構と同様のものであり、光電流の立ち上がりは非常に速いと予想される。実際、酸化チタン電極での光電流の立ち上がりはレーザーパルスに完全に一致する。従ってこの機構はこの色素膜セルには当てはまらないと考えられる。(2)の過程では発生したエキシトンが界面まで拡散し、エキシトンが解離するメカニズムで、アントラセン単結晶等の光電導の研究で比較的理論も良く調べられている。この理論に依ると光電流のピーク位置（t_t）はキャリヤーが界面から他方の界面まで走るのに要する時間と多くの場合一致し $t_t = \frac{l^2}{\mu_d V}$ （μ_d:ドリフト移動度, V:膜にかかる電圧, l:膜厚）この式から l=500Å の時の t_t を計算すると 100ps のオーダとなり、やはり実測の光電流応答を説明できない。又、外部電位をかけた時にピーク位置が大きな変化を示さないこともこの機構が当てはまらないことを示唆している。そこで(3)の過程に依ると考えるとエキシトンがバルク中で不純物又はトラップと衝突し、そこにnsオーダーの滞在時間があり、チャージキャリヤーの放出が熱的に起こっていると考えられる。

図5 光電流減衰曲線の膜厚依存 MD(2.1)



以上の事から光電流の立ち上がりはチャージキャリヤの発生、特に(3)のプロセスを反映していると予想される。又光電流の減衰は図5に示す様に膜厚に依り著しく影響される。実験の項で述べた回路応答は励起光に追従する事実、さらに減衰寿命と膜厚の逆数に比例関係が認められない事実から回路特性で減衰が決定されているとは考えられず、この要因は現段階ではわかっていない。

C 210

クロロアルミニウム・フタロシアニンの合成とその光起電力特性

東京都立大学工学部
豊田 新，志村美知子，馬場英夫

1. 目的

現在実用化されているシリコン太陽電池はシリコンの精製に手間がかかるため、コストが非常に高い。そのため大量生産の可能な有機半導体を用いた、低コストの太陽電池の研究が進められている。我々は有機半導体としてフタロシアニンを用いた太陽電池の研究を行なってきたが、メタルフリーフタロシアニンはその結晶形により導電性が大きく異なり、安定な結晶形ほど導電性が小さい。そこで安定で導電性のよいフタロシアニン誘導体を得るために、環の中心にMX（M：金属，X：ハロゲン）を持つ一連のMPcXを合成し、その光電気化学的挙動を研究することにした。ここではMPcXの出発物質としてAlPcClについて検討した結果を報告する。

2. 方法

(a) AlPcClの合成　　フタロシアニン錯塩の一般的製法に基づき、フタロニトリルと金属塩の加熱反応により合成した。

$$4\,C_6H_4(CN)_2 + AlCl_3 \longrightarrow C_{32}H_{16}N_8ClAlCl + HCl$$

すなわち、2回蒸留により精製しさらにArでバブリングして脱酸素したキノリン（半井化学，特級）130 mlに、フタロニトリル（半井化学，特級）20 gと三塩化アルミニウム（関東化学，1級）5 gを加え、30分間撹拌しながら還流した。これを0℃で冷却後、沪過してベンゼン，四塩化炭素，アセトンの順で洗浄した。このように合成された粗製AlPcClは真黒な不純物をかなり含んでいた。このためα－クロロナフタレン（東京化成，特級）から再結晶することにより不純物を取り除いた。精製されたAlPcClは青紫色であった。

(b) AlPcClの電気化学的挙動

<u>比抵抗および表面抵抗の測定</u>　　試料150 mgをめのう乳鉢で粉砕し、ペレット成型器によって400 kg/cm²で加圧して作ったペレットに、スパッタリングにより金電極をつけた。比抵抗測定には電極を両面につけたもの（電極面積は共に0.5×1.0 cm²）、表面抵抗測定には一つの面に二つの電極（長さ1.0 cm，電極間距離0.1 cm）をつけたもので測定した。この金電極にはリードとして細く切った銅箔を銀ペーストで接着し、さらにエポキシ樹脂接着剤で固定した。なお、比抵抗，表面抵抗の測定はエレクトロメーター（タケダ理研，TR－8651）によって行なった。また電気的測定はすべて0.1 torr以下の真空で行なった。

<u>サンドイッチセルの作製とその光挙動</u>　　基板としてNESAガラス（松崎真空，SnO_2）を用い、これにAlPcClを蒸着（ジエムラン・ルツボ内で400℃，2時間）し、その上に半透過性の金属膜を蒸着した。NESAガラスの一端にはリードを取るためインジウムをつけた。リードは銅箔を両電極に銀ペーストで接着し、エポキシ樹脂接着剤で固定した。このサンドイッチセルの構造をFig.1に示す。

A.TOYODA, M.SHIMURA, H.BABA

このように作製したサンドイッチセルを用い、電流－電位特性，光電流，光起電力を測定した。光源は500W キセノンランプを用い、水フィルターおよびY48カットフィルターによって赤外光，480 nm以下の光をカットしてセルに照射した。測定はエレクトロメーターによって行なった。

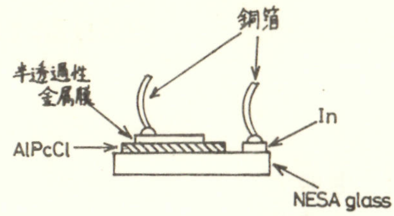


Fig.1 サンドイッチセルの構造

3. 結果

(a) 生成試料の分析　試料の赤外吸収スペクトル分析（KBr法）を行なったところ，フタロシアニン特有のスペクトルが得られ，さらにAl－Cl伸縮振動によるとされるピークも確認された。一方ガラス板に蒸着させた試料の紫外可視吸収スペクトル（Fig.2）は強い吸収域が約820～640 nmに広がり，メタルフリーフタロシアニンに比べて長波長側に吸収域があることがわかった。またこの吸収スペクトルはAlClPcClについての文献[1]とよく一致している。

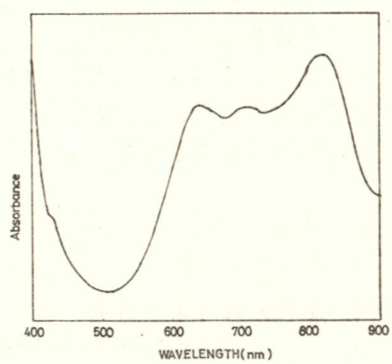


Fig.2　AlPcCl膜の吸収スペクトル

(b) 電気的性質　AlPcClであると確認された試料（錠剤）は比抵抗が約$6.8\times10^{7}\ \Omega cm$，表面抵抗は約$8.0\times10^{7}\ \Omega$の値であった。これはα型メタルフリーフタロシアニン（比抵抗：約$2.4\times10^{7}\ \Omega cm$）より劣るもののβ型メタルフリーフタロシアニン（比抵抗：約$6.3\times10^{11}\ \Omega cm$）より優れた導電性があることを示している。また光照射したとき表面抵抗は約$6.0\times10^{7}\ \Omega$まで下がった。

半透過性電極としてAlを蒸着したサンドイッチセル Al/AlPcCl/NESA の電流－電圧特性をFig.3に示す。電圧はNESA極側の値を示している。暗時におけるこのセルは〔NESA →|— Al〕となる整流性が見られる。またこのセルの光電流は約2.0×10^{-8} A，光起電力は約200 mV であった。この光電変換の機構は、AlPcClと金属の接触界面での電荷分離による内部電位に基づくと考えられる。

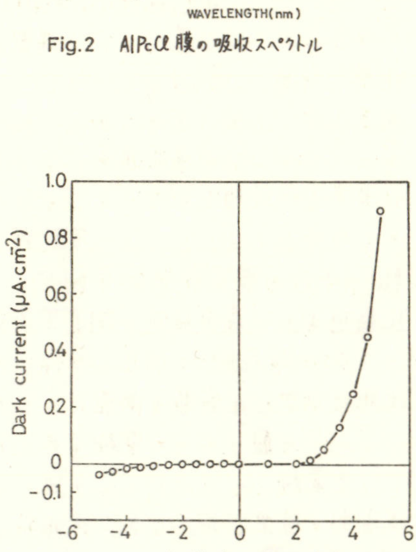


Fig.3　サンドイッチセル Al/AlPcCl/NESA の電流－電圧特性

光電流は膜の導電性に大きく依存する。今後MPcXの中心金属，添加物の効果などを検討し、導電性を高めることが必要である。

1) K.Arishima et al, Appl.Phys.Lett. 40(3), 279 (1982)

C211

フタロシアニン分散膜被覆電極の光電気化学的挙動(第2報)

繊維高分子材料研究所 °南 信次、佐々木 寛治

1)我々はこれまで、フタロシアニン(H_2Pc)色素微粒子をポリマー膜の中に分散させて作製した光電池について、素子製造上の諸条件が、光電変換特性に与える影響を調べてきた[1]。とくに、ポリマーの効果に着目し、ポリフツ化ビニリデン(PVDF)のような、極性の大きいものを用いると、効率が著しく向上することを明らかにした[2)3)]。その結果、赤色微弱光下では、約5%という 有機材料としてはかなり高いエネルギー変換効率を実現することができた。しかし、光強度が強くなるとともに、その効率が著しく減少し、また、長期的な劣化挙動を示すなど、重大な問題が残っている。これらの欠点は、光活性領域(ショットキーバリアー)を形成させる為に用いる、Alとの界面での現象が関与しているように思われる。そこで、Alを電解質溶液に置き換えた、湿式の系におけるH_2Pc分散膜の光電変換挙動を調べた。本講演では、光電極としての一般特性、Redox 剤添加の効果、湿式系におけるポリマーの効果について報告する。

2) H_2Pc粉末、ポリマー、溶媒を良く混合した後、透明導電ガラス(In_2O_3)上に滴下し、スピンナーを回転して、薄膜を形成させた(膜厚は2~3μm, H_2Pc含有率40重量%)。ポリマーとしてはPVDFを用いた。またポリマー効果を比較する為、ポリスチレン(PS)についても検討した。H_2Pcは市販のものを硫酸処理してから用いた。100℃で24時間真空乾燥して溶媒を除去したH_2Pc分散膜を、電解セルの窓部分にOリングを介して取りつけた。光源には150Wハロゲンランプを用い、赤外カットフィルター、干渉フィルターにより単色化した。試料系は In_2O_3/H_2Pc分散膜/電解液のような構成であり、光は、主として電解液を通して照射した(波長はH_2Pcの吸収ピークである617nm, 強度は0.8mW)。測定はPt板を対極、Ag/AgCl極を参照極とする3電極系で、ポテンシオスタットを用い、Na_2SO_4 0.1Mを支持電解質として、常法に従っておこなった。光(暗)電流-電位特性の測定では、ファンクションジエネレーターで電位を走査しながら、光をon-offした。

3) PVDFを用いた場合、H_2Pc分散膜電極は、光カソードとして挙動する。溶液側から光照射した方が、遥かに光電流が大きいことから考えて、溶液との界面近傍が、光活性領域である。図1、図2は、それぞれ、溶液中にO_2バブルした場合及びArバブル下でp-ベンゾキノン(BQ) 10mM+ハイドロキノン(H_2Q) 0.36mMを添加した場合における、光(暗)電流-電位曲線である。図1には、pHの効果も示した。いずれの場合も、光電流の極性は常にカソーデイックであること、BQ/H_2Q共存下では、暗電流がアノード分極下で急激に立ち上がることなどから、H_2Pc分散膜は、比較的良好なp型半導体電極として挙動しているものと思われる。

ArバブルしてO_2を除去すると、光電流がかなり減少することから見て、O_2が電子受容体として機能している。図3は、O_2及びArバブル下での、光電流の光強度依存性を両対数プロットしたものである(電位は0.2V vs Ag/AgCl, pH 2.7)。それぞれ、光強度の0.93乗及

N. MINAMI, K. SASAKI

び0.74乗に比例して、光電流が増加している。乾式系の場合、この光強度領域におけるべき数は0.6以下であり、湿式系の方が、光強度依存性が改善されている。このことは、湿式光電池では、光が強くなっても、乾式系のような著しい効率減少はおこらないことを示唆している。（但し、効率減少のもう1つの要因である、Fill Factor（曲線因子）についての検討が必要である。）このような光強度依存性は、通常、Roseのモデルに基づき、物質が強励起されるとともに、トラップ準位が再結合中心として機能するようになる為と解釈されている。今の場合、湿式と乾式とでべき数が異なることから、関与しているのは、H_2Pcバルクのトラップではなく、界面近傍のトラップと考えられる。

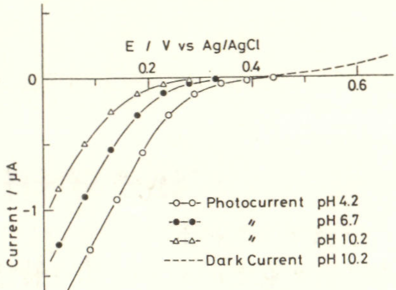


図1. 光(暗)電流−電位特性
O_2バブル.

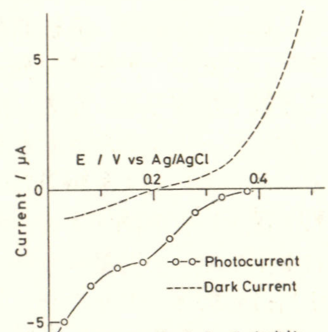
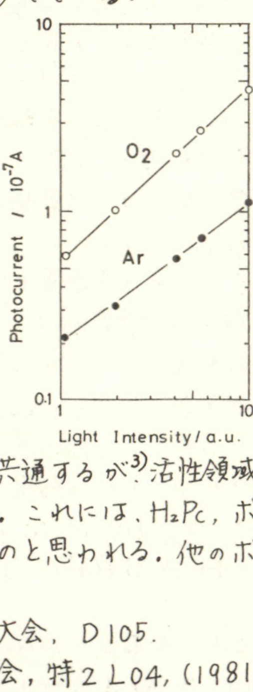


図2. 光(暗)電流−電位特性
BQ 10mM + H_2Q 0.36mM, pH 6.7.

図1に示したように、光電流の立ち上がり電位(Eph)は、pHによってシフトする（酸性領域で約28mV/pH）。このことは、H_2Pc表面で、H^+の関与する解離平衡が成立しており、その為、フラットバンド電位がpHとともにシフトすることを示している。一方、暗電位も、pH減少に伴ない正側へシフトする（約50〜60mV/pH）。その結果、光起電力の大きさは、pH減少とともに減少している。この間の関係を図4に示した。ここでは便宜上、10^{-8}A程度のカソード光電流スパイクが現われる電位を、Ephとした。

ポリマーとしてPSを用いた場合は、定性的に極めて異なった挙動が観測された。この場合は、光照射方向による光電流スペクトルの変化から考えて、溶液との界面よりもむしろ、In_2O_3との界面近傍の方が、光活性領域になっている。但し、光電流の大きさは、PVDFの場合より2桁以上小さい。PSを用いた場合、光応答が極めて小さくなる点は、乾式の系とも共通するが[3]、活性領域が反対側の界面に移ってしまうというのは、湿式独特の挙動である。これには、H_2Pc、ポリマー、Redox剤の3者の間の、複雑な相互作用が関与しているものと思われる。他のポリマーを用いた場合の挙動についても、現在、検討を進めている。



←図3. 光強度依存,
0.2V vs Ag/AgCl, pH 2.7.

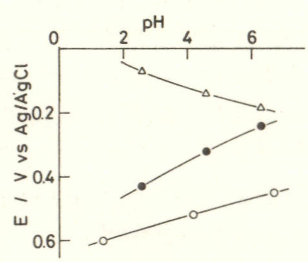


図4. Eph(○), 暗電位(●),
光起電力(△)のpH依存,
O_2バブル.

1) 南、佐々木、電気化学協会 '81秋季大会, D105.

2) 南、佐々木、日本化学会才44秋季年会, 特2 L04, (1981).

3) 南、松田、佐々木、才31回高分子討論会, G2G14, (1982).

C212

酸化インジウム錫／ポルフィリン光電極

広島大学総合科学部

山下和男，松村雄平

1、目的　これまでの研究によって、ポルフィリン固体膜は、電気的にはP型半導体として挙動することが明らかにされ、周知のこととなっている。しかし、金属－ポルフィリン、あるいはポルフィリン－水溶液界面での光電荷分離、電荷移動過程などについての解釈は必ずしも一致していない。例えば演者ら[1]は、Al|ポルフィリン|Ag サンドイッチセルおよび、Al|ポルフィリン|$Fe(CN)_6^{3-/4-}$|Pt 溶液セルにおいて、Al|ポルフィリン界面がブロッキング接触で、その挙動は Al_2O_3 薄膜が介在する Al|Al_2O_3|ポルフィリン MIS Schottky 障壁と等価であり、光励起されたポルフィリンから電子がAlに移動すると推論した。一方、川合ら[2]は、M|ZnTPP|$MV^{2+/+}$ 系で、M=Ptのとき光応答が大きく、M=Alのとき小さいことから、M|ZnTPP界面が光活性ではあるが、ポルフィリンの光電荷分離によって生成した電子は、溶液側へ移動すると報告している。本研究では、この点を明らかにすることを目的とした。

2、方法　光透過性、耐久性のよい酸化インジウム錫（ITO）膜を直流スパッター法で作製し、ポルフィリン電極の基材とした。使用したITOの膜厚は約100 nmで、電気抵抗は数百Ω/cm²、光透過は＞80％であった。ポルフィリン薄膜は、ITO上に、10^{-6} Torr 下で Inficon XTM膜厚計で常時モニターしながら、真空昇華によって作製した。ポルフィリン固体膜の電流－電圧特性の測定は、ITO|ポルフィリン|水溶液‖水溶液|ITO（あるいはPt）セルを構成し、エレクトロメーター（タケダ TR 8651）を用いて行った。

3、結果　図1、曲線aは、ITO|MgTPP|H_2O(A)‖H_2O(B)|ITO セルで、ITO|MgTPP ←$h\nu$ のように、溶液側から光照射したときの光電流アクションスペクトルで、MgTPP 膜の吸収スペクトルCとほぼ一致し、MgTPP の光励起が光電流発生の初期過程であることがわかる。このとき、ITO|MgTPP ポルフィリン電極が光カソード、対極のITO電極がアノードになっている。反対に、ポルフィリン電極のITO側から光照射すると、前と同方向の電流が流れるが、曲線bに見られるように、Soretバンド波長域での著しい減少が見られる。この減少はMgTPPの膜厚に依存し、厚いほど著しい。これらの結果と、光電流に対する加電圧の効果とを併せて考えると、MgTPP|H_2O(A) の界面が光活性で、そこでのSchottky障壁が大きくITO|MgTPP界面でのポテンシャル障壁は存在していても極く小さいと推論できる。H_2O(A)の溶存酸素をN_2通気して除いたところ、光電流の減少がみられた。しかし、ゼロにはならず、その後O_2を通気すると元の光電流値より少し大きい値を示した。一方、H_2O(B)を除酸素しても、殆んど光電流は変化しなかった。このことから、溶存酸素がITO|MgTPPでの光カソード反応の電子アクセプターになっていることが十分うかがえる。しかし、酸素以外のアクセプターの寄与も示唆されており、MgTPP伝導電子のエネルギーレベルからみて、H_3O^+ がアクセプターになっている可能性も十分ある。

H_2TPPについての結果を図2に示す。曲線aおよびbは、ITO|H_2TPP|H_2O(A)‖H_2O(B)|ITO

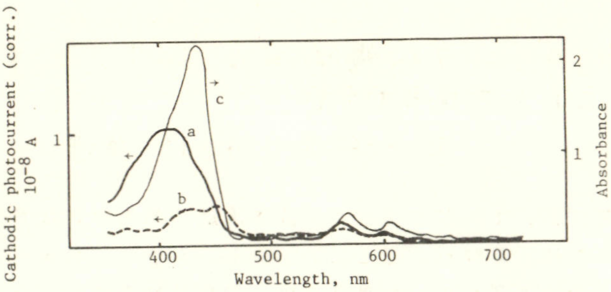


Fig. 1. Optical absorption and photocurrent action spectra. Curve a, ction spectrum of photocurrents for the ITO/MgTPP/ H_2O// H_2O/ITO with illumination on MgTPP; b, with illumination on ITO of the ITO/MgTPP electrode; c, absorption spectrum of the sublimed MgTPP film.

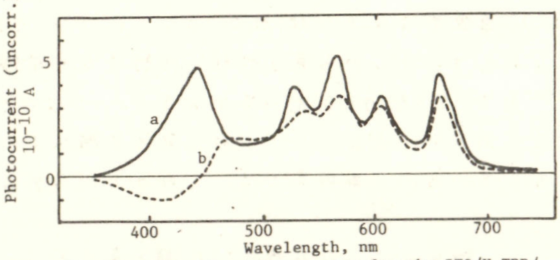


Fig. 2. Photocurrent action spectra for the ITO/H_2TPP/ H_2O// H_2O/ITO cell. Curve a, illumination on H_2TPP; b, illumination on ITO of the ITO/H_2TPP electrode.

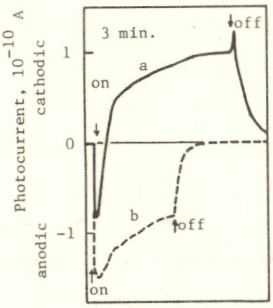


Fig. 3. Photocurrent-time curves for the ITO/H_2TPP/ H_2O(A) // H_2O(B)/ITO cell. Curve a, before deaeration of H_2O(A) with N_2 gas; b, after deaeration. Illumination on the H_2TPP side at 420 nm.

セルで、ITO|H_2TPP電極を、溶液A側から、およびITO側から、波長を20nm/min.の速度で掃引しながら光照射した場合の光電流アクションスペクトルである。MgTPPの場合と異って、著しい差が認められ、Soretバンド波長域では電流の逆転がみられる。　ところが、波長掃引せず、波長を固定して光照射すると、照射直後アノーディックな電流が流れるが時間の経過とともにカソーディックな電流が増大し、やがてカソーディックな定常電流を与える。(図3.a)　窒素通気してH_2O(A)の溶存酸素を除くと曲線bのようになる。　すなわち、H_2TPPの場合、ITO|H_2TPP界面および、H_2TPP|H_2O(A)界面の両方にバンドの曲りが存在し、前者に比べて後者の方がより大きいと推論される。

以上の結果から、ポルフィリン膜(P型半導体)が、金属、半導体あるいは溶液と接触するとき、前者のフェルミレベルが後者のフェルミレベルより低い場合、後者から前者(ポルフィリン)のアクセプターレベルに電子が注入されSchottky障壁(SB)が生じる。ポルフィリン膜の両サイドにSBができるときは、競合した現象が観察されると結論できる。Pt|ZnTPP接合の場合、金属(Pt)のフェルミレベルが、P型半導体(ZnTPP)のそれより低いので、ZnTPPの価電子がPtへ流入し、ポテンシャル障壁ができる。　しかしその場合は、正孔に対してオーミックになると考えるのが一般的で、Pt|ZnTPPが光カソードになるのは、ZnTPP|水溶液界面に生じるSBが寄与していると考えるのが妥当であろう。

1) F.J. Kampas, K. Yamashita and J. Fajer, Nature, 284, 40 (1980); K. Yamashita, N. Kihara, H. Shimidzu and H. Suzuki, Photochem. Photobiol., 35, 1 (1982).
2) T. Kawai, K. Tanimura and T. Sakata, Chem Phys. Lett., 56, 541 (1978).

C213

寒天固定化葉緑体－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　○岡野光俊　飯田武揚　小林秀彦　三田村孝

1. 目的　葉緑体－メチルビオロゲン(MV)系を用いる水の光分解が、塩沢らによって達成された。その際問題になったことは、光電流が時間の経過と共に減少するということであった。[1] そして、光電流の減少は主に葉緑体の系2活性の失活によるものであることが明らかにされている。[2] そこで、この失活を防ぐために寒天による固定化を考案した。寒天固定化葉緑体の特性を調べ、それを用いた光電気化学電池により水の光分解を行なうことが本研究の目的である。

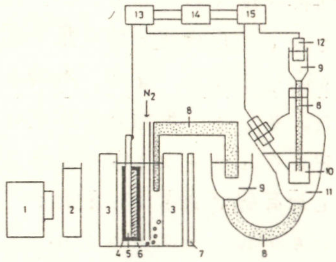


Fig. 1 Schematic diagram of an apparatus for the photoelectrochemical measurement
1;Light source, 2;Water path, 3;Thermostat, 4;Nylon cloth, 5;SnO_2 OTE(67.5cm^2), 6;Immobilize chloroplast gel, 7;Reflector, 8;Salt bridge, 9;Saturated KCl solution, 10;Pt electrode(2cm^2), 11;H_2SO_4 solution, 12;Saturated calomel electrode, 13;Ammeter, 14;Recorder, 15;Potentiometer

2. 方法　ほうれんそうから抽出したClass II 葉緑体を、0.2 mg/ml クロロフィル濃度になるように2 wt% の寒天ゲル中に固定化する。電子運搬体としての2.0 mM メチルビオロゲンを含むリン酸緩衝液をアノード電解液とし、硫酸水溶液をカソード電解液とする。両溶液は十分脱気した後に用いる。150W のタングステンランプにより、葉緑体上での照度が3000 lux となるように照射し、25°C にて光アノード電流の経時変化、電位－電流曲線、カソード電位などを測定した。葉緑体の活性は、系1活性については Epel らの方法、[3] 系2活性については Ochiai らの方法[4] により行なった。寒天固定化葉緑体を細かく切り、活性検定溶液中に入れて測定した。

3. 結果と考察　まず、この光電池の特性を電位－電流曲線から検討した。これを図2に示す。光照射をしない時は、アノード電流が観察されないのに対し、光照射下では、約 -0.35 V vs NHE よりも貴な電位の領域において、大きなアノード電流が観察された。また、メチルビオロゲンを除いた系においては、アノード電流が観測されないこと、390 nm 以下の波長の紫外線を除くL-39カラーフィルターを用いても、電位－電流曲線にほとんど変化がないことが確かめられた。これらとは別に、葉緑体を含まない系を用いての実験では、やはり光アノード電流は得られなかった。以上より、光アノード電流は葉緑体とメチルビオロゲンの共存下においてはじめて観測され、それはアノードに用いた SnO_2 OTE によるものではなく、葉緑体－メチルビオロゲン系によるものであるといえる。次に、寒天固定化葉緑体の保存安定性を活性検定法により検討した結果を図3に示す。単離したままの葉緑体（サスペンジョン）と寒天固定化葉緑体の両方について、初期活性を100%

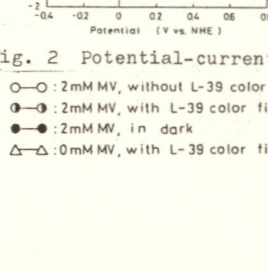


Fig. 2 Potential-current curves
○—○ : 2mM MV, without L-39 color filter
◐—◐ : 2mM MV, with L-39 color filter
●—● : 2mM MV, in dark
△—△ : 0mM MV, with L-39 color filter

M. Okano, T. Iida, H. Kobayashi and T. Mitamura

とした時の相対活性を保存時間に対して示してある。図から明らかなように、系1及び系2活性共に寒天固定化葉緑体の方が安定であることがわかる。また、別の実験において、電池系を組んだ時の能力の保存安定性に関しても同様な結果が得られている。

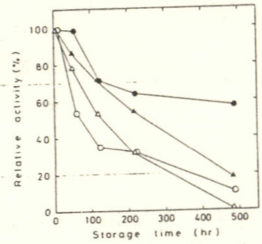


Fig. 3 Changes in the photosystem activities of the chloplast suspension and of the immobilized chloroplast gel during the storage

○——○ :PS-I activity (suspension)
●——● :PS-I activity (gel)
△——△ :PS-II activity (suspension)
▲——▲ :PS-II activity (gel)

このような特性を持つ寒天固定化葉緑体により水の光分解を行なうべく、まず、条件を最適化して電流の増加を試みた。そして、葉緑体を固定化する温度は40℃とし、ゲル中にグルコース及びグルコースオキシダーゼを添加することが有効であることがわかった。また、アノード電解液中にもグルコース及びグルコースオキシダーゼ、エタノールを添加すると大きな光電流の増加がみられた。最適条件下でカソード白金上での水素発生の実験を行なった。カソード電解液にpH 0の硫酸水溶液を用いた場合、白金カソードの自然電極電位は約400 mV vs NHEであったが、光照射開始と同時に電位が卑な方向へと移行しはじめ、約20分後には -5 mVでほぼ一定となった。30分を過ぎる頃からカソード上に気泡がみられ、以後、定常的な気泡の発生あるいは成長がみられた。一定となったカソード電位と硫酸水溶液との関係を図4に示す。図中の実線はNernstの式より計算される-59 mVの傾きを持つ水素発生反応を示す直線である。本実験の結果では、その傾きがこの直線に等しく、約10 mV前後卑な電位に現われており、カソード上における反応が水素発生反応であることを示している。以上により、寒天固定化葉緑体を用いた系による水の光分解が達成された。

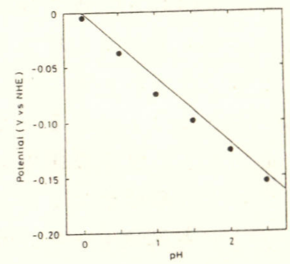


Fig. 4 The relationship between the potential on the platinum cathode and pH of the catholyte at various H_2SO_4 concentrations. The solid line represents the theoretical relation between pH and potential caluculated by the Nernst equation.

最後に、固定化しない葉緑体との比較を行なう。寒天固定化葉緑体の活性測定をすると、みかけの活性はもとのものより大きく低下している。これは溶液と接触している面積が減少し、寒天ゲル内部深くにある葉緑体の能力が十分利用されていないことが主な理由となっている。フィルム状に固定化し電極上に装着した時には、サスペンジョンを用いた電池とほぼ同等の電流密度が得られるので、寒天ゲル表面に存在する葉緑体の活性は十分にあると思われる。また、サスペンジョンの系では葉緑体が失活したときに電解液との分離が困難なのに対し、固定化した場合には容易であるという利点もある。さらには、詳しい検討はしていないが、固定化の系の方が少ない葉緑体で電池を構成できるため、単位葉緑体あたり得られる電流はサスペンジョンの場合の数倍になっている。光照射下における安定性については向上がみられなかったものの、上記のように数々の利点が得られたことは大きな意味があると思う.

1)塩沢,小林,栗原,飯田,三田村,日化誌,1057(1981)
2)T.Iida,H.Shiozawa,H.Kobayashi,T.Mitamura,Agri.Biol.Chem.,46,275(1982)
3)B.L.Epel,J.Neumann,Biochem.Biophys.Acta.,325,520(1973)
4)H.Shibata,H.Ochiai,Agri.Biol.Chem.,37,471(1973)

C 214

光合成光化学系1粒子ーメチルビオロゲン系光電池による水素生産

埼玉大工・理　○飯田武揚　岡野光俊　藤井誠　小林秀彦
三田村孝　鈴木浩一

1. 目的　高等植物あるいは藻類の葉緑体を利用して水の光分解を行ない，水素を生産する研究は太陽光エネルギーの変換という立場から注目されている。葉緑体を用いた光エネルギー変換系の最初の問題点は葉緑体の光化学的安定性がどのくらい長期にわたって保持されるかという点である。もし系が数10時間以内に不安定化してしまえば実用化の際に大きな障害になってしまう。そこで我々は光合成の光化学系1と系2のどちらが先に不安定化するか研究した結果，系2は10時間位で失活してしまうが，系1活性は比較的安定であることを見い出した[1]。そこで系1活性のみを利用する光電池系を構成できないかという考えの基に洋種ヤマゴボウ(Phytolacca americana)より系1粒子を単離して，系1粒子ーメチルビオロゲン系光電池を構成し，その光電気化学的特性を研究した。

2. 方法　洋種ヤマゴボウの葉緑体は葉をミキサーで破砕するだけで系2粒子と系1粒子が分離する特殊な性質を持っているので[2]，洋種ヤマゴボウの若葉より系1粒子を単離した。200gの洋種ヤマゴボウの若葉を100 mlの0.02 Mのリン酸緩衝液pH 7.0中でミキサーにかけ，1000xgにて15分間遠心分離して組織細片を取除いた。20,000xgにて1時間遠心分離して，上澄液をとり，それをさらに77,000xgで45分間遠心分離して得られた沈殿物を上記のリン酸緩衝液に懸濁した後，ショ糖の密度勾配(19.0-45.0%)にて107,000xgで1時間超遠心分離を行なった後，26%ショ糖密度の層から系1粒子を単離した。この系1粒子のChl_a/Chl_b比は6.2であり，Hill反応活性は全く認められなかった。

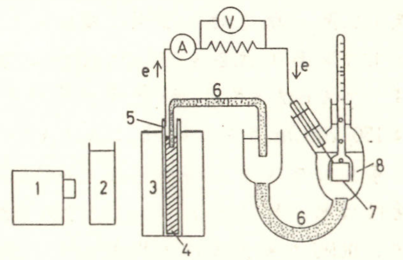


Fig.1 Schematic diagram of a photoelectrochemical cell
1.light source, 2.water path, 3.thermostat, 4.anolyte, 5.SnO_2OTE as the anode, 6.salt bridge, 7.Pt electrode, 8.0.5 M H_2SO_4.

図1に光電気化学電池の構成を示す。アノード室はSnO_2OTE (5x6cm)のサンドイッチセルを用い，カソード室は分離しカソードには平滑白金板を用いた。アノード電解液(6.4ml)は系1粒子(0.6 mg/ml Chl)，2.5 mMメチルビオロゲン，160 mMアスコルビン酸，1 mM DPIP，42 mMグルコース，1.25 unit/mlグルコースオキシダーゼ，1 mM NH_4ClとNa,K-Phosphate，pH 7.8を含む。カソード電解液はあらかじめ脱気した0.5 M H_2SO_4水溶液を用いた。アノード側より150 Wのタングステンランプで照度3000 luxの白色光をあてた。すべての測定は20°Cで行なった。

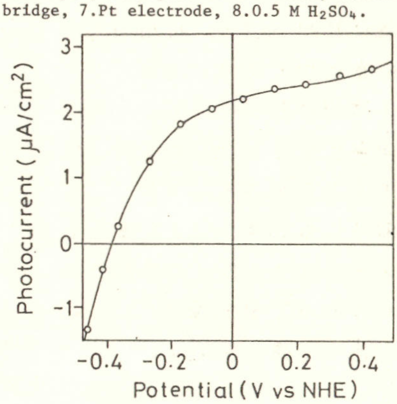


Fig.2 The photocurrent of the photoelectrochemical cell plotted against the potential on the SnO_2OTE anode.

Takeaki IIDA, Mitsutoshi OKANO, Makoto FUJII, Hidehiko KOBAYASHI, Takashi MITAMURA and Koichi SUZUKI

3. 結果と考察　図2にSnO_2OTEの電位に対して光電池の光電流をプロットした。この電流ー電位曲線より系1粒子ーメチルビオロゲン系の光アノード電流の立ち上り電位は-380 mV vs NHEにあるので，カソード電解液に酸性水溶液を用いれば外部より電圧をかけないで水素の発生が可能であることを示している。アノード光電流はアスコルビン酸ーDPIP系を電子供与体とする系1粒子が光によって生成した還元型メチルビオロゲン($MV^{\dot{+}}$)がSnO_2OTE上で酸化されることによって観測される。さらにSnO_2OTEにアノーディックに移行した電子は外部回路を通ってカソード側にゆき，そこでH^+を還元して水素を発生させる。

$$2H_2A + 4MV^{2+} \xrightarrow[\text{light}]{\text{PS I particles}} 4MV^{\dot{+}} + 2A + 4H^+ \quad (H_2A : \text{ascorbate})$$

$$4MV^{\dot{+}} \longrightarrow 4MV^{2+} + 4e \quad (\text{on the } SnO_2OTE)$$

$$4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2\uparrow \quad (\text{on the Pt cathode})$$

図3に光電池の光アノード電流の対数を光照射時間の関数として示した。水をドナーとするほうれんそうClassII葉緑体の光アノード電流は10時間の光照射で5%程度に減少している。光アノード電流の減少は葉緑体の系2活性の失活による光合成電子伝達系の機能が停止したことによる。そこでほうれんそうClassII葉緑体の系2活性をDCMUで阻害して，系1活性だけを利用する光電池系を使うと系の安定性が5倍に増加した。さらに洋種ヤマゴボウの系1粒子を用いた系では24時間の光照射に対しても64%の光アノード電流が保持され，光電池の寿命は150-200 hrまでに延長された。

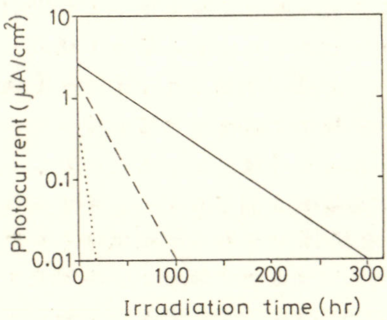


Fig.3 Time courses of the anodic photocurrent of the photoelectrochemical cell. The Phytolacca americana photosystem I particles (———), the spinach Class II chloroplasts with the photosystem II inhibited by DCMU (-----), the spinach Class II chloroplasts (......).

表1に示すようにほうれんそうClassII葉緑体の系1活性は水をドナーとするとき280 μmol/mg Chl/hrであるが，DCMUで系2活性を阻害して，アスコルビン酸ーDPIP系をドナーとするほうれんそう葉緑体の系1活性は1.6倍に増加する。洋種ヤマゴボウの系1粒子の系1活性は1290 μmol/mg Chl/hrとなり4.6倍に向上する。このことは系1活性のみを利用するためにO_2が発生せず，$MV^{\dot{+}}$が安定に存在できるためばかりでなく，系1粒子は系1単位粒子を多く含むストロマラメラから単離されているため[3]，系1活性がこのように高いと考えられる。

Table 1 Comparison of the photosystem I activity of the Phytolacca americana photosystem I particles and spinach Class II chloroplasts used, the initial rate of hydrogen evolution and hours of functioning of the photoelectrochemical cell.

Chloroplasts	Photosystem I activity (μmol/mg chl/hr)	Initial rate of hydrogen evolution (μmol/mg chl/hr)	hour of functioning (hr)
Spinach Class II chloroplasts	280	0.32	10
Spinach Class II chloroplasts + DCMU	450	0.71	50
Phytolacca americana photosystem I particles	1290	2.31	170

REFERENCES
1) T.Iida, H.Shiozawa, H.Kobayashi, T.Mitamura, Agric. Biol. Chem., 46, 275 (1982).
2) K.Suzuki, Photosynthetic Organelles, Special Issue of Plant and Cell Physiol. 415 (1977).
3) P.V.Sane, D.G.Goodchild, R.B.Park, Biochim. Biophys. Acta, 216, 162 (1970).

チラコイド膜における水－光分解能の再構成と必須タンパク質

広島大学・総合科学部・　福高永太郎，今岡晶子，○豊島喜則

目的　光合成における酸素発生系の研究は，速度論的データの解析が中心であり，分子機構のみならず，機能タンパクの同定もなされていない。これは酸素発生系の再構成法が見いだされていないことによる。本研究ではチラコイド膜系の水－光分解能の再構成法の確立を第1の目的とし，水分解能の回復に必須なタンパク質の同定を第2の目的とした。

方法　(1)試料の調製　新鮮なホーレン草からclass 2葉緑体を調製した。これを低張な溶液中で超音波処理し，遠心分画により水分解能を保持した分画（UP-10）を採取し試料とした。　(2) UP-10の可溶化とタンパクの精製　UP-10を50mMコール酸で可溶化し，遠心後の上清を膜系から分離した。この上清をSephadex G-25カラムによりコール酸を除去した後，DEAE-Sephacelカラムにより，NaCl濃度勾配下（0～0.4M）で分画した。　(3)再構成　(2)の遠心沈殿を20mMコール酸溶液中に分散し，これに上清，DEAE-Sephacelカラムの各分画を加え，さらにグリセリン（最終25%）を加え1時間氷中で放置した後，Sephadex G-25カラムによりコール酸を除去した。緑色の単一バンドとして流出した分画を集め再構成UP-10（RUP-10）とした。　(4) PSIIの光電子移動能およびO_2発生能の測定　PSIIの光励起による電子移動は680 nm光照射下で，diphenylcarvazide（DPC）によるdichlorophenolindophenol（DCIP）の還元過程の測定から追跡した。O_2発生能はDCIP存在下で，680 nm光照射に伴う溶存酸素濃度の時間変化を酸素電極を用いて測定し，その初期値から求めた。なお両測定とも20.0 ± 0.05℃で行なった。

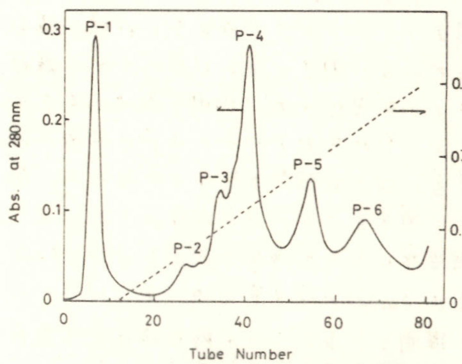


図1（上）

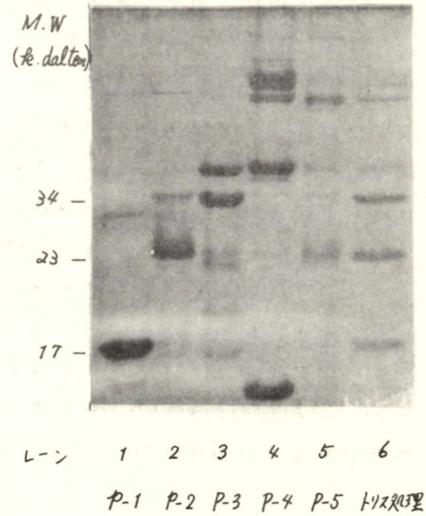


図2（右）

結果と考察　図1は50mMコール酸溶液に可溶化されたタンパクのDEAE-Sephacelカラム溶出曲線を示しており，図2は各ピーク分画のSDS電気泳動パターンである。P-1は分子量17,000のタンパクが大部分で，他の成分は痕跡程度である。またP-1はカラムの排除体積に溶出し，DEAE-Sephacelには吸着されない（pH：8.0 NaCl：0 M）。他のピーク分画には，2種類以上のタンパクが含まれていた。レーン6はUP-10から0.8Mトリス処理により溶出されたタンパクを示

E. Fukutaka, A. Imaoka, and Y. Toyoshima

す。表1にUP-10およびRUP-10の光電子移動およびO_2発生の活性の1例を示した。光電子移動活性は，RUP-10ではUP-10に比べ幾分減少はするが保持されており，その大きさは，再構成時にコール酸処理により可溶化されたタンパク質が存在するかしないかには依存しない。一方，O_2発生能は再構成時にP-1に含まれる17,000 daltonのタンパクが存在する時にのみ観測され，他のピーク分画単独では，活性の回復は認められなかった。また再構成時にglycerolを加えなかった場合には，P-1分画あるいは可溶化された粗タンパクを加えてもO_2発生能の回復は全く認められなかった。図3にはO_2発生能の17,000タンパク添加量依存性を示した。0.5 mg protein / mg chlorophyll程度で一定値に達する。既に述べたごとくP-4分画単独では，O_2発生能の回復は認められないが，17,000タンパク存在下で，P-4分画を添加すると，回復率は増大する。この回復率の増大はP-4分画に限られ，他の分画では認められない。P-2分画を添加した場合は，逆に17,000タンパクによる活性回復が抑制された。トリス処理はO_2発生を特異的に阻害すること，またトリス処理により，チラコイド膜の内側から溶出されるのは，分子量34,000および23,000のタンパク（図2　レーン6）であることが既に報告されている。両タンパクとも，コール酸処理により可溶化され，DEAE-Sephacelカラムでは，それぞれP-4およびP-3分画に溶出する。以上の結果を総合してみると，O_2発生に関与するタンパク成分のうち，コール酸処理により可溶化されるものは17,000および34,000の分子量を持つタンパクであると推測できる。コール酸処理により失われた活性の回復に前者は単独に有効であるが，後者は前者との共存下で始めて有効となることから，コール酸処理では，17,000成分はほぼ完全に可溶化されるが，34,000成分は一部は膜系に残存することが示唆された。PSⅡの持つ光電子移動活性は，コール酸処理によって可溶化された如何なるタンパクにも関係なく再構成されることから，17,000および34,000の両タンパクは，O_2発生に直接関与している成分かもしくはPSⅡの還元側の電子伝達に関与している成分であることが分った。

Sample		Electron transfer from DPC to DCIP (µeq. / mg chlorophyll·hour)	Rate of oxygen evolution (µeq. / mg chlorophyll·hour)
UP-10		18.5	15.0
RUP-10 prepared without glycerol	with the purifed protein	—	0
RUP-10 prepared with glycerol	with the purifed protein	8.9	8.6
	with the supernatant after cholate extraction of UP-10	—	6.0
	without the protein	8.3	2.2

All reaction mixtures contained 0.2 M sucrose, 3 mM $MgCl_2$, 20 mM tricine(pH 8.0). The mixture for the DPC to DCIP electron transfer contained 0.25 mM DPC, 0.05 mM DCIP, and 0.025 mg/ml chlorophyll. The mixture for oxygen evolution contained 1 mM DCIP and 0.048 mg/ml chlorophyll.

表1　17,000 daltonタンパクとglycerolの光電子伝達およびO_2発生能再構成に対する効果

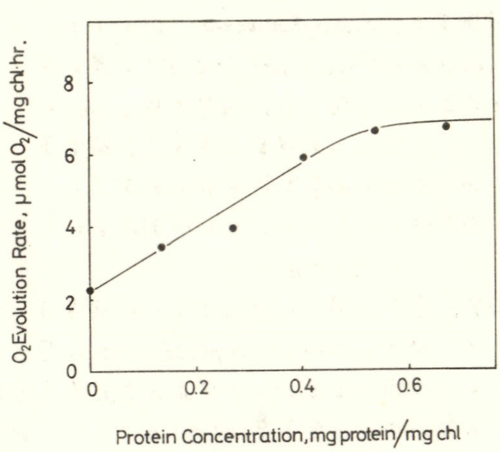


図3　O_2発生能回復の17,000 daltonタンパク濃度依存性

修 飾 電 極

B101～B118

B 会 場

B 101　　高分子被覆膜電極に関する電極反応の速度論的パラメータのノーマルパルスポーラログラフ法による測定

東工大総理工　○佐藤馨一，山口秀一郎，松田博明
東農工大工　金子理人，小山昇

(1) 先の学会ですでに、高分子被覆膜電極反応測定の問題点を指摘した。[1] 高分子被覆膜電極に関して、電極／膜界面における電子移動に関する体系的、定量的知見は現在のところ得られていない。本研究では比較的速い電極反応の測定に用いられるノーマルパルス法を使用し、電極／膜界面における電子移動反応の挙動を調べ、速度論的パラメータの決定を行なう。

(2) ポリ（4-ビニルピリジン）（PVP）のメタノール溶液の既知量数 μl を basal plane pyrolytic graphite（BPG）（電極面積＝0.17 cm^2）円板電極表面上に塗布乾燥し、PVP被覆膜電極を調製した。この被覆膜への金属錯体の挿入固定は静電的結合法によった。[2] 測定は次の2つの方法に従って行なわれる。(i) まず金属錯体を含む溶液にPVP被覆膜電極を浸し、錯体を挿入する。金属錯体が膜中に安定に保持される時は（錯体の種類、挿入濃度、支持塩等に依存），この電極を支持塩のみを含む溶液に移し、電気化学的測定を行なう。(ii) (i) の方法で被覆膜中に挿入された金属錯体が膜中に安定に保持されない時は（錯体挿入濃度を低くした場合や特定の支持塩中で現われる。）、低濃度の金属錯体を含む溶液中にPVP被覆膜電極を浸して測定を行なう。測定は25℃で行ない、印加電位の値は飽和塩化ナトリウムカロメル電極（SSCE）を参照電極として測定する。支持電解質として、0.2Mに調製した CF_3COONa、$NaClO_4$ および $(C_2H_5)_4NClO_4$ が用いられる。当研究室で試作したポテンショスタット及びノーマルパルスポーラログラフ装置が用いられる。

(3) 膜中に保持された金属錯体種間の電子移動反応は、電解時間の経過とともに膜内半無限拡散から有限拡散へと移行し、（図1）（1→2→3……）Fickの第2法則に基づいてその定量的取り扱いが可能であることをすでに報告した。[3] これらの結果によれば本測定で主として用いられているPVP被覆膜厚において、100 ms以内の電解時間では膜中での電子移動反応は半無限拡散としての取り扱いが可能である。本研究で用いられるノーマルパルスポーラログラフ法のサンプリングタイムは2 ms～16 msであるので、電極反応の取り扱いは半無限拡散の条件下で取り扱うことができると考えられ、このことは図2に示したノーマルパルスポーラログラムによって支持される。このポーラログラムは、溶存化学種に関して得られるような典型的なS字曲線を示す。したがって溶存化学種の電極反応の取り扱いと同様の波形解析[4]が可能であり、膜中における電子移動の見かけの拡散係数 D_{app}、標準電極反応速度定数 k_s^o、移動係数 α 等の速度論的パラメータを求めることができる。

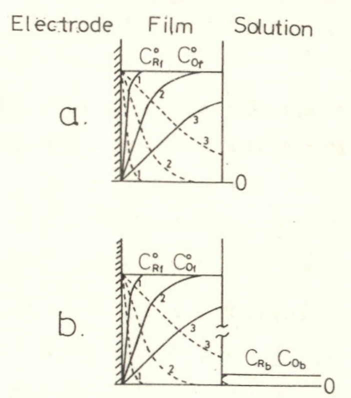


Fig 1. Concentration profile of redox couple within polymer film. a: In solution containing only supporting electrolyte. b: In solution containing low concentration of redox species.

K. SATO, S. YAMAGUCHI, H. MATSUDA, M. KANEKO, N. OYAMA

ノーマルパルスボルタモグラムの限界電流値からD_{app}を求めた。図3はこの測定から求めたΓ_M/Γ_{PVP}の値に対するD_{app}の値を示している。これは以前報告した[3]クロノアンペロメトリー法、クロノクーロメトリー法およびクロノポテンショメトリー法で測定した挙動とよく一致する。ただしΓ_Mは膜中に挿入した金属錯体の単位面積当りの濃度(mol cm^{-2})Γ_{PVP}はPVPのビニルピリジン単位の電極単位面積当りの被覆濃度(mol cm^{-2})であり、図3は$\Gamma_{PVP}=4.6\times10^{-7}$ mol cm^{-2}の一定値について示した。Γ_M/Γ_{PVP}が約15%以下の場合、すなわち高分子膜中の金属錯体の濃度を減少させた時、D_{app}が増加する。このことは高分子電解質膜内の荷電置換基と錯体種との間の"静電的cross-linking"の程度が弱くなり、金属錯体が膜中で移動しやすくなり、これがD_{app}の値を増大させると考えられる。Γ_M/Γ_{PVP}が約15%以上の時、錯体の濃度を上昇させても$D_{app}=2.6\times10^{-9}$ cm^2 s^{-1}でほぼ一定値となる。このことは高分子電解質膜内の"静電的cross-linking"が強く、膜中でのカウンターイオンの移動が律速と推定されている。[3] 一方、溶存$Mo(CN)_8^{4-}$錯体の物理的移動による拡散係数は7.5×10^{-6} cm^2 s^{-1}である。

$Fe(CN)_6^{3-}$に関して支持塩をCF_3COONa、$NaClO_4$、$(C_2H_5)_4NClO_4$と変えると図3の左上の■□○で表わされる値となり、支持塩の種類の影響を受けることが判る。影響の主因子については、現在検討中である。

次にポーラログラムの波形解析から被覆膜中$Mo(CN)_8^{4-/3-}$錯体のk_0の値を求め、その結果を図4に示した。Γ_M/Γ_{PVP}の値が約3%以上では、$k_0=1.7\times10^{-4}$ cm s^{-1}の値はほぼ一定となる。一方、BPG電極による同一溶存錯体のk_0は本測定法では値を求めることができず、10^{-1} cm·s^{-1}以上と推定される。同一溶存種について$k_0=0.5$ cm·s^{-1}という報告があり[5]、測定条件電極の種類は異なるものの、参考となる。一般に、溶存化学種k_0は、電気二重層構造の影響を受けることは良く知られているので、本研究で測定された膜中化学種の電極反応速度定数k_0に対しても同様の検討を行なうことは興味深い。まだデータは少ないがいくつかの支持塩の種類によるk_0の影響を図5に示した。

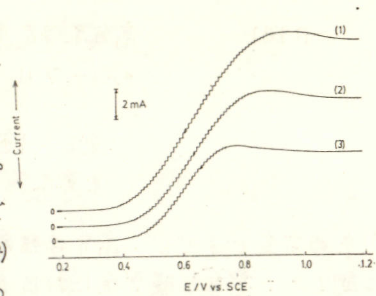


Fig. 2 Normal pulse polarograms of $Mo(CN)_8^{4-}$ complex incorporated in protonated PVP film on BPG electrode. Supporting electrolyte: 0.2 M CF_3COONa (pH = 1.5). Sampling time θ: (1) 4 ms, (2) 6 ms, (3) 10 ms, $\Gamma_{Mo} = 9.1\times10^{-8}$ mol cm^{-2} $\Gamma_{PVP} = 4.6\times10^{-7}$ mol cm^{-2} (py).

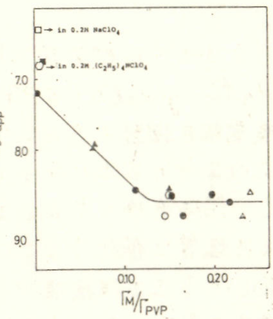


Fig 3. Logarithmic plot of D_{app} vs. the cocentration of incorporated redox species and of the molar ratio of incorporated redox species, Γ_M, to protonated PVP groups, Γ_{PVP}. Supporting electrolyte: 0.2M CF_3COONa (pH=1.5). Incorporated redox species: (●) $Mo(CN)_8^{4-}$; (○) $Mo(CN)_8^{3-}$; (▲) $W(CN)_8^{4-}$; (△) $W(CN)_8^{3-}$; (■) $Fe(CN)_6^{3-}$; (□) $Fe(CN)_6^{3-}$; (○) $Fe(CN)_6^{3-}$.

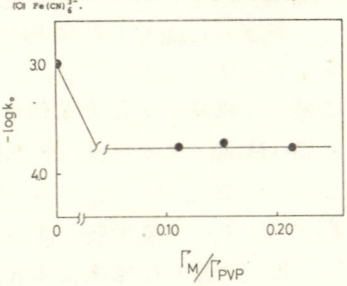


Fig 4. Logarithmic plot of the standard rate constant k_0 vs. Γ_M/Γ_{PVP}. Incorporated redox species: (●) $Mo(CN)_8^{4-}$. Supporting electrolyte: 0.2M CF_3COONa (pH=1.5)

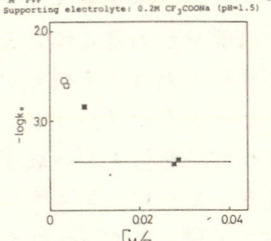


Fig 5. Logarithmic plot of k_0 vs. Γ_M/Γ_{PVP}. Incorporated redox species: $Fe(CN)_6^{3-}$. Supporting electrolyte: (■) 0.2M CF_3COONa (pH=1.5); (□) 0.2M $NaClO_4$ (pH=1.5); (○) 0.2M $(C_2H_5)_4NClO_4$ (pH=1.5).

(1) 小山昇, 電化第49回大会 仙台 286 (1982).
(2) N. Oyama and F. C. Anson, J. Electrochem. Soc., 127 247 (1980).
(3) N. Oyama et. al., J. Electroanal. Chem. in press (1982).
(4) H. Matsuda, Bull. Chem. Jpn., 53 3439 (1980).
(5) T. Saji, Y. Masuyama and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 86 219 (1978).

B 102

ビオロゲンポリマー被覆膜電極の電極触媒反応

東農工大工　　小山　昇　太田直樹
東工大総合理工　　大貫由紀夫　松田博明

1．緒言　化学修飾電極は、電極表面を改質することにより多様な機能性を与えられる。電極表面を機能性化合物の単分子層で覆った場合と比べ、高分子化合物マトリックスなどの多分子層の膜で覆った場合、有効活性中心が高密度で固定されるために、触媒反応系などへの有効性は著るしく高められる。酸素還元反応に対する触媒作用については、ポルフォリンやフタロシアニン金属錯体修飾電極を用いた例が知られており、対流ボルタンメトリーによりその機構が評価されている[1,2]。本研究では酸素還元反応に触媒作用のある[3]、金属を含まない高分子化合物であるビオローゲンポリマーを被覆したカーボン電極を作製しこの電極上での酸素の電極還元反応機構を明らかにすると共に、ビオローゲンと酸素との間に起こる電子移動過程の速度定数を算出した。また、ビオローゲンの酸素還元反応に対する触媒作用を金属錯イオンの還元反応に対する触媒作用と比較し、膜中に固定されているビオローゲンが、実際にどれだけの割合で有効活性点として触媒活性を発現するのかという点について評価した。

2．実験　面積0.17 cm^2 のBasal Plane Pyrolytic Graphite（ＢＰＧ）カーボン電極表面を、ポリ（キシリルビオローゲン）（ＰＸＶ）とポリスチレンスルホン酸（ＰＳＳ）との高分子錯体で被覆し、ＰＸＶ－ＰＳＳ被覆電極を作製した。被覆は次のようにして行なった。水とエタノールの1：1混合液を溶媒とした、1.2 m unit mol/l ＰＸＶ溶液と2.4 m unit mol/l ＰＳＳ溶液とを、マイクロシリンジで等量電極表面に滴下混合して錯体を形成させ、次いで溶媒を風乾除去して被覆膜電極を作製した。ＰＸＶ－Nafion被覆電極の作製は5.6 mg/ml Nafion溶液（ジメチルスルホキシド：エタノール＝1：1に溶解）を使用し、同様の方法で行なった。サイクリック・ボルタンメトリー及び対流ボルタンメトリーによる測定には、カーボン作用電極、白金巻線対極及び飽和塩化ナトリウム参照電極を使用した。支持電解質溶液には、ＰＸＶ－ＰＳＳ被覆電極の時$NaClO_4$（0.2Ｍ）を用い、ＰＸＶ－Nafion被覆の場合にはCF_3COONa（0.2M)を用いた。電流－電位曲線の測定は、主として窒素気流下で行ない、酸素還元反応の測定は空気飽和下、或いは酸素飽和下で行なった。

3．結果及び考察　ＰＸＶ－ＰＳＳの酸化還元電位は、－0.50Ｖ（第一波）と－0.90Ｖ（第二波）（対飽和カロメル電極）にあり、各々、反応$MV^{2+} + e^- \rightleftharpoons MV^+$、$MV^+ + e^- \rightleftharpoons MV^0$（ＭＶはＰＸＶのビオローゲン単位を示す）に対応する。被覆膜は、第一波の電位領域では電極に安定に固定されているので、ビオローゲンの酸素還元反応に対する触媒作用はこの電位領域で調べられた。この対流ボルタモグラムを未修飾電極のそれと比較して図－1に示した。回転数が400 rpmの時、半波電位は－0.40Ｖ（対飽和カロメル電極）であり、未修飾電極に比べて最大370 mＶ正側にシフトした。回転数

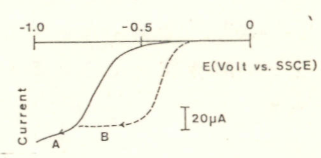


Figure 1.
Current-potential curves for the reduction of O_2 at the viologen coated electrodes in air saturated solution of 0.2 M $NaClO_4$ (A and B) adjusted to pH = 6.5 with phosphate buffer: (A) bare; (B) PXV-PSS.
Scan rate = 2 mV s^{-1}. Rotation speed of electrodes = 900 r.p.m.

N.OYAMA, N.OHTA, Y.OHNUKI, H.MATSUDA

の増加に従い半波電位は負側に移動するが、ビオローゲンの酸化還元電位−0.485V（対飽和カロメル電極）を超えることはない。この挙動は被覆膜中の数%のビオローゲンが還元されただけで、被覆膜中の酸素を触媒還元できることを示している。限界電流値（i_{lim}）の回転数（ω）依存性は、PXV−PSS被覆電極では未修飾電極やNafion被覆電極の場合と一致し、逆数プロット（$i_{lim}^{-1}-\omega^{-\frac{1}{2}}$ プロット）が原点を通る直線関係を示した（図−2）。これは、酸素が被覆膜中を容易に透過できること、或いはMV^{+}とO_2との電子移動反応速度が十分速いことを示している。直線の傾きから得られた酸素の溶液中での拡散係数は $1.90\times10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$ であった。PXV−Nafion被覆電極では逆数プロットに切片がみられた。Koutecky−Levich 式[4]に従い切片の値からビオローゲンと酸素との反応速度定数を求めることができ、その値は $1.0\times10^{8}\ cm^3\ mol^{-1} s^{-1}$ であった。この速度定数（k_f）と有効活性点の濃度（Γ_{PXV}, mol cm^{-2}）との積（$k_f\Gamma_{PXV}$）は被覆膜中のビオローゲン濃度（Γ_{PXV}）に対して直線関係を満足する（図−3）。これは膜中の触媒活性点全てが酸素の還元反応に関与することを示している。これに対し$Fe(EDTA)^{-1}$イオンの還元反応では、イオンが膜を透過できず反応が膜／溶液界面で起こるために、ビオローゲンの有効活性点濃度が減少し、$k_f\Gamma_{PXV}-\Gamma_{PXV}$ プロットは直線関係を満足しない。

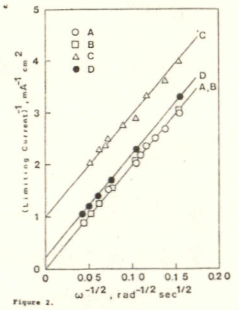


Figure 2.

Plot of (limiting current)$^{-1}$ vs. (rotation rate)$^{-1/2}$ for the reduction of O_2 at a rotating disk electrode coated with viologen in air saturated solution of 0.2 M CF_3COONa (○, △ and ●) or 0.2 M $NaClO_4$ (□) adjusted to pH = 6.0 with 50 mM phosphate buffer. (○): Nafion (Γ_{Nafion} = 7.06×10^{-5} g cm^{-2}); (□): PXV-PSS; (△): PXV-Nafion; (●): MV-Nafion. Other conditions are the same as in Tables 1 and 2.

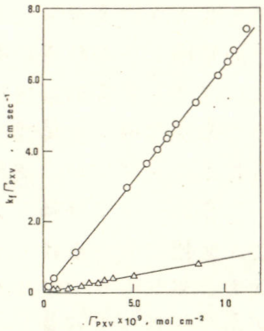


Figure 3. $k_f\Gamma_{PXV}$ vs. Γ_{PXV} for the reduction of O_2 at PXV coated BPG electrodes in air saturated solution of 0.2M $NaClO_4$ (○) or 0.2M CF_3COONa (△) adjusted to pH=6.0 : (○) PXV-PSS; (△) PXV-Nafion.

膜中の触媒活性点間の電子移動反応の速度が他の過程の速度より大きく活性点の濃度分布が一様で一定となり、酸素の膜中での拡散が速くその濃度分布が一様である場合、電流−電位曲線の対数プロットは直線関係を満足し半波電位は次式で表わされる。

$$(E_{1/2})_{rev} = E^{\circ}_{cat} + (RT/nF)\ ln(1 + i_k/i_d) \quad \text{——} \quad (1)$$

ここでi_kは反応律速項であり、$i_k = nFk_f\Gamma_{PXV}C^b$ で表わされ、i_dは拡散律速項を表わし、$i_d = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}C^b$ である。ビオローゲンポリマー被覆電極上での酸素還元反応ではビオローゲンと酸素との電子移動反応が速く、(1)式に於て $i_k > i_d$ となり、反応はE°_{cat}より正側の電位で起こり、$[(E_{1/2})_{rev}-E^{\circ}_{cat}]$の大きさから(1)式に基づいて速度定数$k_f$の値が算出できる。この値はPXV−Nafion被覆電極では $9.4\times10^{7}\ cm^3 mol^{-1} s^{-1}$であり、逆数プロットの切片から得られた値とよい一致を示した。PXV−PSS被覆電極では6.4×10^{8} $cm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ であった。以上の結果からビオローゲン被覆電極上での酸素還元反応の濃度プロフィールは図−4のように示される。

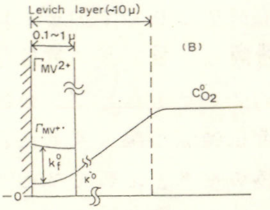


Figure 4. Schematic concentration-distance profiles of O_2 reduction at rotating disk electrode coated with poly(viologen).

(1) (a) J.P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval and F.C. Anson., J. Electroanal. Chem., 101. 117 (1979). (b) J. Amer. Chem. Soc., 102. 6027 (1980).
(2) J. Zagel, P. Bindra and E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 127. 1506 (1980).
(3) (a) 第49回電気化学協会秋季大会予稿集（1981年10月 埼玉大学）
(b) 第30回高分子討論会予稿集（1981年10月東京農工大学）
(c) N. Oyama, N. Oki, H. Ohno, Y. Ohnuki, H. Matsuda and E. Tsuchida, J. Phys. Chem., in press (1982).
(4) V.G. Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1962.

B 103

高分子修飾電極の電気化学的研究
— プロトン付加したポリリシン膜中における $Co(ox)_3^{3-}$ の拡散挙動 —

東京農工大・工, カリフォルニア工科大, 大坂武男, F.C. Anson

【目的】 電極表面上に固定された高分子電解質膜は多価荷電した電気化学的に活性な化学種をその domain 内に固定することができ，高分子電解質被覆膜内での電荷輸送の機構は最近かなり興味が持たれてきている。これまでの研究は可逆な電気化学的応答を与える安定な redox couple の高分子電解質膜中への挿入固定に関するものであり，挿入固定された多価イオンの酸化あるいは還元は高分子電解質被覆膜内での多価イオン自身の電極表面への拡散，あるいは互いに近接している酸化体－還元体対間での electron hopping 反応によって起こると考えられている。どちらの場合でも電荷輸送の過程は見かけ上拡散的な過程とみなすことができる。しかしながらこれまでの研究は高分子電解質膜中での電荷輸送におけるこれら二つの path way からの寄与を分離して検討していない。従って挿入固定された多価イオンの全体的な見かけ上の拡散係数だけが報告されている。本研究では，プロトン付加した Poly (L-lysine) ($PLL \cdot H^+$) － $Co(ox)_3^{3-}$ 系を取り上げ，$PLL \cdot H^+$ 膜中での $Co(ox)_3^{3-}$ の拡散過程を検討する。$Co(ox)_3^{3-}$ の電極反応が完全に非可逆反応であるような条件下では $Co(ox)_3^{3-}$－$Co(ox)_3^{4-}$ redox 対間での electron self-exchange reaction による全体の電荷輸送への寄与を考える必要がない。それ故に $PLL \cdot H^+$ 膜中での $Co(ox)_3^{3-}$ 自身の物理的な拡散過程のみを独立に調べることが可能である。

【方法】 表面積 $0.174\ cm^2$ の BPG (Basal Plane Pyrolytic Graphite) 電極表面に Poly (L-lysine) (PLL) を被覆した。$PLL \cdot H^+$ 膜中に挿入固定された $Co(ox)_3^{3-}$ の量はクーロナトリーにより決定した。膜中での $Co(ox)_3^{3-}$ の拡散係数は調製した BPG－$PLL \cdot H^+$－$Co(ox)_3^{3-}$ 電極を 0.2M CF_3COONa (pH1.5) の支持電解質溶液へ移し，ダブルポテンシャルステップクロノクーロナトリーにより得られた charge－time 曲線から求められた。二種類の拡散経路（以下に述べられる。）を分離する見かけの拡散係数の値を評価するために short-time scale ダブルポテンシャルステップクロノクーロナトリーと回転ディスク電極 (RDE) を用いた実験が並行して行なわれた。

【結果】 Fig.1 は $PLL \cdot H^+$ で被覆された回転ディスク電極での $Co(ox)_3^{3-}$ の還元反応に対する電流－電圧曲線を示す。電流－電圧曲線の上昇部分にみられる "hump" は膜中に挿入固定されている $Co(ox)_3^{3-}$ の還元反応によるものであり，電位が零 scan rate での定常状態曲線ではみられなかった。Fig.2 は bare 及び PLL 被覆した pyrolytic graphite 回転ディスク電極 (PGRDE) での $Co(ox)_3^{3-}$ の還元反応に対する Levich plot を示す。PLL 被覆した PGRDE での限界電流値と bare PGRDE で得られた直線性（I_L の $\omega^{1/2}$ に対する依存性において）を示す限界電流値とのズレは被覆膜の厚さとともに増加している。これは $Co(ox)_3^{3-}$ 自身が電極表面へ達するために $PLL \cdot H^+$ 膜を通過しなければならなかったためである。Fig.3 は Fig.2 から得られた Koutecky－Levich plot を示す。PLL 被覆した RDE での勾配は bare RDE でのそれと同じであり，このことはそれぞれの異なる被覆膜の厚さでの限界電流 (i_{lim}) は Koutecky－Levich 式に従うことを示している。

$$1/i_{lim} = 1/i_A + 1/i_F \qquad (1),$$

ここで i_A は bare RDE で得られる Levich 電流，i_F は Fig.3 の plot の切片を表わす "film current" である。0.5mM $Co(ox)_3^{3-}$ 溶液中で測定された film current の値は (0.5mM $Co(ox)_3^{3-}$ + 5mM $Cr(ox)_3^{3-}$) 溶液中でのそれとほぼ等しい。$Cr(ox)_3^{3-}$ は $Co(ox)_3^{3-}$ とほぼ同じ構造をもち，

T. Ohsaka and F. C. Anson

PLL・H^+膜中に強く挿入固定される。また調べている電位領域では還元及び酸化されない。PLL・H^+膜中への$Cr(ox)_3^{3-}$の挿入固定は$Co(ox)_3^{3-}$のPLL・H^+膜のDonnan Domainでの濃度の減少をもたらす。Fig. 4はこれら両方の場合の$Co(ox)_3^{3-}$の還元反応に対する電流−電圧曲線を示す。PLL・H^+膜中への$Cr(ox)_3^{3-}$の挿入固定は"hump"を著しく減少させるだけである。これはDonnan Domain内での$Co(ox)_3^{3-}$の濃度が減少したことを示している。5 mM $Cr(ox)_3^{3-}$を加えることにより Donnan Domain内での$Co(ox)_3^{3-}$の量は4.9×10^{-8}から0.9×10^{-8} mole cm^{-2}に減少する。この場合のKoutecky−Levich plotがFig. 5に示されている。10倍過剰の$Cr(ox)_3^{3-}$の添加にかかわらず"Film Current"の値はほとんど同じである。Donnan Domain内に最初に存在する$Co(ox)_3^{3-}$の濃度がこのように大きくことなるにもかかわらず，RDEでの"Film Current"の値がそれに相当する変化を示さないという事実から，PLL・H^+被覆したRDEを用いた定常状態の条件下では，$Co(ox)_3^{3-}$の電極表面への拡散過程にDonnan Domainはほとんど寄与していないということが明らかとなった。以上の事実に基づいて，"Film Current"が詳細に解析され，PLL・H^+膜内に挿入された$Co(ox)_3^{3-}$の拡散過程は二つのpath way (Donnan Domainの内及び外での$Co(ox)_3^{3-}$自身の拡散経路)からなることを発表する。

Fig. 1, 2.8×10^{-7} mole cm^{-2}のPLLで被覆されたRDEでの0.5 mM $Co(ox)_3^{3-}$の還元反応に対する電流−電圧曲線．支持電解質：0.2 M CF_3COONa (pH 1.5)，電位走査速度：7 mVs^{-1}.

Fig. 2, PLLで被覆されたRDEでの0.5 mM $Co(ox)_3^{3-}$の還元反応に対するLevich plot. A (0), B (2.8×10^{-7}), C (5.5×10^{-7}), D (1.1×10^{-6} mole cm^{-2}). 支持電解質：0.2 M CF_3COONa (pH 1.5).

Fig. 3, Fig. 2のデータに対するKoutecky−Levich plot.

Fig. 4, 5.6×10^{-7} mole cm^{-2}のPLLで被覆されたRDEでの0.5 mM $Co(ox)_3^{3-}$の還元反応に対する電流−電圧曲線．(A) 0.2 M CF_3COONa + CF_3COOH (pH 1.5), (B) 0.2 M CF_3COONa + CF_3COOH (pH 1.5) + 5 mM $Cr(ox)_3^{3-}$, 回転速度：3600 rpm, 電位走査速度：10 mVs^{-1}.

Fig. 5, 5.6×10^{-7} mole cm^{-2}のPLLで被覆したRDEでの$Co(ox)_3^{3-}$の還元反応に対するKoutecky−Levich plot. (A) 0.5, (B) 0.5, (C) 1.0, (D) 2.0, (E) 4.0 mM $Co(ox)_3^{3-}$, (B)はさらに5 mM $Cr(ox)_3^{3-}$を含む．支持電解質；0.2 M CF_3COONa + CF_3COOH (pH 1.5).

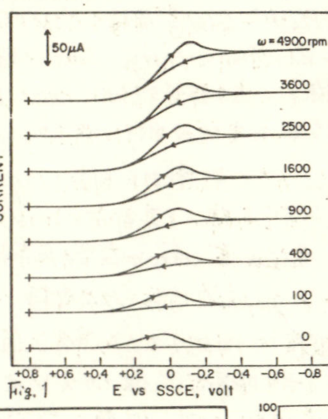


Fig. 1

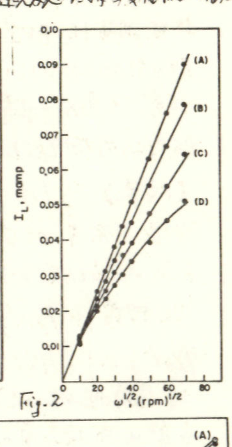


Fig. 2

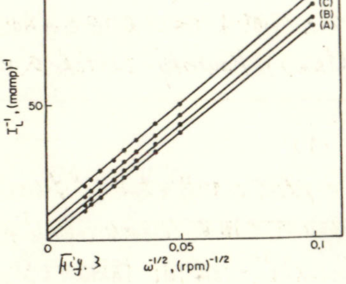


Fig. 3

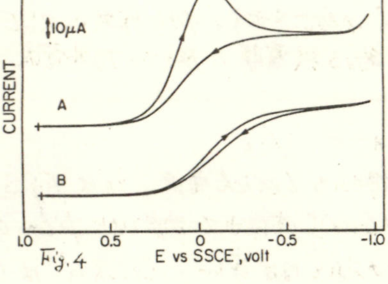


Fig. 4

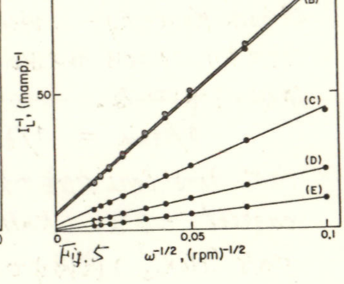


Fig. 5

B 104

高分子修飾電極におけるサイクリックボルタンメトリーの理論

東京工業大学大学院総合理工学研究科

○青木幸一、徳田耕一、松田博明

［目的］ 高分子被覆電極における電極反応には、高分子に固定された電荷間の電子ホッピングまたは対イオンの移動が伴う。その機構がいずれのものにしろ、高分子膜内の電荷移動過程は、よく知られている溶液内の拡散として取り扱うことができる。電極反応の測定法では、一般に、濃度分極の影響は半無限拡散を考慮して見積ることができるが、高分子被覆電極の場合には、その膜厚が薄いため、拡散層が高分子膜／溶液界面に達してしまうことがある。その場合、有限領域における拡散を考慮せねばならない。有限領域の拡散に関する研究は、薄層セルの分野で発展し、その一部であるクロノアンペロメトリーが高分子被覆電極の測定に応用されている。しかしながら、薄層セルの分野では、薄層内のすべての電極活物質を電解することに関心が払われているため、その方法をすべて高分子被覆電極に応用できるわけではない。そこで有限領域における拡散を再び考察する必要がある。

電位走査法は簡単な方法で広い電位範囲にわたる情報をもたらすため、しばしば用いられている。しかも、ボルタモグラムを積分することによって、高分子内の有効な電荷量を算出できるため、高分子被覆電極には欠くことのできない測定法である。そこで本報告では、有限領域における拡散に支配された電位走査ボルタモグラムの解析式を導き、それを数値計算し、ボルタモグラムの特徴量である、ピーク電流、ピーク電位、半ピーク巾、$\frac{3}{4}$ピーク巾の膜厚および電位掃引速度に対する依存性を検討した。

［理論］ 次の5つの仮定のもとに、単純な酸化還元反応、$R \rightleftharpoons O + ne$、がおこる場合を考える。1) 物質移動はフィックの第二法則で表わされる拡散式に従う。2) Rの初期濃度は零、Oの初期濃度をC^*とする。3) OとRの拡散係数は等しい値、Dとする。5) 電極反応種は高分子膜と溶液との界面を通過しない。5) 電極反応速度はネルンスト式に従う程充分速い。

以上の仮定のもとに、ラプラス変換を用いて拡散方程式を解き、電流を掃引速度と膜厚を含むパラメータで表わした。

$$i = nFC^*\sqrt{nFDv/RT}\ f(w,\xi)$$

$$f(w,\xi) = \sqrt{w}\int_0^\infty \theta_2(0|z)\, e^{wz-\xi}/(1+e^{wz-\xi})^2 dz$$

$$w = (nF/RT)vd^2/D$$

$$\xi = (nF/RT)(E-E^{0'})$$

$$\theta_2(0|z) = \begin{cases} (\pi z)^{-1/2}\left\{1 + \sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k e^{-k^2/z}\right\} \\ 2\sum_{k=1}^{\infty}\exp[-(k-\frac{1}{2})^2\pi^2 z] \end{cases}$$

v：電位掃引速度

D：OまたはRの拡散係数

d：高分子被覆膜の厚さ

i：電流密度

E：電極電位

$\theta_2(0|z)$：0次の theta 関数

種々のwとsの値に対して、関数 $f(w,s)$ とシンプソン$\frac{1}{3}$則を用いて数値積分した。計算されたボルタモグラムを図1に示す。図1の一番上のカーブは半無限拡散のものに相当し、下から3つまでのカーブは、ほとんど拡散のない場合のものである。図2にピーク電流の$\sqrt{w}$に対するプロットを示す。掃引速度が遅い場合、ピーク電流値はwに比例し、速い場合には$\sqrt{w}$に比例する。ピーク電位の$\sqrt{w}$に対する依存性を図3に示す。図4には半ピーク巾および$\frac{3}{4}$ピーク巾の$\sqrt{w}$に対する変化を示す。

これらの図を用いて、測定されたピーク電流、ピーク電位、ピーク巾等から拡散係数または膜厚を求めることができる。これらの量を容易に算出できるよう、実験者に使い易い次の形の近似式を求めた。

ピーク電流： $i_p/nF = 0.446(c^*D/d)\sqrt{w}\tanh(0.56\sqrt{w}+0.05w)$

ピーク電位： $E_p = E^{0'} + 0.555\frac{RT}{nF}\left[1+\tanh\{2.41(w^{0.46}-1.20)+1.2(w^{0.46}-1.20)^3\}\right]$

半ピーク巾： $\Delta E_{p/2} = \left[5.72+2.20\tanh\{1.38(w^{0.30}-1.96)+0.4(w^{0.30}-1.96)^3\}\right]\frac{RT}{nF}$

$\frac{3}{4}$ピーク巾： $\Delta E_{3p/4} = \left[3.00+0.794\tanh\{2(w^{0.27}-1.60)+(w^{0.27}-1.60)^3\}\right]\frac{RT}{nF}$

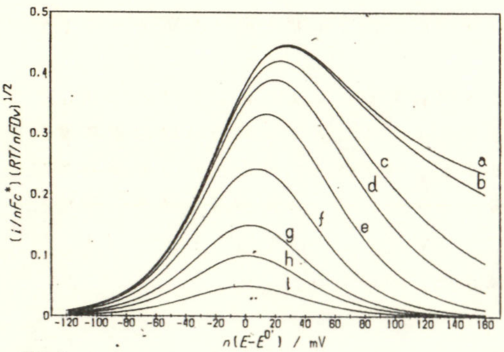


Fig. 1

Calculated linear sweep voltammograms for various values of $\{(nF/RT)vd^2/D\}^{1/2}$, (a): 10, (b): 4, (c): 2.5, (d): 2, (e): 1.5, (f): 1, (g): 0.6: (h): 0.4: (i): 0.2.

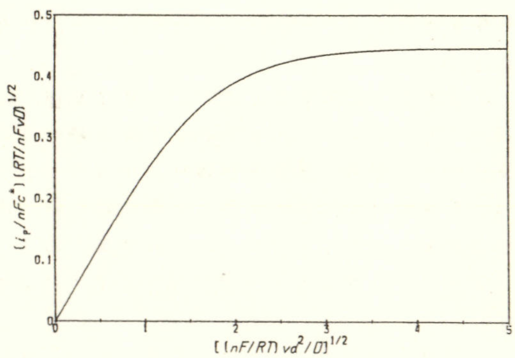


Fig. 2

Variations of dimensionless peak currents with $\{(nF/RT)vd^2/D\}^{1/2}$.

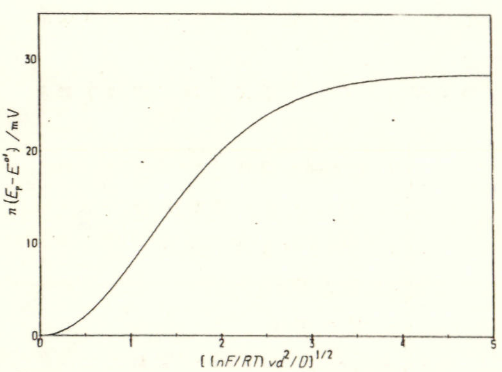


Fig. 3

Dependence of peak potential, E_p, on $\{(nF/RT)vd^2/D\}^{1/2}$ at 25°C.

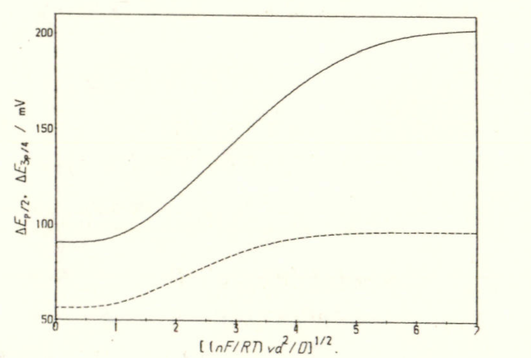


Fig. 4

Dependence of half peak width, $\Delta E_{p/2}$, (real line) and three-quarters peak width, $\Delta E_{3p/4}$, (dashed line) on $\{(nF/RT)vd^2/D\}^{1/2}$ at 25°C.

B 105

合成高分子電極のドーピングによる改質

筑波大学物質工学系 ○相澤益男，篠原寛明，渡辺滋，白川英樹

1. 電極の特殊機能化あるいは新しい電極素材の開発が急速に進展している。これらの研究の流れの中で，有機材料の果す役割が益々重要になると考えられる。とくに有望な電極材料は導電性高分子である。最近これら導電性高分子の多くは，電解液中の電子ドナーあるいはアクセプターによって，電気化学的にドーピングおよび脱ドーピングできることが示されるようになった。すでに合成高分子電極の電気化学ドーピングを利用した二次電池が考案されているが，これらの特性はこの他にも種々応用できるものと期待されている。

本報では，ポリアセチレン，ポリピロール，およびポリチエニレンなどの共役系高分子の電気化学ドーピング特性を明らかにすることとした。これらのうち，ポリアセチレンは均一なフィルムをつくる方法が確立されている。一方，ポリピロールおよびポリチエニレンは，電解酸化重合によってフィルムをつくることができ，また金属あるいは半導体電極の表面に薄膜を形成することも容易に行なえる。本報では，とくに金属電極表面のポリピロールおよびポリチエニレン薄膜を中心にして，それらの特性を報告する。

2. ポリアセチレンフィルムの調製は既報の通りである。ポリピロールおよびポリチエニレン膜は，電解酸化重合法によって，白金電極表面に形成した。アセトニトリル溶媒にピロールあるいはチオフェンを所定量とかし，さらに Et_4NClO_4 などの支持電解質を加えて電解液とした。電解酸化重合は定電位法によって行なった。

3. ピロール，Et_4NClO_4，CH_3CN 電解液では，0.9 V vs. Ag·AgCl よりもプラス側の電位でポリピロール膜が得られる。一方，チオフェン，Et_4NClO_4，CH_3CN 電解液における電解酸化重合開始電位は約 1.6 V vs. Ag·AgCl である。これらの電位よりもプラス側の電

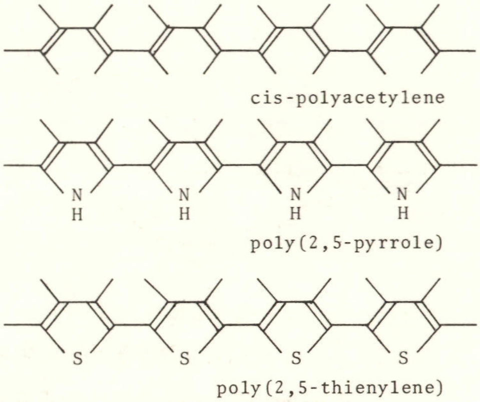


Fig.1 共役系導電性高分子の構造

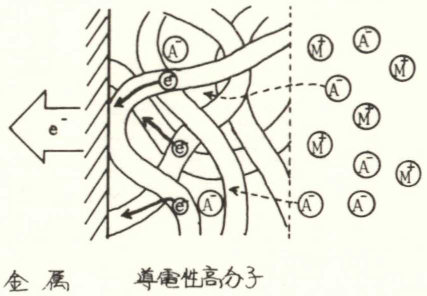


Fig.2 導電性高分子膜の電気化学的アニオンドーピングのスキーム

M.AIZAWA, HIROAKI SHINOHARA, SHIGERU WATANABE, and HIDEKI SHIRAKAWA

位領域では，通電量に対応して重合膜が得られる。したがって，重合電位および通電量を制御することによって，種々の膜厚のポリピロールおよびポリチエニレンを調製することができる。

以上の方法によって得られたポリピロール膜の Et_4NClO_4，CH_3CN 溶液における電気化学ドーピングおよび脱ドーピング特性を Fig. 3 に示す。1 V vs. Ag·AgCl で低通電量で調製した膜では，ClO_4^- のドーピング電流のピークは −0.13 V，脱ドーピング電流ピークは −0.45 V vs. Ag·AgCl に認められる。ドーピング電流のピーク電位は，電解酸化重合時の通電量とともにプラス側に移動する。重合電位が 1.5 V vs. Ag·AgCl で調製されたポリピロール膜についての ClO_4^- ドーピング特性も Fig. 3 に示す。重合電位 1.0 V で高通電量の膜と基本的には類似したドーピング・脱ドーピング特性が得られる。

ところで，以上の電気化学ドーピングのスキームを Fig. 2 に示す。白金電極表面のポリピロール（PP）は，ドーピングの起こる電位領域では，白金側に電子を移行して $PP^{+\delta}$ の状態になり，このプラス電荷を中和するように ClO_4^- がドーピングされると考えられる。脱ドーピングプロセスはこの逆である。このスキームに基づけば，膜厚とともにドーピング電流のピーク電位が移行することは説明できない。膜厚の増大とともに，ポリピロールから白金への電子移行が行ない難くなっているものと考えられる。

ポリチエニレン膜もポリピロール膜と同様なアニオンドーピング特性を示す。電解重合電位 1.8 V および 2.5 V vs. Ag·AgCl で調製したポリチエニレン膜の ClO_4^- ドーピング・脱ドーピング特性を Fig. 4 に示す。ポリピロール膜と同様に，重合時の通電量（すなわち膜厚）の増大とともに，ドーピングのピーク電位は著しくプラス側に移動している。

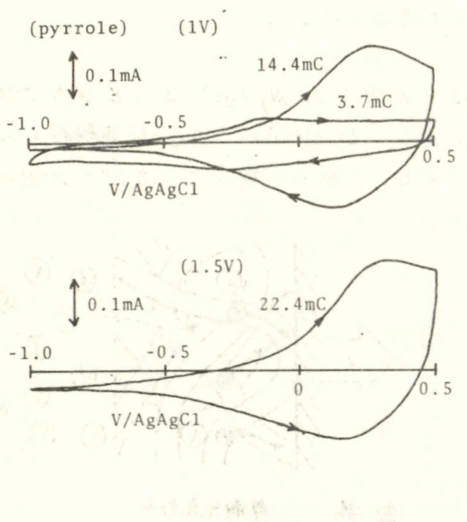


Fig. 3　ポリピロールの電気化学的アニオンドーピングにおよぼす電解重合条件の影響
（電解重合時の電位と通電量を示す．ドーパントは ClO_4^- ）

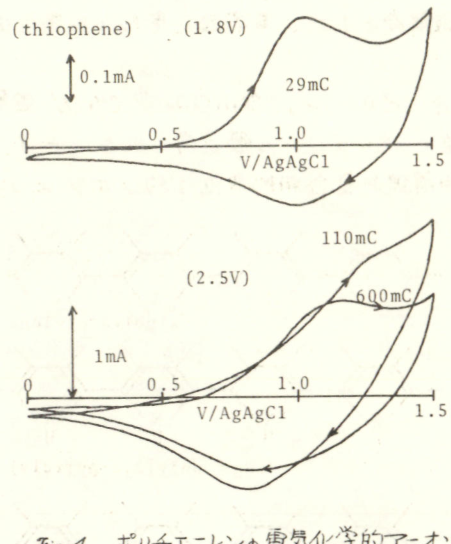


Fig. 4　ポリチエニレンの電気化学的アニオンドーピングにおよぼす電解重合条件の影響
（電解重合時の設定電位と通電量を図中に示す．ドーパントは ClO_4^- ）

B 106

酸素還元能を有するポリピロール修飾電極

大阪大学　工学部

○岡林克明　池田修　田村英雄

目的　近年、数多くの導電性ポリマーが、電極の修飾材料として用いられており、中でもポリピロールは、その導電性・安定性などにより注目されている。本実験では、ピロールと種々の金属塩をアセトニトリルに溶かした電析液より、電極に電析修飾を行ない、酸素還元触媒としての可能性を調べた。そして、これらの修飾電極の中で、特に、ピロール-酢酸コバルト系の修飾電極が、酸素還元に対して、著しい活性を示したので、この修飾膜の電気化学的挙動及び、物性を明らかにする事を目的とし、種々の実験を行なった。

方法　基体電極として、Au(表面積 0.25 cm^2)を用い、これを電析溶液〔0.05M ピロール-酢酸コバルト(各種の濃度)- 0.1M $LiClO_4$ のアセトニトリル溶液〕に浸し、400 $\mu A/cm^2$ で30秒間アノード電析を行なう事により、Au表面にポリマー膜を生成させ、電極の修飾を行なった。得られた修飾電極の酸素還元能は、酸素飽和させた 0.05M H_2SO_4 中で調べた。対極にはPt網、照合電極には、SCEを用いた。

結果　Fig.1 は、種々の系での酸素還元のサイクリックボルタモグラムを示したものである。Au電極のみの場合、酸素還元ピーク(E_p)は、−200mV(vs. SCE)に、認められた。これにポリピロールを修飾した電極においても、E_p は、−200mV である。一般に、導電性ポリマーとして知られているポリピロールの電気化学的触媒活性は、未だ報告されていないが、本実験でも、ポリピロールの酸素還元に対する活性は認められなかった。しかし、0.05Mピロール- 0.01M 酢酸コバルトの電析液より電析修飾した電極では、E_p は +200mV (vs. SCE)となり、基体電極のAuより、400mV も、E_p が、アノードシフトを示した。

Fig.2 は、ピロール-酢酸コバルト系において、電析溶液中のピロールの濃度を 0.05M の一定値に保ち、酢酸コバルトの濃度を変化させて、電析修飾を行なった電極での E_p の変化を示している。この図から明らかな様に、酢酸コバルトを、ピロールに対し 1/100 加えただけでも、この電析液から得られる修飾電極は、酸素還元活性を示す。酢酸コバルトの濃度増加に伴ない、E_p の値はさらにアノード方向にシフトし、活性の向上が見られるが、その濃度が、0.005M、即ちピロールに対して 1/10 の比以上の濃度では、一定の値 +200mV (vs. SCE) を示した。

Fig.3 は、0.05M ピロール - 0.01M 酢酸コバルトのアセトニトリル電析溶液中で、Au 電極上に、400 $\mu A/cm^2$ の電流密度で電析修飾した際の電析時間と、E_p との関係を示したものである。単に、Au電極をこの電析液に浸漬させただけでは、ポリマー膜は生成せず、活性も見られない。しかし、これを5秒間(2 mC/cm^2)電析を行なうと、E_p の値は、300mV 近くアノード方向にシフトし、活性が現われ、30秒(12 mC/cm^2)以上の電析で、E_p は、一定(+200mV vs SCE)となった。12 mC/cm^2 の電気量の時の膜厚は、約100Åであり、SEM によっても、非常に均一な膜が生成している事が確認され、このポリマー膜上で酸素の接触還元が起こっていると考えられる。又、基体電極をAuの外に、

K. Okabayashi, O. Ikeda, H. Tamura

グラファイト，Pt，Ni などで実験を行なったが，いずれの電極においても，Epは，+200mV (vs. SCE) を示し，この修飾膜上での酸素還元活性は，基体電極に影響されず一定である事が明らかになった。

次に，この活性化ポリピロールの構造を推定する為に元素分析を行ない，Table 1．に，ポリピロールとの対比を示してある。一般にポリピロールは，過塩素酸イオンなどを対アニオンとし，1個のアニオン当たり，3～4個のピロール環が，カチオン性を帯びて重合していると考えられており，本実験で得られたポリピロールも同様の組成を示している。これに対し，ピロール－酢酸コバルト系のポリマーは，ポリマー中に，コバルトの存在が，ピロール環に対し，約1/50の比で認められるが，C，H，N の組成比は，ポリピロールと大差がない。又，両ポリマーのI.R.測定においても，大きな差は見られなかった。したがって，この活性化ポリピロールは，普通のポリピロールと同様に，ピロール環が，重合体としての骨格をなす中に，酸素還元の活性サイトとしてのコバルトを取り込んだ形の構造をしていると考えられる。コバルトが，フリーイオンの状態としてか，酢酸塩，あるいは他の錯体としてポリマー中に取り込まれているかどうかという問題は，明確ではないが，ピロールと酢酸コバルトを電析溶液中に共存させた系においてのみ，この活性化ポリピロールは生成するので，単にポリピロール膜内に，酢酸コバルトが混入しているのではないと考えられる。

ピロール－酢酸コバルト以外の系においても，ピロール－コバルト(II) アセチルアセトネート，ピロール－安息香酸コバルトなどの系において，酸素還元活性を示すポリマー膜が見い出されており，さらに他の系についても現在研究中である。

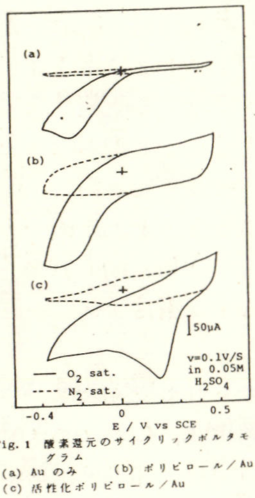


Fig. 1 酸素還元のサイクリックボルタモグラム
(a) Au のみ　(b) ポリピロール／Au
(c) 活性化ポリピロール／Au

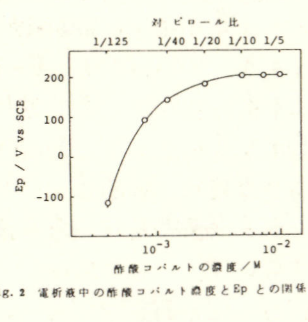


Fig. 2 電析液中の酢酸コバルト濃度とEp との関係

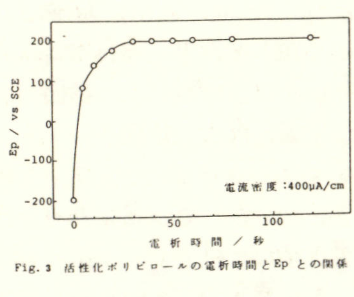


Fig. 3 活性化ポリピロールの電析時間とEp との関係

Table. 1 ポリマー中の元素モル比

	H	C	N	Cl	Co
ポリピロール	2.84	4.04	1.00	0.19	—
活性化ポリピロール	2.97	4.00	1.00	0.25	0.019

B 107

SURFACE MODIFICATION OF GLASSY CARBON ELECTRODE BY ELECTROLYTIC OXIDATION

°Rafael VASQUEZ and Hideo IMAI

(Institute of Pharmaceutical Sciences, Hiroshima University School of Medicine, Hiroshima 734)

Several procedures have been developed by which the surface of carbon materials can be activated. We have already reported an example of such activation procedure in the case of cathecolamines (CA) at a glassy carbon electrode (GCE). In this article, we wish to report progress toward the attainment of this aim by the observation of the electrochemical behavior of a modified electrode in a medium free of any electroactive species, as well as, in the presence of reactants confined to the electrode surface.

EXPERIMENTAL: Fuso Model 312 polarograph with Model 321 potential scanning unit. Reference electrode, Ag/AgCl (0.1 M KCl); Auxiliary electrode, Pt plate; Working electrode, GCE (Tokai Carbon Co., GC-20): The modification was conducted at 1.4 V in McIlvaine buffer, pH 3.0, with 0.1 M sodium sulfate as supporting electrolyte.

RESULTS: (a) Electrochemical response of a modified electrode in the absence of soluble electroactive species; All of the electrochemically modified electrodes showed a remarkable cathodic wave in the first potential scan. This wave is believed to be connected with the presence of an electroactive film or occluded oxygen in the micropores, those produced in the course of the electrochemical modification.

(b) Adsorption enhancement of dopamine (DA) by electrolytic oxidation of the GCE surface; The differential pulse voltammogram (DPV) of DA at an unmodified electrode exhibited the presence of an adsorption pre-peak. We have ascertained that the peak corresponds to dopamine adsorbed.

The results obtained by DPV at the modified electrode suggest the increase of the active centers for adsorption by the activation. The remarkable decrease of overvoltage in the adsorbed state seems to be associated with a change in the energy of the adsorbed molecule which in turn facilitates the electrochemical reaction. Similarly, the peak potential shift of the anodic process observed in cyclic voltammetry (CV) could be explained by the effect of weak or strong interaction with the centers.

The values of the current function $i_p/Cv^{1/2}$, were plotted versus the root of the sweep rate as shown in Fig. 1. As can be seen, the current function increases with increasing sweep rate as well as decreasing concentration due to the presence of adsorbed substance. The charge consumed in the oxidation of DA was evaluated by integration of the area under the i-E curves. The amount of DA adsorbed were estimated at several concentrations by extrapolating to zero the plot of the charge versus the inverse of the square root of the sweep rate. The adsorption isotherm was of logarithmic form which is a common characteristic of systems with interaction between the adsorbed particles. Further work is in progress in order to characterize the type of interaction observed.

(c) Electrochemical behavior of activated electrodes in the presence of reactants confined to the electrode surface; We have attempted to get insight about the chemical nature of the active centers by conducting derivatization of the activated surface. We found that the electroactive compounds DNBC, 3,5-dinitrobenzoylchloride and DNPH, 2,4-dinitrophenylhydrazine can be attached to the activated surface, but in the latter case, the irreversible reduction of the nitro groups was found to proceed abnormally higher which opened doubt about the extent of succesful chemical bonding.

In the present report, we are concerned with the redox couple that appear on the surface of derivatized electrodes after the initial reduction of the nitro groups. In addition, we have observed whether the derivatized surface retain the activity toward the electrochemical reaction of dopamine. As can be seen in Fig. 2, the signal of DA was varied with the coverage by DNPH but there is no appreciable change in the overvoltage of the electrochemical process. Similar decrease in the response of DA was also attained by applying negative potentials to an activated surface. The derivatization of the resulting deactivated surface did not show the presence of DNPH in the cyclic voltammogram. These results are consistent, at least in part, with the conception that adsorption on carbon occur through interaction with the carbonyl or quinone groups.

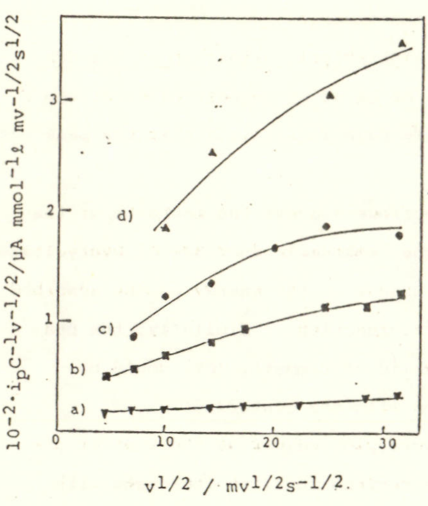


Fig. 1. Current function, $i_p/Cv^{1/2}$, obtained from the i-E curves at several concns of DA. Concns of DA: a) 0.5, b) 0.05, c) 0.025, d) 0.01 $mmol\ell^{-1}$.

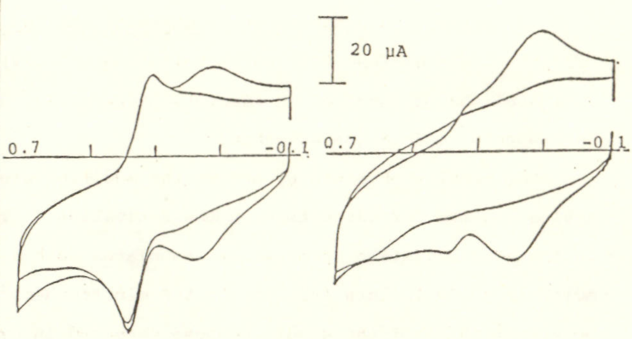


Fig. 2. Electrochemical modified electrode at two stages of derivatization. The signals of DA were taken before and after reduction of attached DNPH.

B 109

イオン交換体とカップルさせた電子伝達体固定電極の電極反応

横浜国立大学 工学部

○小林 勝義　仁木克己

1.[目的] 機能性と実用性を兼ね備えた化学修飾電極として高分子修飾電極の研究が活発に行われている。合成高分子電解質でイオン交換体であるポリスチレンスルホン酸(PSS)は水溶液中で種々の電子伝達体例えばメチルビオロゲン(MV), 1-メトキシPMSなどとカップルして錯合体を作り、触媒機能を持つ新しい酸化還元高分子として働く事を既に報告した。[1] PSSは種々の酸化還元物質と広範囲な濃度、広いpH領域で安定な錯合体を形成するため、これを固定化した電極は生体物質のセンサー、触媒性電極など応用範囲の広い実用性電極として期待される。PSS−MV錯合体固定化電極の光電極への応用に関する研究について前回報告[2]したが、ここではこの固定化被膜の電荷移動反応に関して報告する。

2.[方法] 平均分子量7,500, スルホン化度73.4%のポリスチレンスルホン酸ナトリウムに当量比[MV]/[SO_3^-]=0.27の割合でMVを加えて水に溶解させ錯合体を作り、さらに固定化担体としてポリビニルアルコール(PVA)を種々の割合で加えて溶解させPSS−MV錯合体濃度の異なる試料とした。又PVAの結晶化を促進するため牛血清アルブミンを少量加えた。電極への固定化はbasal plane pyrolytic graphite (BPG)上にマイクロシリンジにて試料溶液を採取しスピンコーティング法を用いて均一な被膜としたのち、乾燥・加熱処理した。被膜の塗布状態および膜厚は走査型電子顕微鏡を用いて観測した。PSS−MV錯合体修飾電極の電気化学挙動を調べるために、0.1 Mリン酸緩衝溶液およびフェリシアン錯体リン酸緩衝溶液を電解液として、三角波ボルタンメトリー(CV)、ポテンシャルステップクロノクーロメトリー(PSCA)およびポテンシャルステッ

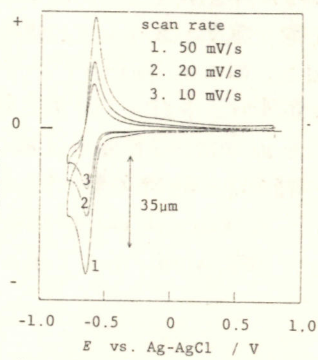


Fig. 1. Cyclic voltammetric behavior of PSS–MV complex modified BPG electrode.

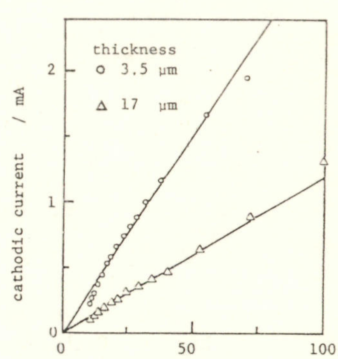


Fig. 2 Chronoamperometric plots of PSS–MV complex modified electrode.

Table 1. Estimates of D_{eff} for films of PSS–MV complex modified electrode.

el.	$10^4 C_{MV}$ / $molcm^{-3}$	$10^7 \Gamma_{MV}$ / $molcm^{-2}$	thickness / μm	$10^{12} D_{eff}$ /$cm^2 s^{-1}$ PSCA	PSCC
A	2.4	4.1	17	22	21
B	4.8	1.7	3.5	4.7	4.7
C	4.8	8.2	17	5.0	10
D	9.6	9.6	10	2.0	2.3
E	9.6	16	17	1.7	1.3

プクロノクーロメトリー（PSCC）を用いた。参照電極は飽和塩化カリウム銀塩化銀電極として、液温は25°Cでアルゴンガスにて脱気した。

3.〔結果〕　リン酸緩衝液（pH7）におけるCVの結果から固定化被膜中のPVA，牛血清アルブミンおよびPSSは+1.0Vから−1.0Vの範囲で電気化学的に不活性であった。また被覆電極の安定性は熱処理と牛血清アルブミン添加による結晶化促進によって増大した。膜厚の増加と共に増大した。膜厚17μm以上では数時間に渡って全く安定した電気化学挙動を示した。図1にPSS−MV錯合体被覆電極の緩衝溶液中の三角波ボルタングラムを示す。−0.60VにE°′を持つ可逆な一電子反応を行い、ピーク電流i_pと走査速度vの立乗とのプロットは膜厚、PSS−MV錯合体の膜中濃度に関らず直線となり電極反応は膜中の酸化還元体の拡散あるいは電子交換反応によって律速される事が示された。この事はPSCA．PSCCのi−tおよびQ−t曲線からも示された。ピーク電位E_pはvの増加と共に、ややシフトするが．PSS−MV錯合体が高濃度の時は大きくシフトしΔE_pは急増した。これは膜内の電子交換速度が大きくなるため．見掛け上電極での電子授受反応が遅くなる為と思われる。また膜厚の増大は同様にピーク電位をシフトさせ *tailing* を示した。次にポテンシャルステップクロノアンペロメトリー、およびクロノクーロメトリーの結果を表Ⅰおよび図2に示す。いずれの電極においても電流iと時間tの−立乗とのプロットは約5mSまでは直線関係を満足した。計算より求めた見掛けの拡散係数D_{eff}は10^{-11}〜10^{-12}と小さく．反応種の濃度の減少および膜厚の減少はD_{eff}を増加させた。

図3．図4は$Fe(CN)_6^{3-}$の三角波ボルタムグラムである。裸のBPG上では非可逆な挙動を示すが．PSS−MV固定電極中に取り込まれた$Fe(CN)_6^{3-}$は可逆性が増大する。MVを含まぬPSS固定電極では裸のBPG電極と同様に依然非可逆な挙動を示す事からPSS−MV錯合体の触媒効果が考えられる。

1). K. Kobayashi and K. Niki, Chemistry Letters, 829, 1982.

2). 相楽，小林，仁木，岡田，電気化学協会才49回大会講演予稿集

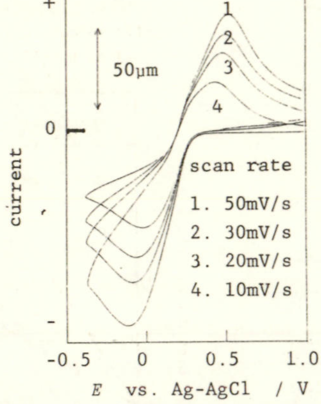


Fig. 3. Cyclic voltammograms of $Fe(CN)_6^{3-}$ at a bared BPG electrode.

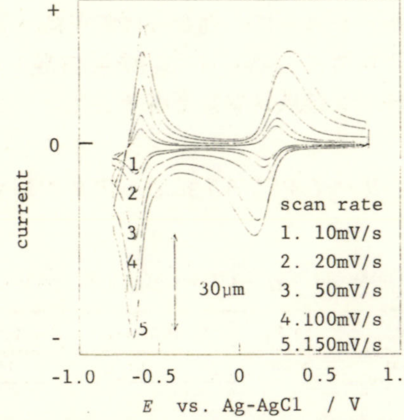


Fig. 4. Cyclic voltammograms of $Fe(CN)_6^{3-}$ at PSS–MV complex modified BPG electrode.

B 110

レドックスを固定したSPE電極

京大工学部

小久見善八，°溝江利之，吉田直樹，吉澤四郎

1　目的　SPE電極はいくつかの長所を持っており，多くの系に適用が試みられている。このSPE電極は見方をかえればポリマー被覆電極と見なすことができる。SPE中に保持させた鉄レドックスが電気化学的触媒作用を示すことを前に報告した[1]。ここではより複雑なレドックス系をSPE中に保持させ，高い触媒活性のあるSPE電極を作製することを目的に，メチルビオローゲン，鉄o－フェナントロリン錯体，鉄フタロシアニン錯体をNafion中に保持させた電極を作製し，その挙動を調べた。

2　方法　電極金属には無電解めっきにより析出させたAg，Pt，Auを用いた。
また，SPEにはカチオン交換膜Nafion 120，125，415を用いた。
SPE中にレドックス系を保持させる方法は，メチルビオローゲン，鉄o－フェナントロリン錯体に関してはイオン交換による方法を用いた。
鉄フタロシアニン錯体に関しては，Nafion 120を水とイソプロパノールの混合液に入れ，加熱膨潤させた後，鉄フタロシアニンを濃硫酸に溶かした溶液中で収縮させ，SPE中に鉄フタロシアニンをとり込ませる方法を用いた。
測定は，SPE電極をガラス製セルで両側からはさみつけるようにし，電極金属のある作用極室と，対極のある対極室とに分け，電位は対極室側からAg/AgCl基準で測定した。

3　結果　メチルビオローゲンの酸化還元反応は，他のイオンが関与せず，電子の移動のみの反応である。
メチルビオローゲンの酸化還元反応は比較的卑な電位で起きるので，電極金属には水素過電圧の高いAgを用いた。酸型にしたSPE電極をメチルビオローゲンの水溶液に入れ，イオン交換によりSPE中にメチルビオローゲンを保持させた。
SPE電極を水洗し，電解液に0.2M硫酸カリウム水溶液を用いて電位走査を行なった結果を図1に示す。

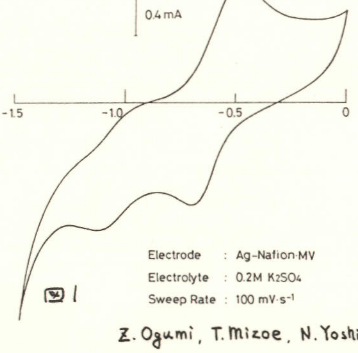


図1

この図より－0.6V付近と－1.0V付近に酸化還元ピークが現われ，二段階の酸化還元反応が起きていることがわかった。これは文献[2]に示されている結果と一致した。
保持されたメチルビオローゲンは安定にSPE中に存在し，74日後もピーク電流が検出された。
　この様に有機酸化還元系がSPE中に安定に存在し得ることがわかったので次に鉄イオンの錯体である鉄o－フェナントロリン錯体の保持を試みた。
鉄o－フェナントロリン錯体は平衡電位が1.14V(vsNHE)と

Z. Ogumi, T. Mizoe, N. Yoshida, S. Yoshizawa

貴であるので、この電位でバックグラウンド電流の小さいAuを電極に用いた。
0.05M硫酸中に0.02Mの鉄o-フェナントロリン錯体を溶かしたものをセルに入れ、イオン交換により錯体をＳＰＥ中に保持させた後、電解液として同じ溶液を用いて電位走査を行なったものが図2である。

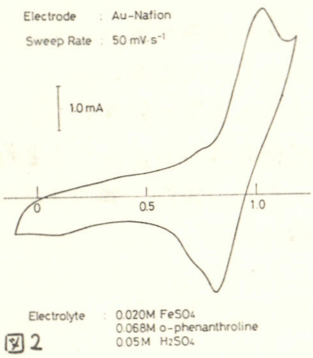


図2

0.94Vの酸化ピークと0.86Vの還元ピークが錯体の酸化還元反応に対応している。しかし電解液を0.05M硫酸のみにかえると、入れかえた直後は同様の図が得られるが8時間放置して測定すると電流値は1/3に減少した。
このように電流が減少したのはNafion中での錯体の安定性があまり大きくないことによると考えられる。
これはNafion中の錯体を開路で30時間放置すると鉄レドックスが見られるようになることによっても支持される。
以上のことから疎水性の強い錯体はNafion中に安定に存在すると考えられる。

そこでほとんどの溶媒にとけない鉄フタロシアニン錯体を保持させることを試みた。
鉄フタロシアニン錯体は中性の大きな環状分子でありこれまでの方法ではＳＰＥ中に入らない。そこで膨潤したNafionにとり込ませる方法を用いた。
電解液に0.05M硫酸を用いて電位走査を行なった結果を図3に示す。

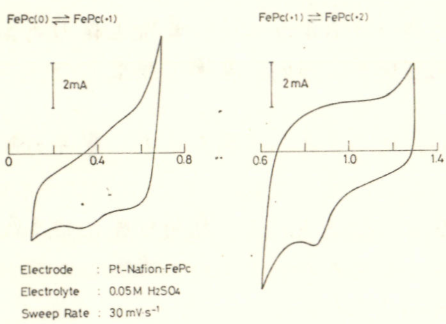


図3

左側が中心の鉄による反応，右側が環の反応によるものと考えられる。
酸化ピークは白金酸化物の生成や酸素発生の電流に重なるために明確には現われない。
このようにＳＰＥ中に鉄フタロシアニン錯体が保持された。保持された錯体は100日以上たっても検出され，非常に安定であることがわかった。

1) 小久見，吉田，溝江，吉澤， 電気化学第49回大会要旨集 P28 (1982)
2) T. Osa and T. Kuwana; J. Electroanal. Chem., 22, 389 (1969).

B 111

高分子被覆膜電極を用いる有機電解合成

野中 勉・阿部重光・小森哲夫・渕上寿雄
東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻

1. 電解合成反応の生成物収率，選択率，電流効率等が電極材料に強く依存することは周知のとおりであるが，実用可能な電極材料としてはこれまで金属，若干の金属酸化物，炭素などの電導性材料に限られていた．これに対して近年光電気化学の分野の急速な進展に伴い半導体電極上での反応に関する重要な発見や知見が蓄積されつつある．また，在来の電極の表面を修飾して新しい機能を発現させようとするもの，すなわち修飾電極もまた近年における特筆すべき成果のひとつである．しかしながら，これらの新しい型の電極に関する研究は光電極反応，電極触媒，センサーなどの分野におけるめざましい進歩にもかかわらず，電解合成用の電極材料という観点に立つものは極めて少ない．

本研究では有機電解合成用電極としてとくに非電導性および電導性有機物による修飾電極（電導性有機物の実体電極も含む）に着目し，"有機電極 (Organic electrodes) を用いる有機電解反応" という概念をもってこの種の電極の特長，欠点（その改良法），用途などについて概括的な考察を行なうとともに予備的研究の結果を示した．

2, 3 有機電解合成用の有機電極としては少なくともつぎの要件を満すものが望ましい (a) 反応基質の有機化合物と電極を構成する有機成分との間の相互作用により何らかの特徴的な機能が発現されること．(b) 電解合成において通常用いられる条件（電流密度，電極電位，溶媒，液性，温度，攪拌状態など）のもとで電極の有機成分は化学的にも物理的にも十分に安定で長時間にわたり機能を持続すること．(c) 調製が容易で廉価であること

<u>光学活性ポリアミノ酸被覆電極による電解不斉還元</u>

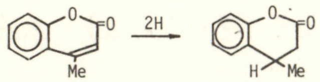
電解不斉還元は化学修飾電極の創始者 Miller ら (1976) が化学修飾の成否を判定するために行なったが不斉収率は 10%以下と低かった．その後幾つかの不斉誘導法が提案されたが，分子内不斉誘導（OY= 82%，野中ら，1980）を別にすれば光学活性電極活性物質吸着電極法が最良の結果（OY= 47.5%，Miller ら，1977）を与えている．従来の不斉誘導法のうち化学修飾電極は修飾強度には問題がないとしても修飾密度が一般に低いと言われており，また吸着電極法では高価で有毒なアルカロイド類が使用されること，光学活性な支持電解質あるいは溶媒を使用する方法では多量の光学活性物質を必要とすることなど各々欠点がある．そこで本研究では近年基礎的研究が活発化しつつある高分子被覆電極に着目し，光学活性ポリアミノ酸膜で表面を被覆した電極を用いてプロキラルな C=O，C=N，C=C 化合物の電解不斉還元を試た．被覆電極は基板を 1% ポリアミノ酸溶液に一回浸漬したのち溶媒を風乾して作製した．被覆膜厚は測定しなかったが干渉縞が観察される程度の厚みであった．

Table1 に結果の一部を示したように不斉収率は反応基質およびポリアミノ酸の種類に強く依存したが，ポリ-(L)-バリン被覆グラファイト電極による 4-メチルクマリンの還元では 43% という前述の過去最高値 (47.5%) にせまる不斉収率が得られ，本法が新しい有力

T. nonaka, S. abe, T. komori and T. fuchigami

な電解不斉合成法のひとつたりうる可能性が示された。

Table 1. Asymmetric Electroreduction of Prochiral Compounds at Optically Active Poly Aminoacid-coated Cathodes

Asymmetric reduction	Asymmetric yield (%) Poly-L-Bz-glutamate C	Poly-L-Bz-glutamate Zn	Poly-L-Valine C	Poly-L-Valine Pb	Poly-L-Leucine C
(1) $Ph\text{-}C(=O)\text{-}COOH \xrightarrow{2H} Ph\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$			0.7		
(2) $Ph\text{-}C(=O)\text{-}COOEt \xrightarrow{2H} Ph\text{-}CH(OH)\text{-}COOEt$	0.1		3.5		
(3) $Me\text{-}C(=NOH)\text{-}COOH \xrightarrow{4H} Me\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$			6.2		
(4) $Ph\text{-}C(=NOH)\text{-}COOH \xrightarrow{4H} Ph\text{-}CH(NH_2)\text{-}COOH$			2.1		
(5) $(H)(HOOC)C{=}C(Me)(COOH) \xrightarrow{2H} HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH(Me)(COOH)$	3.2	1.2	25.0	6.0	19.0
(6) $(H)(HOOC)C{=}C(COOH)(Me) \xrightarrow{2H} HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)(Me)$			11.0		
(7) 			43.0		

上記結果並びにpH，電極電位，電流密度の不斉収率に及ぼす影響を調べ，不斉誘導機構についても初歩的な検討を加えた。

ポリアクリロイル－L－バリンメチルエステル化学修飾電極による電解不斉還元

上記ポリアミノ酸被覆電極はポリアミノ酸が可溶な溶媒中の電解には使用できないし，また不溶な溶媒中であってもしだいに機能が劣化する傾向があった。

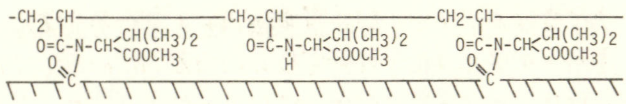


Fig.1 Chemically-modified Graphite Electrode with Poly-acryloyl-L-valine-methyl Ester

この点の改良のため"高分子化学修飾電極"を企図した。これは高分子被覆電極の高い修飾密度と化学修飾電極の大きな修飾強度の兼備を期待したものである。Fig.1の電極により不斉還元(5)を行なったところ，不斉収率は化学修飾しない同等の被覆電極の場合の5～6倍に増加し，化学修飾の効果の一端が認められた。

高分子被覆電極による生成物選択性の制御

被覆電極により下式のような主反応の顕著な選択性制御が可能な例が見い出された。

$$Ph\text{-}CH(OH)\text{-}COOEt \xleftarrow[\text{Graphite cathode}]{2e + 2H^+} Ph\text{-}C(=O)\text{-}COOEt \xrightarrow[\text{Poly-L-tryptophane or Poly-4-vinylpyridine coated cathode}]{e + H^+} EtOOC\text{-}C(Ph)(OH)\text{-}C(Ph)(OH)\text{-}COOEt$$

$$Ph\text{-}C(=O)\text{-}Me \xleftarrow[\text{Platinum Anode}]{-2e\ -2H^+} Ph\text{-}CH(OH)\text{-}Me \xrightarrow[\text{Poly-pyrrole/iodine-coated platinum anode}]{-?e\ -?H^+} \text{Unknown products}$$

電導性高分子実体電極による有機電解反応

沃素をドープしたポリピロール実体電極により脂肪族アルコールが電解酸化された。

T. nonaka, S. abe, T. komori and T. fuchigami

B 112

プルシアンブルーアナログ電極
～カーボンペースト・粉体電極の挙動

(東北大工) ○板谷謹悟・内田勇・正司正義・外島忍

1. 目的　プルシアンブルー(以下PBと略)の結晶構造(Fig. 1)は格子定数が約10 Åの面心立方体であるが，演者等が特に興味を持つ点はそれが混合原子価状態にある点，すなわちPBの場合には-CN-の炭素側が2価の鉄であり，窒素側が3価の鉄である事と，結晶がゼオライト性を有している点である[1] PB薄膜合成に用いた電解法の拡張からすでにルテニウム紫($Fe_4^{3+}[Ru^{II}(CN)_6]_3$)[2]，オスミウム紫($Fe_4^{3+}[Os^{II}(CN)_6]_3$)の薄膜を合成し，その電子移動反応を検討したが，多くの遷移金属シアン化物はPBと同様の三次元錯体を形成する事が知られており[3]，そのすべてについて電解合成法を適用する事は不可能である．広範なPBアナローグ中の電子移動反応を解明する為の一般的方法を開発する事は非常に重要の様に思われ，ここではPB及びそのアナログの粉体を用いた電極を調べた。

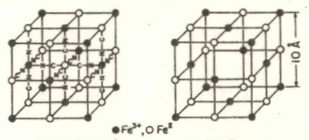


Fig. 1　プルシアンブルーの結晶構造 [1]

2. 方法　PB粉末はFe^{3+}と$Fe^{II}(CN)_6^{4-}$溶液(10～50 mM)を酸性中でゆっくり混合して，混合と同時に生成するPBを遠心分離後，酸(例えば0.1 M HCl)で繰り返し洗浄する。電導性を上げる為に使用したカーボンは通常のグラファイトあるいはアセチレンブラックである。薄膜として電極表面にコートする為に使用した高分子溶液はポリスチレン，PMMAさらにはPMMA-MAA共重合体等である。　適当な量比で混合されたPB，カーボン，高分子溶液を小型ミルで粉砕しコートした。他の場合にも同様である。

3. 結果及び考察

3-1. PB-カーボンペースト粉体電極；Fig. 2には電解法によって合成されたPB修飾Pt電極の1 M KCl (pH 4.0)中のCVを示した。+0.2 Vの対称性の高い波はPB($Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$)中の$Fe^{3+}$のredox反応によるものであり，+0.9 Vは$Fe^{II}$によるものである。反応式を形式的に次の様に書く。

$$\langle +0.2V \rangle \quad Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e^- \rightleftharpoons Fe_4^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$$

$$\langle +0.9V \rangle \quad Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 - 3e^- \rightleftharpoons Fe_4^{3+}[Fe^{III}(CN)_6]_3$$

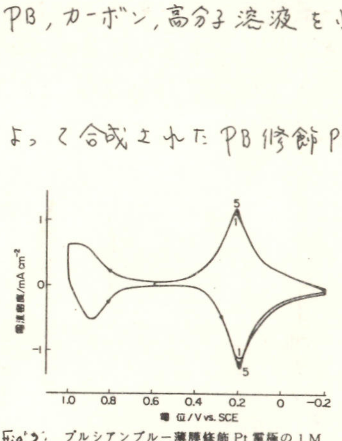


Fig. 2　プルシアンブルー薄膜修飾 Pt 電極の 1 M KCl (pH 4.0) 中でのボルタモグラム
図中の番号は電位掃引回数を示す。
電位掃引速度 20 mV/s

Fig. 2のCVは非常にゆっくりと結晶成長させた時の典型的挙動であり演者は"低電流挙動"と称している。結晶成長速度を上昇させた時に現われる，いわゆる"高電流挙動"は+0.2 Vの波がするどくピーク状になるものであった。[4]　Fig. 3にはPB-カーボンペースト・粉体電極の0.5 M K_2SO_4 (pH 3.0)中でのCVを示した。　+0.2 Vの高スピン鉄に対応する波は電解成膜の場合のいわゆる"高電流挙動"に相当しており，その還元ピーク電位は+0.19 V vs SCEであり，酸化ピーク電位は+0.22 Vであった。(Table 1)

+0.9 V の波もほぼ同電位に現われており，ここで検討した方法によって本質的な電子移動反応が測定可能である。ただし膜抵抗の影響を最少にする為には掃引速度を 1～5 mV/s としなければならない。

3-2 遷移金属－鉄シアノ錯体； Figs. 4 と 5 には 1 例として銅-フェロシアン化錯体（$Cu_2^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]$）及びニッケル-フェロシアン化錯体（$Ni_2^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]$）の 0.5 M K_2SO_4 中の CV を示した。この両者の場合，明確な波は 1 つであり，PB の場合の様は 2 種の波を与えない。Cu-Fe cyanide の場合のピーク電位は約 +0.7 V であり，Ni-Fe cyanide では +0.63 V であった。観測される電流は合成された錯体の酸化過程によるものである事を考慮すると，次の様に高スピン側のイオンの電子移動反応によるものではなく，低スピンの Fe^{II} の酸化反応と考える事が出来る。

$$Cu_2^{2+}[Fe^{II}(CN)_6] - e^- \rightleftharpoons Cu_2^{2+}[Fe^{III}(CN)_6] \quad ; \quad Ni_2^{2+}[Fe^{II}(CN)_6] - e^- \rightleftharpoons Ni_2^{2+}[Fe^{III}(CN)_6]$$

ここで特に興味ある事実は，低スピン鉄イオンの"格子内での標準電位"は対イオン種によって大きく影響される点にある。ここで問題としている低スピン鉄イオンに相当する溶液中の化学種はフェロシアン化鉄（$Fe^{II}(CN)_6^{4-}$）であるが，この標準電位との比較からは PB では異常にシフトしており，Cu-Fe cyanide さらに Ni-Fe cyanide の順に負電位側に移動する。

高スピン鉄イオンを有するシアン錯体（$Fe^{3+}[M(CN)_6]$；M = Fe, Ru, Os）では鉄イオンの電子移動反応はほぼ同電位（～0.2 V vs SCE）で起る事実，と両者の対比は，格子エネルギーを含めた標準電位の考察にとって重要と思われる。さらに応用上において実際の電極調製（触媒電極，電池等）に示唆を与えるであろう。

TABLE 1

物質名 1)	構造式	還元ピーク電位 2) /V(vs SCE)	酸化ピーク電位 2) /V(vs SCE)
Fe-Fe Cyanide	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	0.19 (0.84)	0.22 (0.90)
Fe-Fe Cyanide*		0.20 (0.86)	0.20 (0.92)
Fe-Ru Cyanide	$Fe_4[Ru(CN)_6]_3$	0.19	0.24
Fe-Ru Cyanide*		0.20	0.23
Fe-Os Cyanide*	$Fe_4[Os(CN)_6]_3$	0.16 (0.95)	0.19 (0.97)
Ni-Fe Cyanide	$Ni_2[Fe(CN)_6]$	0.62	0.65
Cu-Fe Cyanide	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	0.68	0.71

1) *印は電解成膜。 2) カッコ内は酸化方向のピーク電位。

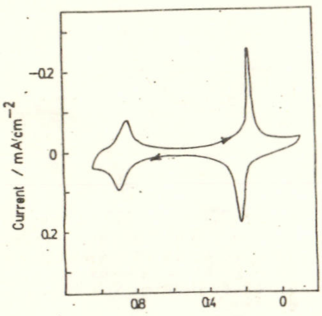


Fig. 3 Cyclic voltammogram of PB modified GC electrode in 0.5M K_2SO_4 (pH 3.0) Scan rate 2mV/s

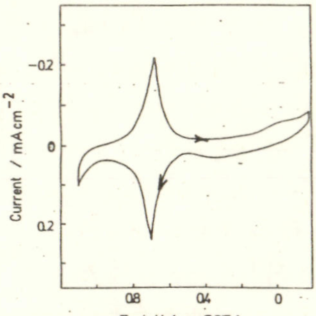


Fig. 4 Cyclic voltammogram of Cu-Fe cyanide modified GC electrode in 0.5M K_2SO_4 (pH 3.0) Scan rate 1mV/s

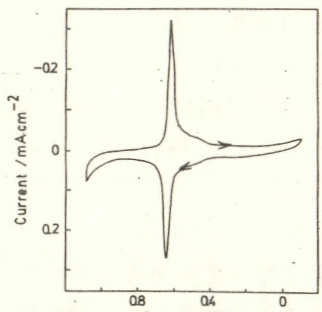


Fig. 5 Cyclic voltammogram of Ni-Fe cyanide modified GC electrode in 0.5M K_2SO_4 (pH 3.0) Scan rate 1mV/s

文献）1) 板谷，内田，外島，化学，37, 601 (1982). 2) Itaya, et. al., J. Am. Chem. Soc., 104, 3751 (1982). 3) Robin, Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 247 (1967). 4) Itaya, et. al. J. Am. Chem. Soc., in press.

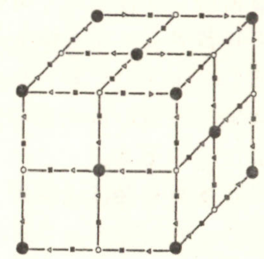
B 113

プルシアンブルー修飾電極上での酸素還元

東北大学 工学部

°正司信義，板谷謹悟，内田勇，外島忍

［目的］ Prussian Blue（PB）：$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$は面心立方構造をとるゼオライト的な無機結晶体で、約3.5Åの空孔を有しPBの酸化・還元時にはPB膜の電荷を中和するために、この空孔内にカチオンあるいはアニオンの出入りが行なわれることが分っている。[1] 更にPBの還元体であるPrussian Whiteは強い還元力を示すことが筆者らの実験で明らかになっている。[2] これら2つのことからPB膜は3.5Åの"分子ふるい"を有する電子メディエーターの場として捉えることができる。[3] 筆者らはこのPBの特異な性質を酸素還元に応用し、興味ある結果を得たのでここに紹介する。



●:Fe^{II} ○:Fe^{3+} ▲:C ■:N

Face center model of Prussian Blue

$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$

［方法］ PB修飾電極 PB膜は20mM $FeCl_3$（in 0.02M HCl）と20mM $K_3Fe(CN)_6$との等量混合溶液中でグラシーカーボン（GC）電極を定電流下（2～32 μA/cm²）で還元することにより得られる。PB修飾電極は電解後0.01M HClで十分洗浄した後、1M KCl（pH3.0）中でCyclic voltammogramの形が安定するまでPotential Scan（+0.6V～-0.2V vs SCE）を行なった。PB量（mc/cm²）は-0.2V～+0.6Vの間でCyclic voltammogramを積分して求められる。支持電解質には1M KCl，0.5M K_2SO_4を用いそれぞれHCl，H_2SO_4でpHを調整した。電解液には常にO_2又はN_2ガスを通気し飽和状態にしてある。測定はRDE又はRRDEを用いて、 Step Wiseに定常状態下で行なった。電位はすべてSCE基準である。

［結果］ 1.PB修飾電極による酸素還元 Fig.1は0.5M K_2SO_4（pH3.0）中でのRRDEを用いた酸素還元の電流－電位曲線である。PB修飾電極では+0.2Vからディスク電流が立ち上がり、-0.15V付近で限界電流に達する。このときリング電流は流れず、PB修飾電極での酸素還元は水への4電子還元であると言える。これに対しGC電極では-0.25V付近からディスク電流が立ち上がり-0.75V付近で限界電流になるが、このときリング電流も流れ、この電位においてはGC電極は過酸化水素への2電子還元を行なっている。Fig.2はPBの膜厚を変化させたときのRDEによる電流－電位曲線である。限界電流値はPB量の増加とともにリニアーに増加する。

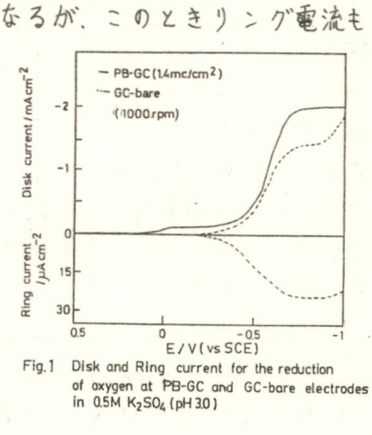


Fig.1 Disk and Ring current for the reduction of oxygen at PB-GC and GC-bare electrodes in 0.5M K_2SO_4 (pH 3.0)

2.PB修飾電極による過酸化水素の還元 Fig.3は1mM H_2O_2（in 1M KCl pH3.0）中でのRDEを用いた過酸化水素還元の電流－電位曲線である。PB修飾電極ではディスク電流は+0.4Vから立ち上がり、+0.1Vで限界電流に達する。これに対し、GC電極では相当する電位においてはディスク電流が流れず、過酸化水素の還元はおこっていない。

N. Shouji, K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima

［考察］ Fig.1に見られるようにPB修飾電極での酸素還元は本質的に4電子還元で、限界電流値はPB量に比例する。このことは反応が予想通りにPB膜内の空孔で行なわれていることを示している。Fig.4にPB修飾電極を用いた酸素還元のLevich plotsを示す。plotsは低回転数側からすでに原点を通る直線からはずれ、溶液中の酸素の拡散速度よりも酸素分子とPBとの反応が律速となっていることを示している。Fig.4のLevich plotsをKoutecky－Levich plotsに直すと同じ傾きの直線が得られる。このKoutecky-Levich plotsを$\omega \to \infty$に外挿してKinetic Currentを求め反応速度を計算したのがTable 1である。

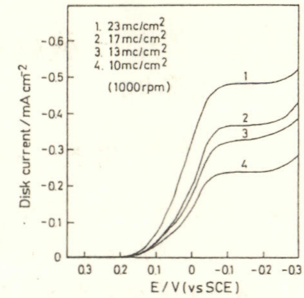


Fig.2 Current-Potential curves for the reduction of oxygen at PB-GC electrodes in 1M KCl (pH 3.0)

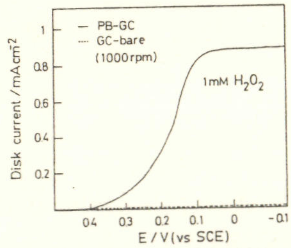


Fig.3 Current-Potential curves for the reduction of H_2O_2 at PB-GC and GC electrodes in 1M KCl (pH 3.0)

又、PB修飾電極は過酸化水素の還元に対しても活性である。Fig.3に見られるように過酸化水素の還元電流はPBの還元が始まる+0.4Vから立ち上がり、+0.1Vで限界電流となる。これはPB修飾電極での酸素還元がPB還元のピーク電位+0.2Vから始まり−0.15Vで限界電流に達するのとは対照的である。この様にPB修飾電極は過酸化水素の還元に対して非常に活性で、酸素還元よりもアノード側で限界電流に達する。

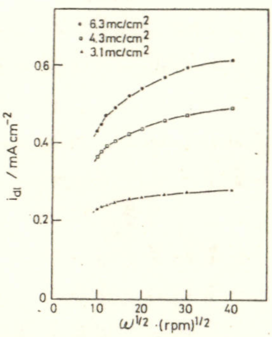


Fig.4 Levich plots for the reduction of oxygen at PB-GC electrodes in 1M KCl (pH 3.0)

従ってPB修飾電極での酸素還元の生成物が、2電子還元で生成する過酸化水素であっても、直ちに水へ2電子還元されてしまい、PB修飾電極での酸素還元が水への直接4電子還元であるのか、或いは過酸化水素を経由する2電子・2電子還元なのかは判別できない。Fig.1のPB修飾電極の電流−電位曲線で−0.75V付近に見られる限界電流は下地のGC上での酸素還元によるもので、生成物の過酸化水素はPBによってさらに水へ還元されるためリング電流には現われない。

Γ_{PB} [mc/cm²]	[mol/cm²]	i_k[mA/cm²]	k_{O_2}[1/SM]
3.1	8.1×10^{-9}	0.301	1.12×10^{2}
4.3	1.1×10^{-8}	0.549	1.56×10^{2}
6.3	6.5×10^{-8}	0.721	1.40×10^{2}
			Avg. 1.38×10^{2}

Table 1 Kinetic data for the reduction of oxygen at PB-GC electrodes

以上、PB修飾電極での酸素還元についてこれまでに得られた結果について紹介したが、まだ不明な点が多く、現在検討中である。

(reference)

1. Kingo Itaya, Tatsuaki Ataka, Shinobu Toshima, J. of Amer. Chem. Soc. (*in press*)
2. Kingo Itaya, Isamu Uchida, Shinobu Toshima, J. of Phy. Chem. (Accepted)
3. 板谷謹悟，内田勇，外島忍，化学，37(8)，33 (1982)

N. Shouji, K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima

B 114

キノン修飾電極の光電気化学

東北大学薬学部
○藤平正道・田崎誠亮・長哲郎・T. Kuwana

〈目的〉

半導体－溶液界面での色素増感の研究は、エネルギー変換、光合成初期過程の研究などとの関連で近年盛んに行なわれている。多くの場合、色素増感光電流は半導体－溶液界面に吸着した励起色素と半導体との間の直接の電子移動によることが示されている。半導体の型によって図1a,bに示すように両方向の電荷移動が半導体溶液界面では可能となるが、一方金属－溶液界面では図1Cに示すような機構、あるいは金属へのエネルギー移動によって色素増感光電流は観測されないと考えられている。しかしながら溶液内の光化学反応による生成物あるいは反応中間体が電極反応活性である場合には金属電極上でも容易に光電流が観測され[1]、したがって半導体電極での光電流への溶液内反応の寄与もまったく無視することはできないであろう。しかしながらこれまでの多くの研究では、例えば半導体－ローダミンB水溶液系での光電流の大部分は吸着分子による色素増感によるとされており、一方金属－溶液界面では吸着色素の励起エネルギーは全て電極によって失活されるため溶液内反応の寄与のみによるとされてきた。しかし本当にそうであるかどうかについては疑問が残るが、電極－色素溶液界面を対象としているかぎり、実験的に吸着分子の寄与と溶液内分子との寄与を区別することは比較的困難である。そこで色素を化学結合で電極表面に固定するいわゆる化学修飾電極を用いれば、溶液内の反応の寄与なしに表面過程だけによる光電流の観測が可能となり、上記の疑問のいくつかについて解答が得られると思われる。このような観点から今回は、その溶液内での光化学反応が既に詳細に研究されているアントラキノン－アルコール系を利用して、アントラキノン修飾電極上での光電流量子収率[2]と溶液内光化学反応による光電流から得られた光量子収率[3]との比較から電極表面に固定されたアントラキノン励起分子の電極による失活速度について考察した。

〈方法〉

キノン化合物としては2－アミノアントラキノン（AAQ）、2－(N－メチル)アミノメチルアントラキノン（MAMAQ）および2－(N－エチル)アミノメチルアントラキノン（EAMAQ）を先の[2]アミド結合法で固定した。ただし基板電極は東海カーボン製GC-30Sグラシーカーボンを用いた。比較のために溶液中で用いたアントラキノンアミド誘導体はAAQ、MAMAQ、EAMAQを塩化アセチル、塩化ベンゾイルと反応させて得た。溶液中での光化学反応の量子収率は金蒸着光透過性電極を用いてイルミネーショ

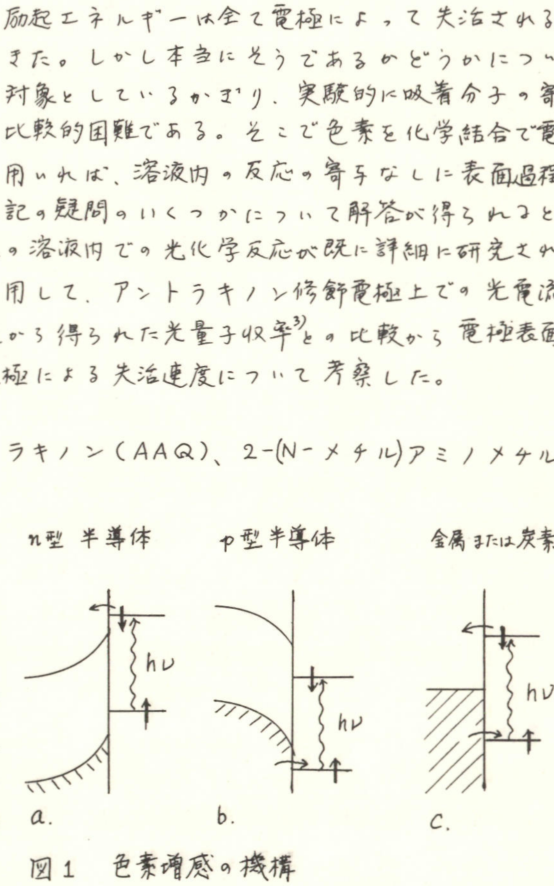


図1　色素増感の機構

M. Fujihira, S. Tasaki, T. Osa, T. Kuwana

ンステップクロノアンペロメトリーにより決定した。[3)]

〈結果と考察〉

AAQ、MAMAQ、EAMAQのベンズアミド、アセトアミド誘導体のイソプロピルアルコール溶液のサイクリックボルタモグラムはいずれも−0.7V と −0.8V vs. SCE にAQ/$AQ^{\bar{\cdot}}$、$AQ^{\bar{\cdot}}/AQ^{2-}$に対応する可逆波を与えた。一方イソプロピルアルコール自身はGC上では+1.3V、金OTE上では+0.5Vより正の電位でアノード酸化された。一方GC上に固定されたAAQ、MAMAQ、EAMAQは明確な二段波ではないが電極表面に固定された化合物に特有な可逆な吸着波のような波を与え、そのFaradaic電気量から1.6〜1.2×10^{-10} mol cm^{-2}の表面濃度で固定されていることが分った。修飾GC電極あるいは溶液中にキノン類を含む系で光照射すると、電位がキノンの可逆波より正であれば、イソプロピルアルコールの酸化が起こらない電位領域でもアノード光電流が観測された。これは次式

$$2AQ + h\nu + 2OH^- + (CH_3)_2CHOH \longrightarrow 2AQ^{\bar{\cdot}} + 2H_2O + (CH_3)_2CO \quad (1)$$

$$AQ^{\bar{\cdot}} \longrightarrow AQ + e \quad (2)$$

に示す反応による。ただしAAQ誘導体の場合、溶液中でも電極上に固定された場合でもその光電流はMAMAQ、EAMAQ誘導体に比較しはるかに小さい値を示した。これはアミノ基とアントラキノンとの間にメチレン基が介在していない場合には最低の励起状態がCT状態となってアルコールからの水素引き抜き能力が低下したためである。溶液中での光化学反応の量子収率は2−メチルアントラキノンの量子収率Φ′に対して次式により、相

$$R_\Phi = \frac{\Phi}{\Phi'} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\,\frac{i_x}{i_x'}\,\frac{i'}{i} = \frac{R_P}{R_\varepsilon R_i} \quad (3)$$

対的に与えられる[4)]が、AAQおよびEAMAQのアセトアミド、ベンズアミド誘導体に対して、それぞれ0.006, 0.001, 1.4, 1.3の値が得られた。メチルアントラキノンの量子収率はほとんど1であると報告されているので、EAMAQ誘導体に対する1より大きな値は多分実験誤差によるものと考えられる。いずれにしてもアミノ基とアントラキノンとの間にメチレン基を一つ介在させることにより、最低励起状態は$n-\pi^*$三重項状態となり水素引き抜き反応によるアルコールの酸化反応(1)は溶液内では100%の量子収率で進行すると結論できる。一方GC上に固定されたMAMAQ、EAMAQの量子収率も先の方法[2)]によりもとめたが0.01〜0.02であり、溶液中のそれに比べはるかに低い。その原因としては電磁波の強度が界面領域で低下することと、電極による励起エネルギーの失活が考えられる。前者についてはGCの光学定数1.66−0.7iおよびイソプロピルアルコールの1.38から計算でき[5)]0.78となり大きな低下を説明できない。したがって量子収率の低下は主として電極による失活過程が速いためと説明してよかろう。この失活過程の速度定数はアルコールと励起キノンの反応速度定数$10^6\ M^{-1}s^{-1}$とアルコールの濃度とを考慮して、その量子収率の値から$10^9\ s^{-1}$と推定された。

文献　1) R. Memming, G. Kursten, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 4 (1972), 2) M. Fujihira, S. Tasaki, T. Osa, T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., 137, 163 (1982). 3) M. Fujihira, ibid., 130, 351 (1981); 138, 89 (1982), 4) 藤平正道、T. Kuwana 本年会要旨 5) W. N. Hansen, J. Opt. Soc. Amer., 58, 380 (1968).

B 115

ルテニウム(II)ビピリジン錯体とビオローゲンポリマーで被覆されたカーボン電極の光応答性

東農工大・工　小山 昇, 山本久生, 加藤 守松
理研　金子正夫, 山田 瑛

1. カーボン電極をポリスルホン酸系高分子膜で被覆し, その膜中に $Ru(bpy)_3^{2+}$ およびビオローゲン(略称 MV^{2+})を静電的結合によって挿入固定した被覆電極は, 支持電解質のみを含む溶液中で可視光照射により光応答性を示す。この光電流は, 電極電位により光アノード電流および光カソード電流に変化する[1]。高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体(水不溶性)と高分子 MV^{2+}(水不溶性)とを電極に被覆しても光応答性を得ることができ, また両化合物を二層構造にすることで, 光応答の特性を変えることができる。またカーボン電極表面に Pd を析出させた電極では光カソード電流の挙動が変わる。またナフィオン膜に $Ru(bpy)_3^{2+}$ および MV^{2+} を保持し, 膜の片側表面を金属薄膜で覆った膜電極でもその光応答性が観察される。以上の結果を報告する。

2. 電極材料として, basal plane pyrolytic graphite (BPG) を用い, 被覆膜として, パーフロロスルホン酸のナフィオン-125を用いた。ナフィオンのストック溶液一定量をBPG電極表面に塗布し, 次に $Ru(bpy)_3^{2+}$ や MV^{2+} を含む溶液に浸し, 被覆電極を作製した。また, BPG電極上に Pd を電解析出させ, この電極に上記と同様の被覆を行った。また Ru 錯体および MV^{2+} の高分子として図1の化合物が使用された。またナフィオン膜への Ru 錯体および MV^{2+} の保持は次のようにして行なわれた。ナフィオン膜を過塩素酸で洗浄し, 次に 1 M NaOH 水溶液で煮沸後, 十分水洗した。この膜を Ru 錯体と MV^{2+} ストック溶液に浸漬してこれら化学種を膜に挿入した。挿入化学種濃度は分光学的方法により評価した。この膜を水洗し乾燥後, RuO_2 薄膜を被覆し膜電極を作製した。測定溶液は, 支持電解質として, 0.2 M CF_3COONa (pH = 2.0) を含んでいる。

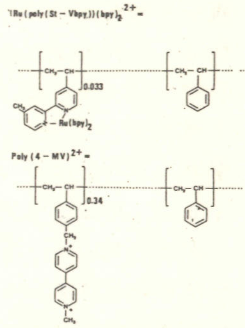


Figure 1. Viologen polymer and polymer pendant $Ru(bpy)_3^{2+}$ complex

3. 電極被覆膜中に挿入したレドックス活性種はきわめて安定であり, サイクリックボルタモグラムによれば, それぞれ $Ru(bpy)_3^{2+/3+}$ と $MV^{2+/+\cdot}$ の標準酸化還元電位は 1.10 V と −0.62 V (対 飽和食塩カロメル電極)の値をもつ。膜中での Ru(III/II) および $MV^{2+/+\cdot}$ 間の電子移動速度は, 10^{-8} ~ 10^{-10} $cm^2 s^{-1}$ であった。被覆膜電極を溶液に浸し 400 ~ 800 nm の光を照射すると, 0.5 V 以下の電位では光カソード電流を生じる。0.5 V 以上の電位では光アノード電流を生じる。光カソード電流に対する作用スペクトルは図2のようになり, 光応答機構に Ru(II) の励起状態が関与していると推定できる。一方, $Ru(bpy)_3^{2+}$ と MV^{2+}

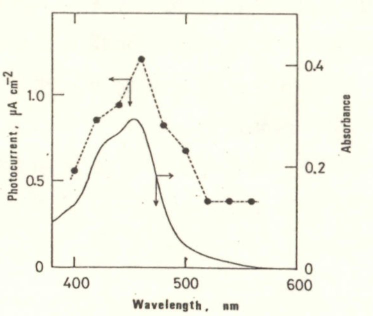


Figure 2. Action spectrum for the cathodic photo-current observed with the coated electrode, coverages of which are $\Gamma_{Nafion} = 1.05 \times 10^{-4}$ g cm^{-2}, $\Gamma_{Ru} = 3.5 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} and $\Gamma_{MV} = 6.0 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2}, at the potential of −0.32 V vs. SSCE : (●), experimental, (—), absorption spectrum of 0.025 mM $Ru(bpy)_3^{2+}$ solution.

N. OYAMA, H. YAMAMOTO, M. KATOH, M. KANEKO, A. YAMADA

を含んだ測定溶液に未修飾カーボン電極を浸して光照射しても光電流応答は得られない。すなわち，ルテニウム錯体は，励起状態から種々の電子受容体に電子移動を行なうが，その逆電子移動反応であるRu(Ⅲ)とMV^{+}との溶液内電子移動反応が速いためと考えられる。測定溶液に酸素を飽和した時，光カソード電流は100倍も増大する。このルテニウム錯体を高分子薄膜の形にして電極に被覆しても，光応答性が見られ，光電流が得られる。電子受容体のメチルビオローゲン等を高分子化して，その薄膜をRu錯体膜上に被覆した二層構造とすると，すなわちRu錯体を電極表面側に高密度で固定化した時，光カソード電流は増加し，光アノード電流は減少する（図3）。またビオローゲン高分子を電極表面側に高密度で固定化した時，光アノード電流は増加し，光カソード電流は減少する。その光応答機構は図4の機構と考えられる。

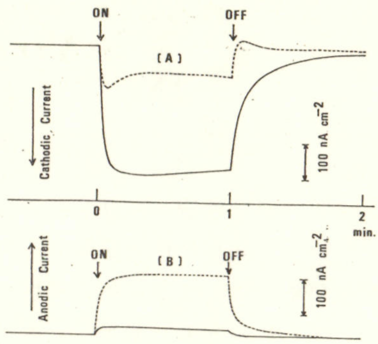


Figure 3. photocurrents induced at [BPG/ Ru(poly(St-Vbpy))$(bpy)^{2+}$/ poly(4-MV)$^{2+}$] bilayer coated electrode (solid line) and at [BPG/ homogeneous mixture of two polymers] one-layer coated electrode (dashed line) in 0.2M CF_3COONa solution adjusted to pH = 2.0, where $\Gamma_{Ru} = 1.2 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} and $\Gamma_{MV} = 2.9 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2}. Photocurrents were measured at -0.2 V (A) and at +0.7 V (B).

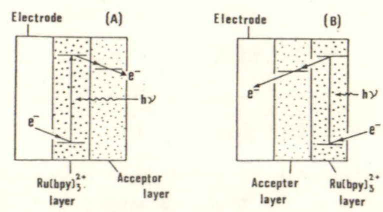


Figure 4 Bilayer coating films desired for the product of the photocurrents: (A), cathodic current; (B), anodic current.

次に，H_2PdCl_4の水溶液から電解還元反応によりBPG電極表面にPdを析出させ，その後ルテニウム錯体とメチルビオローゲンを固定したナフィオン膜で被覆し，被覆電極を作製した。この電極の光応答性を検討し，その結果を図4に示す。Pdをコーティングした時，0.0から0.6 V vs. SSCEの電位領域での光カソード電流は，増大し，+0.3 V付近で最大値を示した。電極電位が0.2 Vより負側では，光カソード電流は減少した。これは，析出させたPdOの還元に寄因すると考えられる。

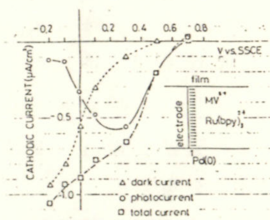


Figure 5.

次に，$Ru(bpy)_3^{2+}$およびMV^{2+}をナフィオン膜に保持した膜電極を作製した。膜の片側面に付着されたRuO_2薄膜から白金線で接触をとり，この膜をCF_3COONaを0.2M含むpH7の水溶液に浸漬し，対極として白金網を用い，室温下で500ワットキセノンランプからの光をRuO_2薄膜の反対側から照射すると，−0.3ボルト対SSCEの電位で約10μA/cm²のカソード光電流が生じ，+0.8ボルト対SSCEの電位で約160μA/cm²のアノード光電流が生じた。このナフィオン膜中に白金等を析出させると光電流は約10倍増加する。これは，白金析出による電極有効面積の増加によるのか，あるいは触媒作用によるのか検討中である。

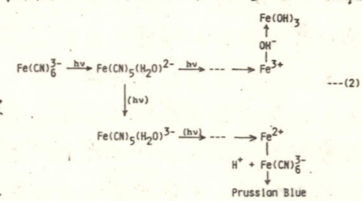
(1) N. Oyama, S. Yamaguchi, M. Kaneko and A. Yamada, J. Electroanal. Chem., in press (1982)

B 116

ポリビニルピリジン・$[Fe(CN)_5]_n$ 錯体被覆カーボン電極の光応答性

東農工大工　○山本久生，小山昇

１．　Moggi 等は $Fe(CN)_6^{3-}$ 溶液にU.V.または可視光を照射すると，主反応として，
$Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe(CN)_5(H_2O)^{2-} + HCN + OH^-$ ----(1)　　が起こることを報告した。[1] さらに長時間の光照射を行なうと副反応により全体の反応機構は(2)式のようになると推定されている。溶液中の $Fe(CN)_6^{3-}$ の光分解反応はこのように複雑な過程であり，完全には理解されていない。一方，Bowen と Hurlen[2] は不動化した鉄電極を $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ を含む溶液に浸漬した時，光照射下で $Fe(CN)_6^{4-}$ の光励起により光アノード電流が生じることを報告した。この光電流は電極上に吸着された $Fe(CN)_6^{4-}$ の光励起反応によって生じると考えた。本研究では Basal Plane Pyrolytic Graphite (BPG)電極表面に PVP・$[Fe(CN)_5]_n$ フィルムを被覆し[3]，この電極の光応答特性を調べる。高分子被覆電極の場合，電極作製条件や測定条件が調製可能なため光応答機構を明確化できると期待される。



２．　$Na_3Fe(CN)_5NH_3 \cdot 3H_2O$ から $Fe(CN)_5(H_2O)^{3-}$ 溶液を得，この溶液とポリ(4-ビニルピリジン)(PVP)メタノール溶液とを同量ずつ混合させて，PVP と $Fe(CN)_5^{3-}$ との混合錯体を形成した。得られた PVP・$[Fe(CN)_5]_n$ 溶液をBPG電極表面($0.17\,cm^2$)上に適量のせ，風乾して被覆膜を作製した。測定支持電解質として 0.2 M CF_3COONa を使用し，対極には白金線，参照電極には飽和塩化ナトリウムカロメル電極(SSCE)を用い，実験はアルゴン雰囲気下で行なわれた。光源は 500W Xenon Lamp を用い，カットフィルターを通して可視光のみを照射した。光照射前後において −0.5V〜+1.0V vs. SSCE の電位領域で，サイクリックボルタモグラム(CV)(電位走査速度 = 5 mV/sec)を測定し，$\Gamma_{Fe(CN)_5}$ の被覆濃度を CV の面積から求めた。光電流 $(i)_p$ は電極電位を一定にして測定した。ここで光電流 $(i)_p$ は照射下で測定された電流値と，暗状態の電流値との間の差であり，光照射によって流れた電子の総数 Q_p は $(i)_p$ を照射時間で積分した値である。

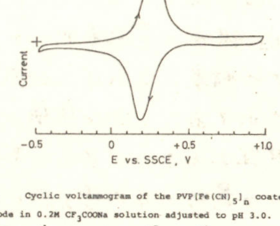


Fig. 1　Cyclic voltammogram of the PVP$[Fe(CN)_5]_n$ coated BPG electrode in 0.2M CF_3COONa solution adjusted to pH 3.0. At scan rate 100 mV s^{-1}. $\Gamma_{PVP} = 5.6 \times 10^{-7}$ mol cm^{-2} of pyridine units as PVP and $\Gamma_{Fe(CN)_5} = 1.4 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} of electroactive $Fe(CN)_5py^{3-}$ groups. $\Gamma_{Fe(CN)_5} = 1.1 \times 10^{-7}$ mol cm^{-2} was coated initially on the electrode surfaces.

３．　Fig.1 はこの被覆電極のCVである。またFig.2は光照射したときの光電流一時間曲線である。光アノード電流に対する浸漬溶液のpH依存性は，pH = 3.0 付近で最大の $(i)_p$ 値を示す。$(i)_p$ に対する他の実験条件の依存性は pH = 3.0 の溶液で主として検討された。Fig.3は電極電位を +0.8V vs. SSCE で一定にして光照射したときの光電流の作用スペクトルである。照射光が 420 nm で，

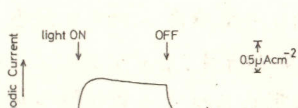


Fig. 2　Photocurrent responsed to ON and OFF of irradiation on the PVP$[Fe(CN)_5]_n$ coated BPG electrode in 0.2 M CF_3COONa solution adjusted to pH 3.0 at the electrode potential of +0.8 V vs. SSCE. $\Gamma_{PVP} = 5.6 \times 10^{-7}$ mol cm^{-2} and $\Gamma_{Fe(CN)_5} = 6.8 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2}.

H. YAMAMOTO, N. OYAMA

$(i)_p$ は最大値を取る。一方，溶液中での$[Fe^{II}(CN)_5]_{19}\cdot PVP$，または$[Fe^{III}(CN)_5]_{19}PVP$錯体の吸収スペクトルのピークはこれより多少短波長側にずれている。これらのスペクトル対応は，$[Fe(CN)_5]_nPVP$錯体の光励起化学種が光電流発生に寄与していることを示している。1～5分間の照射時間では，照射前後の金属錯体減少量$\Delta\Gamma_{Fe(CN)_5}$とQ_pとの間に切片を有する直線関係が成り立つ。一方，照射を15分間に伸ばすと，前記短時間光照射と比べ錯体の減少量は非常に緩慢になり，$Fe(CN)_5$は膜から解離することなく，また自己分解することなく光電流を発生する。さらに長時間光照射すると，光電流は非常にゆっくりと減衰する。例えば1時間光照射による光電流値と30時間光照射後の光電流値とを比較すると，30時間後では約25％の光電流値となった。以上のような$PVP\cdot[Fe(CN)_5]_n$錯体の光アノード電流応答挙動の機構を推定するため，溶存$Fe(CN)_6^{4-/3-}$錯体の光応答に関する文献(1)と(2)の機構を考慮し，次のような三つの反応機構を考えた。

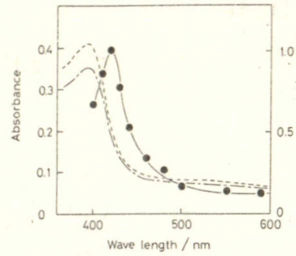


Fig. 3 Action spectrum for the anodic photocurrent observed with the coated electrode, coverages of which are $\Gamma_{PVP} = 1.1 \times 10^{-6}$ mol cm^{-2} and $\Gamma_{Fe(CN)_5} = 3.6 \times 10^{-8}$ mol cm^{-2}; (●), experimental, (----), absorption spectrum of 0.46 mM $[Fe^{III}(CN)_5]PVP$, (—— · ——), absorption spectrum of 0.46 mM $[Fe^{II}(CN)_5]PVP$.

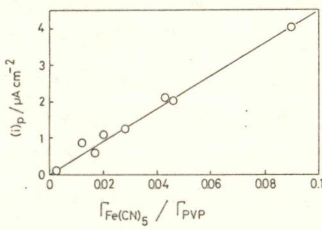


Fig. 4 Anodic photocurrent vs. $\Gamma_{Fe(CN)_5}/\Gamma_{PVP}$. $\Gamma_{PVP} = 5.6 \times 10^{-7}$ mol cm^{-2} is constant. Supporting electrolyte and Electrode potential as in Fig. 2.

(I) $Fe^{III}(CN)_5PVP + H_2O \xrightarrow{h\nu} Fe^{II*}(CN)_5PVP + \frac{1}{2}O_2\uparrow + 2H^+ \xrightarrow{-e^-} Fe^{III} + Fe^{III}(CN)_5PVP$

(II) $Fe^{III}(CN)_5PVP \xrightarrow{h\nu} Fe^{II*}(CN)_{5-n}PVP + nCN^\bullet \xrightarrow{-e^-} Fe^{III}(CN)_{5-n}PVP + nCN^\bullet$

(III) $Fe^{III}(CN)_5PVP \xrightarrow{h\nu} Fe^{II*}(CN)_5PVP^\bullet \xrightarrow{-e^-} Fe^{III}(CN)_5PVP^\bullet$

ここで金属錯体被覆電極，$\Gamma_{PVP} = 2.8 \times 10^{-7}$ mol(ピリジン単位)/cm^2，$\Gamma_{Fe(CN)_5} = 1 \times 10^{-9}$ mol/cm^{2}を使用して，+0.8V vs. SSCEの一定電位で30時間光照射を行ない，モルに換算したQ_pは1.9×10^{-8} mol/cm^{2}に相当した。もし(I)や(II)の反応機構で光化学反応が主として進むとすれば，$Fe(CN)_5$錯体の電極表面での濃度はゼロになっているはずである。しかしながら光照射後のCVの結果によれば，依然として$\Gamma_{Fe(CN)_5} = 2.5 \times 10^{-10}$ mol/cm^{2}の$PVP[Fe(CN)_5]_n$錯体が電極に保持されており，(III)の機構が支配的であると考えられる。ただしこの場合の$PVP^\bullet$という表現は便宜上のものであり，高分子の側鎖等が酸化されていると思われる。また電極作製後における最初の短時間光照射による$(i)_p$のpH変化および$\Gamma_{Fe(CN)_5}$の比較的急な減少（15分間光照射で初期$\Gamma_{Fe(CN)_5}$の10％減少）の挙動は，反応機構(I)も並列で起っていることを意味するように思われる。機構(I)によるO_2ガス発生の有無の確認実験は現在進行中である。次に電極表面に一定濃度のPVPを被覆し，挿入された$Fe(CN)_5$錯体の濃度を変えた時の$(i)_p$の変化をFig. 4に示す。この図から$(i)_p$は被覆膜中の$Fe(CN)_5$の濃度に比例することがわかる。$(i)_p$の電極電位に対する依存性を検討した結果，電位を+0.2V vs. SSCEよりマイナス側に設定すると光電流がカソード方向に逆転する。光カソード応答反応機構については今後の検討課題である。

(1) L. Moggi, et al., J. Inorg. Nuclear Chem., 28, 2589 (1966)

(2) W. Bowen and T. Hurlen, Acta Chem. Scan., A35, 359 (1981)

(3) K. Shigehara, N. Oyama and F. C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 103, 2552 (1981)

B 117

ヘテロポリ酸ーイオン会合体修飾電極 (1)

東北大工 ○内田 勇, 板谷謹悟, 外島忍
東北工大 目黒真作

1. 目的　ヘテロポリ酸は2種以上の無機酸素酸の縮合によって生じる高分子量(分子量2,000〜4,000)の無機縮合酸の総称である。この高分子電解質の電気化学的特長は, (i)一般に4〜6ケの電子を受け入れる可逆的な多電子還元系で, 特にMoをポリ元素とするファミリーは貴な還元電位を有し強い酸化力を有する。また中心元素(ヘテロ原子)を変えることにより, その酸化還元電位を巾広く変化させることもできる。(ii)ヘテロポリ酸自身は水溶性であるが, それらは極めて多くの塩基性有機化合物と不溶性のちんでん(イオン会合体)を形成する。われわれは, このヘテロポリ酸ーイオン会合体のヘテロポリ酸部に還元(酸化)反応中心(電子メディエーター)としての役割をもたせ, 対カチオン部に反応場(ホスト)としての役目をもたせた機能性修飾電極の研究を行っている。ポリ元素(Mo, W)とヘテロ元素(P, Si, As など)の組合せを変えることにより, メディエーター側の還元電位をその構造を変えることなく大巾に変え得る点と, ホスト側に多様な有機化合物を選べることの2点に注目して, 電極設計の新しい指針をこの手法により得ることを目的としている。

ここでは, 12ーモリブドリン酸($H_3[PMo_{12}O_{40}]$), 12ータングストリン酸($H_3[PW_{12}O_{40}]$)の二種類のヘテロポリ酸の (i) 不溶性単純塩, (ii) 第4級アンモニウム塩, (iii) カチオン性高分子電解質会合体 (iv) 塩基性色素会合体 (v) ピリジン系会合体, (vi) アルカロイド会合体, (vii) ポリエーテル会合体 等について, それらの単純修飾電極(GC又はカーボン粉体上に展開したもの)の電流ー電位曲線の結果を総括して報告する。

2. 実験　ヘテロポリ酸は市販の特級試薬をそのまま使用した。これを酸性溶液に溶解し, 対カチオン溶液(塩酸塩又は硫酸塩)を添加してちんでんを作らせ, 沪過, 洗條してイオン会合体を得た。これを有機溶媒(主として DMF)に溶解しグラッシーカーボン(GC)上に塗布・乾燥して修飾電極とした。またグラファイト粉末を当該溶液でimpregnateし, これをペースト電極とする実験も行った。GC電極はパイレックス管中にシーラント(埋込剤)なしで封入(これは有機溶媒に対してもリークフリーである)したもので, 断面を切り出しアルミナ研磨剤で鏡面仕上げをした。測定は 1N H_2SO_4 中, サイクリックボルタムメトリーによった。

3. 結果

図1に電極に固定しない12MoPのサイクリックボルタムグラムを示す。半波電位は $^1E_{1/2}=+0.33$, $^2E_{1/2}=+0.20$, $^3E_{1/2}=-0.03$ V vs SCE で, 解析によれば各波とも2電子移行の可逆波であることがわかる。12WPの還元波はこれよりも卑な側にある。なお, ここで使用したヘテロポリ酸は水に極めてよく溶け, 強吸着による表面波は生じない。

次に, この12MoPを, 上記の(i)〜(vii)までのイオン会合体としてGC上に固定した時の i ー E曲線の例を示す。ここで, 12MoPの表面被覆量は電流積分値から直ちに求め得る

が，同時に対カチオン部の固定量もイオン会合体の組成式が知れれば算出可能である。

(i)単純塩の場合；図2にAmとK塩の結果を示す。対称性のよい表面波を与え，ip vs v は1次である．元素分析による会合体組成は3(Am^{+} or K^{+})：1(MoP)であった。

(ii)第4級アンモニウム塩の場合；TBA(NBu_4^{+})は明瞭な波を与えないが，より長鎖のダイ・アンモニウム塩($C_5N_2Pr_6^{++}$−，$C_8N_2Et_6^{++}$−)は表面波を生じる．その結果を図3に示す。会合体組成は1.5($C_5N_2^{++}$，$C_8N_2^{++}$)：1(MoP)であった。

Fig. 1

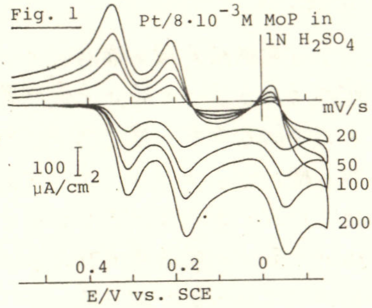


Fig. 2

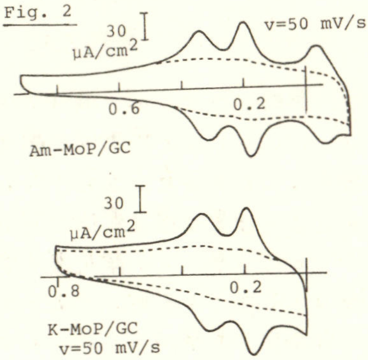


Fig. 3

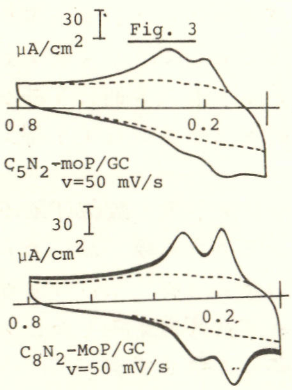


Fig. 4

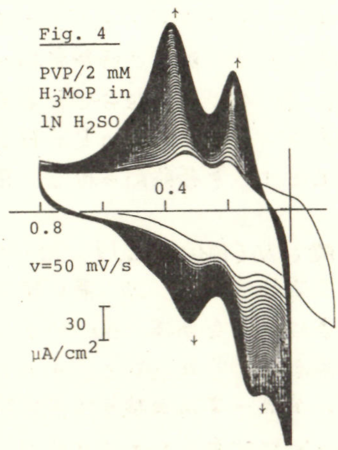
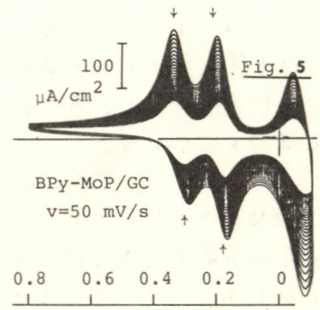


Fig. 5



(iii) カチオン性高分子電解質の場合；調べた会合体の多くは極めて安定で，有機溶媒に溶けない。図4にはPVP(ポリビニルピリジン)修飾電極上へのMoPのとり込みを示す。

(iv)ピリジン系会合体の場合；図5にビピリジン(BPy)-MoPの結果を示す。ipはスキャン回数と共に減少している。図6には，定常状態値でのBPy-MoPとPy(ピリジン)-MoPの比較を示す。Pyの方がより可逆であるが，安定性はBPyの方がよかった．組成比は3:1である。

最後に，(v)チオニン色素-WP(図7)，(vi)アルカロイド(Brucine, Strychinine)-MoPの結果のみ示す。なお，色素系とポリエーテル系の詳細は別に発表を予定している。

Fig.6 Comparison of Py-MoP(a) with BPy-MoP(b)

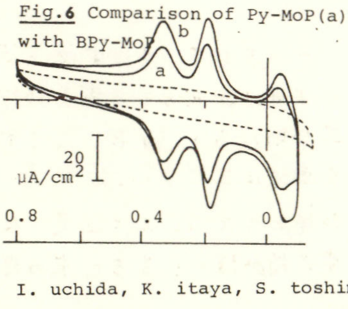


Fig. 7

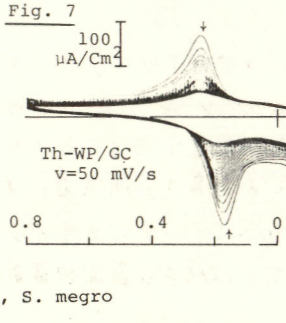
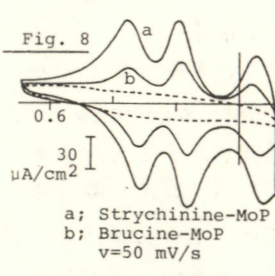


Fig. 8



a; Strychinine-MoP
b; Brucine-MoP
v=50 mV/s

I. uchida, K. itaya, S. toshima, S. megro

B 118

ヘテロポリ酸-イオン会合体修飾電極(2) ポリエーテル会合体について

東北大学 工学部

内田 勇、○緋田泰宏、板谷謹悟、外島 忍

(緒言)われわれはヘテロポリ酸-イオン会合体を用いる修飾電極の研究を行っており、その機能性発現の実施例を追求している。クラウンエーテル、ポリエチレングリコール(PEG)等のポリエーテル類はヘテロポリ酸と会合体を形成するが、これらを金属イオンの捕捉剤(ホスト)として使用したヘテロポリ酸修飾電極で興味ある結果を得たので報告する。ここでは特にPEG電極について述べるが、PEGは極めて安価で入手し易く、かつ平均分子量の異なるものを自由に選ぶことができるので、電極設計上特に有利な素材でもある。

(実験)市販のリンモリブデン酸(MoP)と平均分子量の異なるPEG(300、400、600、1000、2000、4000、6000、20000)をそれぞれ1M HNO_3と蒸留水に解かし、MoP溶液(40g/l)にPEG水溶液(20%)を撹拌しながら加え沈殿物を生成させた。その沈殿物を乾燥し、DMFに溶解させグラッシーカーボン電極(GC電極)に塗りつけ、DMFを蒸発させ、PEG-MoP修飾電極を得た。この電極についてサイクリックボルタンメトリーの測定を行った。

(結果と考察) <u>i) PEG(6000)-MoP/GC電極の i-E 特性</u> Fig.1にGC上でのPEG(6000)-MoP修飾電極のサイクリックボルタノグラムを示す。点線は裸のGCのバックグラウンドである。MoPの3つの酸化還元ピークが、300mV、200mV、0V付近にみられ、それぞれは2電子反応に相当すると思われる。

$$\text{PEG-PMo}_{12}(\text{VI})\text{O}_{40} \xrightleftharpoons{2e} \text{-PMo}_2(\text{V})\text{Mo}_{10}(\text{VI})\text{O}_{40} \xrightleftharpoons{2e} \text{-PMo}_4(\text{V})\text{Mo}_8(\text{VI})\text{O}_{40} \xrightleftharpoons{2e} \text{-PMo}_6(\text{V})\text{Mo}_6(\text{VI})\text{O}_{40}$$

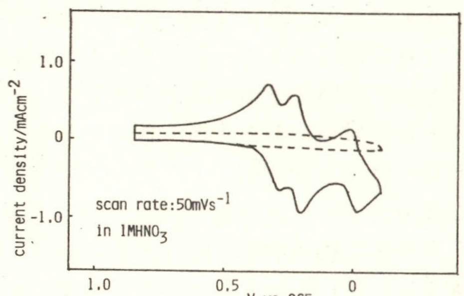


Fig.1

また、この修飾電極は50mVs^{-1}の速度で4000回(36時間)を越える掃引を行ってもピーク電流の減少は見られず極めて安定であった。Fig.2にvを変化させたサイクリックボルタノグラムを示した。そのピーク電流(i_p)をvに対してプロットすると、i_pはvの遅い範囲では1次に比例するが、速くなるとはずれてくる。しかし、平均分子量の小さいPEG-MoP修飾電極ではこれより広い範囲で直線関係を示した。また、電解質溶液の撹拌の影響がみられなかったことから、電極反応は修飾した膜中で起こっていることがわかる。ピークセパレーションのv依存性はほとんどなく、貴な方向か

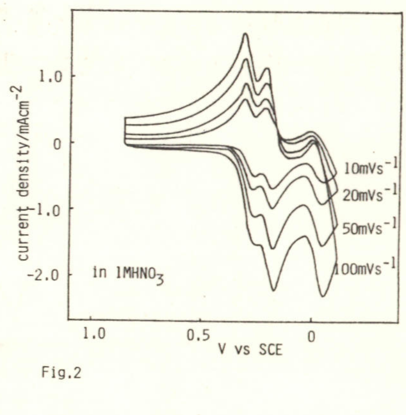


Fig.2

ら第1波、第2波、第3波とすると、ピークセパレーションは第1波と第3波がほぼ等しく40mV、第2波がそれより小さく30mV程度であった。

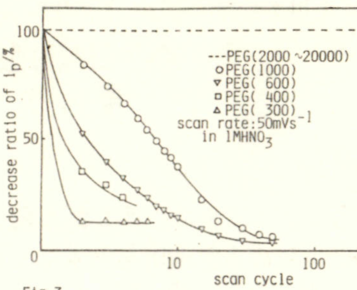


Fig.3

ii) 平均分子量の効果　　PEGには300から20000まで平均分子量の異なるものが市販されており分子量を変化させその効果をみた。平均分子量2000以上のPEGについては安定で掃引を何回繰り返してもほとんど変化しなかった。しかし、平均分子量1000以下では、掃引の回数が増すごとにi_pの減少がみられ、低分子量になるほどその傾向が著しい。この傾向をi_pの減少率と掃引回数のプロットでFig.3に示す。点線で示した分子量2000以上のPEG-MoP電極がいかに安定であるかわかる。これは平均分子量が大きくなるほど水に対する溶解度が小さくなることに関係しているものと考えられる。ピークセパレーションは分子量の違いによって変化はみられなかった。

iii) カチオンの効果　　PEGはクラウンエーテル類似の金属イオン捕捉作用をもつことが知られている。ここでは電解質溶液中にアルカリ金属イオン(Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+)、アルカリ土類金属イオン(Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+})及びアンモニウムイオンを添加した時のPEG-MoP電極のi-E特性を調べた。PEG(6000)-MoP電極についてK^+イオン添加時の例をFig.4に表す。添加と共にすばやくi_pが応答し、3波すべての電流値が減少、明瞭な酸化還元波を与えなくなる。この一度不活性になった電極を再びK^+フリーの溶液にもどすとi_pは再びもとの値に復帰した。このようなサイクリックボルタモグラムの変化はTableに示すように強い選択性をもつ。応答を示すカチオン種はカリウムイオンと類似の挙動を示し、他のカチオン種ではi_pの減少は全くない。また興味深いと思われることはその共存イオンを取り去ると最初の形を再現することである。カチオン応答の原因はMoPの固定剤として用いたPEGによるカチオンの捕捉作用によるものと思われる。PEGと強く相互作用を起こすカチオン種は膜中に取り込まれMoPの酸化還元反応を阻害すると考えられる。Fig.5にはK^+イオン濃度の対数と電気量(i-E曲線の積分値)の関係をプロットしてみた。p[K^+]が1.8付近で飽和するまでは電気量はK^+イオン濃度と共に減少する。一種のカチオン応答センサーと見なし得る。

Table　Effect of Cation

cation species	cation effect	cation species	cation effect
H^+	−	Mg^{2+}	−
Li^+	−	Ca^{2+}	−
Na^+	−	Sr^{2+}	+
K^+	+	Ba^{2+}	(−)
Rb^+	+		
Cs^+	+		
NH_4^+	−		

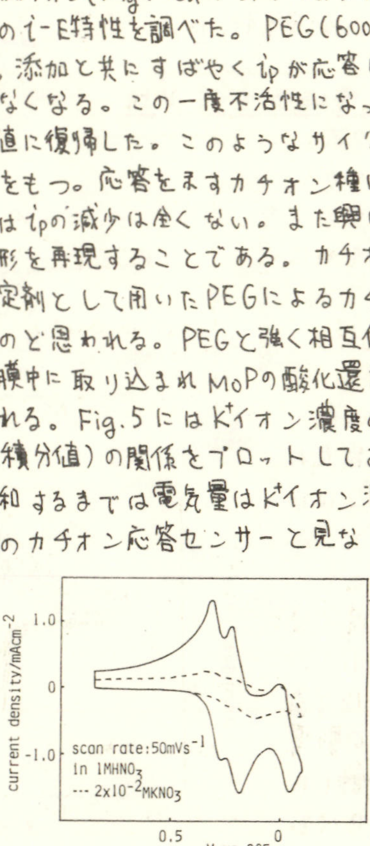


Fig.4

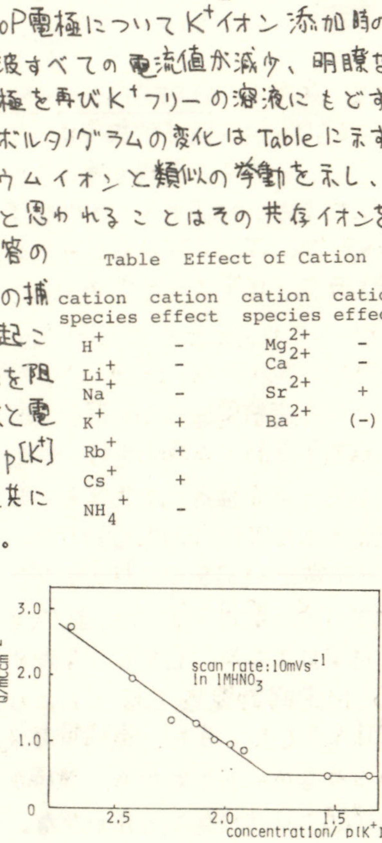


Fig.5

I.Uchida, Y.Akeda, K.Itaya, S.Toshima

プラズマ化学
アモルファス半導体

A 101～A 118

A 会 場

A 101

グロー放電による黒鉛の弗素化

上智大理工
小駒益弘．森脇隆夫．岡崎幸子

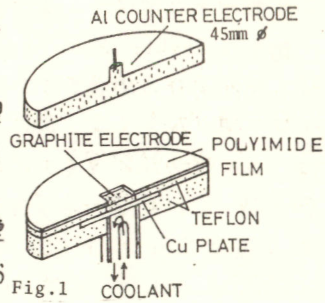


Fig.1

目的）弗化黒鉛は$(CF)_n$又は$(C_2F)_n$で表わされる層間化合物であり，テフロンを上回る潤滑．撥水材料として注目されている物質である。　現在弗化黒鉛の合成は．F_2ガス中での高温処理法[1]及び，Ragow等[2]によるF_2ガス中での高周波プラズマ法が知られている。今回我々は危険なF_2を用いずに原子状弗素を生じさせる方法として．半導体のドライプロセスで知られている各種のフロロカーボン気体のプラズマを応用し．室温低圧下という．おだやかな条件下で弗化反応を進行させる方法を試み，幾つかの興味ある結果を得た。

方法）　図1の装置の電極間隙は約20mmで，電源は交流(50Hz)及び直流の高圧電源を用いた。気体試料は日本酸素製のSF_6，CF_4，CF_2Cl_2で，流量は5～50 $cm^3 \cdot min^{-1} \cdot atm$，圧力は0.8～5.0 Torrであった。試料黒鉛板はPoco社製の高純度グラファイトを用いた。
又．表面状態の変化は．試料黒鉛表面の接触角測定，試料の質量変化．表面．断面の走査電子顕微鏡による観察，及びESCAによる定性分析によって調べた。接触角測定は液滴法を用い，走査電子顕微鏡は日立製のS-430型で．ESCAは島津製の750型を用いた。

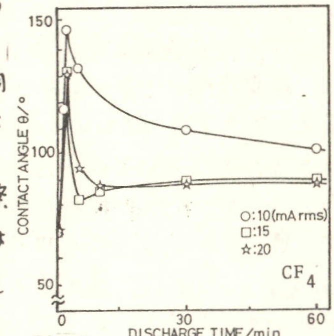


Fig.2

結果）　図2はCF_4雰囲気下において．交流放電を行った際の黒鉛試料表面の接触角θと，放電時間の関係である。θは放電開始直後に急上昇し，ほぼ1分後に最大値145°付近に達した後．下降に転じてゆく。

図3は直流放電の時のθの時間変化である。試料極を正極にした場合，θの上昇は認められるものの僅かであり，恐らく表面の弗化物は均一な膜状物質として生成しているとは云えない程度であろう。しかし試料極を負極にした場合全放電時間にわたってθはテフロンの100°を越える高い値を保ち続けている事が判る。

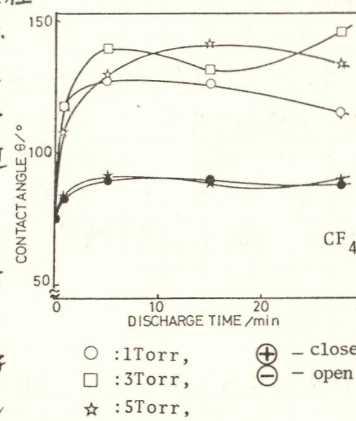


Fig.3

図4に試料質量の放電時間による変化を示した。Margrave[3]によれば，F_2を用いた高温弗化反応では弗素の付加と共に質量が増加する結果が得られている。しかしこの実験では全く逆の質量減少が見られ，減少速度の圧力依存性が．通常の物理的スパッタと比べて複雑で，かつ速度も速い。表面の接触角の増大とを合わせて考えた場合，放電

M. KOGOMA , T. MORIWAKI , S. OKAZAKI

による弗化黒鉛の生成反応は、気体の生成物が生ずる過程と並行して起っていると思われ、この点が高温弗化反応と異なっている。 直流放電では交流放電に比べて質量減少速度が極め大きい。又接触角測定の場合と同様に黒鉛電極を正極にした場合には、質量変化は現われない。

図5は CF_2Cl_2 及び SF_6 雰囲気内における交流放電時間と接触角θの関係であるが、これ等の気体中の放電ではθの値が大きくなる徴候は全く見られなかった。図6は、この際の試料質量の時間変化を示したもので、両試料気体とも、質量が減少する事が判る。減少速度はおよそ $CF_4 \geqq SF_6 > CF_2Cl_2$ の順になっている。これ等から CF_2Cl_2 , SF_6 共，放電表面の弗化物生成は全く無いと考えられる反面、質量減少のみが現われる事が判る。

放電試料の走査電子顕微鏡写真観察によれば、放電30分後には薄片状の生成物の間に、生成ガス突出の穴が多数開いた状態が見られた。60分以上の放電時間においても生成膜厚の顕著な増加は、試料断面の観察結果からは見られなかった。

図7に放電表面のESCAスペクトルを示した。(1)と(2)に、放電時間が5分と60分の試料のものを基線をずらして示してある。 689eVと284eV前後に二つの大きなピークがあり，それぞれ F_{1s} と C_{1s} に帰属する事ができた。又，グラファイト結合に起因する C_{1s} ピークに付随して，幾っかの小ピークが現われている。特に矢印(a)の約290eVのピークは、渡辺等の高温弗化反応での弗化黒鉛での289eVと良く一致している。矢印(b)のピークについては現在なお検討中である。

以上の結果をもとに，炭素内における放電活性種による弗化黒鉛の生成反応及び放電々極近傍におけるイオン等の再結合過程について考察を行う。

今回の実験で、CF_4 中で黒鉛電極を負極にした直流グロー放電を行う事によって、常温下においても弗化黒鉛層生成が可能である事を確認した。

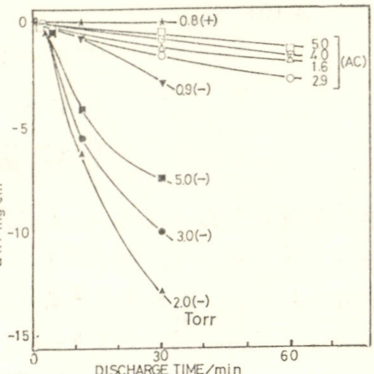


Fig.4

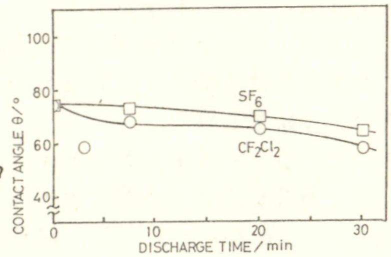


Fig.5

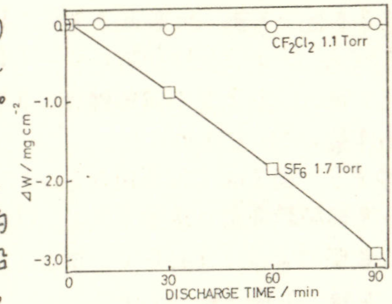


Fig.6

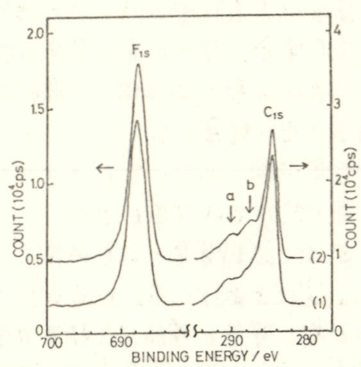


Fig.7

（文献）

1) 渡辺信淳：化学総説"新しいフッ素化学"日本化学会 (1980) 37

2) R.J.Lagow, J.L.Malgrave,and Coworkers,Polym.Sci.Technol.,355 (1974)5A,

3) A.K.Kuriskose and Margrave, J.Phys.Chem., 69,2772 (1965)

A 102

紫外線透過性、耐熱性の炭素質薄膜の合成

景山恭行(東京大学)、坂田朗・和田節子(電気通信大学)、明石和夫(東京大学)

〔目的〕 炭素・水素のプラズマを用いて実験を行なう時、石英基板にFig. 1に示すような吸光スペクトルがしばしば見受けられる。Fig. 1は、水素プラズマ中でのグラファイトのエッチングを測定する実験を行なった際、基板上で観察されたUVスペクトルである。ここでは、典型的な2つのスペクトルが観察される。グラファイト近傍で見られる波長依存性の弱いこぶの多いスペクトルと、短波長側へかけて急激に吸光を増すスペクトルである。一般に、炭素、水素のプラズマから基板上や放電管壁に生成した付着物は酸素雰囲気で加熱すれば取り去ることができる。このスペクトルを示す基板は、酸素・ガスのブルーバーナーで数分加熱するとようやく元の状態に戻すことができた。この物質は通常の炭素化合物よりはるかに耐熱性があり、しかも紫外線を透過する性質を持っていると予測された。そこで今回、石英基板上にこのスペクトルを出現させる条件の確定、及びこのスペクトルを引き起こす原因についての究明を試みた。

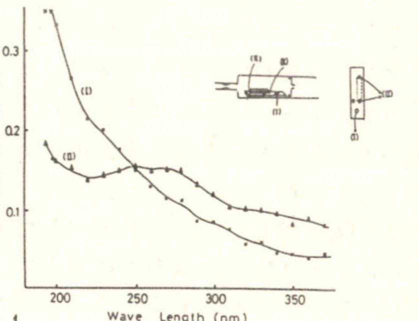


Fig.1

〔方法〕 放電管として石英管(φ30×50 l)を用い、その中に合成石英基板(信越石英製VIOSIL-SHS, 12×32×2 t)を設置しそこへ水素・メタンを導入してマイクロ波でプラズマをつくる。放電入力は150～600W、管内圧力は～1 Torr(ピラニ圧力計)に設定した。

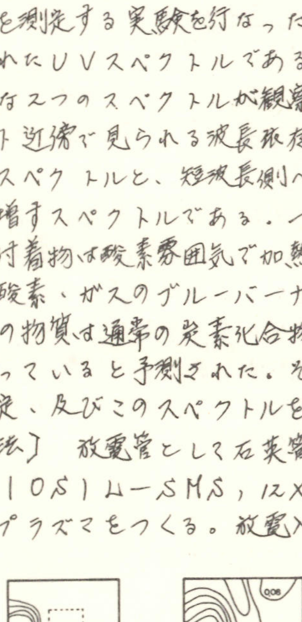


Fig. 2 石英基板上の炭素質物質の分布
(A) H_2雰囲気中でグラファイトのエッチング
　　┆┆ はグラファイトを置いた場所 (400W, 18分)
(B) H_2とCH_4の混合ガス
　　(300W, 18分)

〔結果〕 実験の種類として3種の方法を採用した。①放電管中に基板を置き水素ガスを流しプラズマをつくる。②、①の条件に加え基板上にグラファイトを載せて行なう。③水素ガスにメタンを5%加え①と同様に行なう。

300W・18分間、400W・18分間、600W・9分間の条件に分けて合計9種類の実験を行なった。300Wの場合、Fig. Iの(I)のスペクトルが③にのみ現われた。400Wの場合、(I)は②と③に現われた。600Wの場合、①,②,③共に(I)が見られた。これらの結果から(I)のスペクトルは炭素の存在化で特にメタンの存在により出現すること、及び600Wでは炭素の存在に関わりなく現われることが明らかになった。

Y.Kageyama, A.Sakata, S.Wada, K.Akashi

Fig.2に炭素の存在下でできる典型的な膜の形成の様子を示した。(A)はグラファイトを載せた基板、(B)はメタンを加えたガス中の基板である。図中の実線は240 nmにおける吸光度の大きさに応じた等高線である。一連の実験で基板の最大吸光度を示す位置でのスペクトルが測定された。

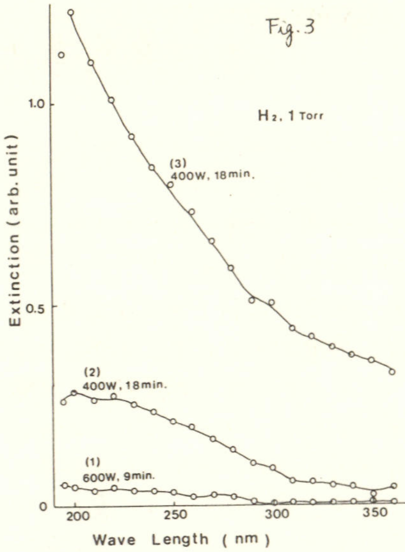


Fig.3

600 Wの実験から①で現われたスペクトルの原因について2つの可能性が考えられた。一つはこの放電入力になると石英管、基板が変質してこのスペクトルを示す物質を放出する。もう一つには壁や反応容器の隅に付着していた炭素が基板上へ堆積することである。付着した炭素の影響を除いて実験を行なうため新しい石英放電管を用いて①の条件で放電を行なった。600W、9分の放電を行ない、次いで400W・18分の放電を2度行なった際の結果をFig.3に示した。実験を重ねる毎に基板に付着する物質(おそらくは珪素質のもの)が増加することから、いったん管壁面が水素のbombardmentで荒らされると次第にスペクトルの原因となる物質が放出されやすくなることがわかる。一般に我々の用いた放電管では実験の継続につれ管壁が荒れ壁面に付着した物質はより大きな放電入力のプラズマや長時間の放電により再度放出されることが考えられる。

Fig.3で得られたスペクトルと炭素を含む実験で得られたスペクトルとは幾分異なったパターンをもっている。スペクトルは吸光度を軸にとると物質濃度により異なったパターンとなり物質の同定は難しいのでスペクトルの直線部分(220～250 nm)の吸光度の差を基準に規格化して、これらのスペクトルをFig.4に示した。Fig.3の珪素質のものとは明らかに異なったパターンが炭素の関与した実験で得られた。炭素の含有量とスペクトルパターンの関係は今後の課題である。

今回の実験で得られた物質の示すスペクトルはいわゆる半導体の吸収スペクトルの指数関数すそ(exponential tail)に似ている。第一近似として吸光度を吸収係数に置き換えバンドギャップを導出するための$(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}}$ vs $\hbar\omega$の測定曲線を求めると指数関数すそを持った直線群が得られる。今回の予備的実験から良質の炭素質膜の製造には放電管壁の"荒れ"を防止することの必要性が示唆された

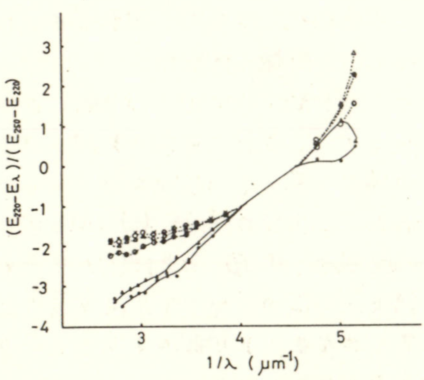


Fig.4　…… 炭素質膜
　　　—— 珪素質膜

A 103

炭素・水素の低温プラズマの固体生成物の分類とその構造

和田節子・坂田朗・新谷治生・湯郷成美・橋本満（電気通信大学）

〔目的〕 炭素を含む物質系のプラズマを扱う際に、好むと好まざるとに関わりなく、反応生成物の一種としていわゆるススやタールが、そして時には油状のものが目的としたものと同時に得られることはよく知られている。これらを統一的に理解するため、炭素と水素からなる最もシンプルな反応系の出発物質としてC－H結合のみからなるメタンを用い、固体生成物に照準を当て分類を試みた。これまで、演者らは3種の固体生成物が生成することを明らかにしてきた。すなわち、放電管内で放電初期にあるいは低電力の放電で生成されるいわゆるプラズマ有機薄膜（Aタイプ）、放電を持続するにつれ生成してくる黒いスス状の物質（Bタイプ）、放電の影響を受けなくなった場所でできる褐色の物質（Cタイプ）である。プラズマを真空中へ吹き出させると、上記の物質の他にラジカルや励起状態の分子が急冷されてできるスス状の物質（QCC）があることが明らかになった。今回この物質の生成条件を明らかにすると同時に、プラズマからの固体生成物の物性をUV、IR、NMR ESR，X線回析、電顕観察などにより構造解析をすすめ これら4群の物質の生成機構の解明と合わせて統合的な分類を試みた。

〔方法〕マイクロ波（2.45GHz）を用い、導波管と直交させて、図1に示した石英製の中空反応管（プラズマ反応室は φ33×50l）をくみこみ放電をおこさせる。

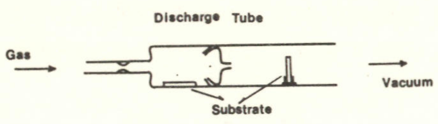


Fig. 1

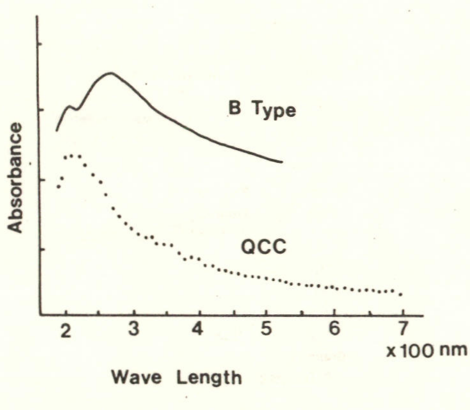


Fig. 2

プラズマ室の一方に原料ガスの導入口（～3φ）が、それと反対側に直径1φの細孔がもうけられた。メタンを4～5SCCMで反応管へ送り込み、管内圧力を無放電時で～1 Torrに設定した。この条件でプラズマ室中でのガス分子の平均滞在時間は～1 secである。放電を150～300Wで行なった。プラズマガスは細孔を通じて真空中へと定常的に放出される。この時生成される固体の捕集板（合成石英）を図示の如く設置した。

〔QCCの形成〕 メタンを4 Torrで放電させ、そのプラズマガスを真空中に吹き出させ、ビームと垂直に立てたサブストレート上に吹きつけた。放電開始から1分30秒たつと淡い黒色の物質が円状（5mmφ）に付着しはじめ、やがて濃い黒色の物質となる。吹き出し口からの距離を変えて補集すると、黒色物質は50

S.Wada, A.Sakata, H.Shintani, S.Yugo, M.Hashimoto mm離れた所までの間で成長が進むことがわかった。この物質の回りに薄褐色の物質が付着している。これらはメタノールに可溶であり、吸収スペクトル測定からポリインを含むCタイプ物質と同定された。この物質をメタノールで溶出した後、サブストレートに付着している黒色物質のUV−可視吸収スペクトルを測定した（Fig.2）。graphitic な黒色のBタイプ物質と明らかに異なった吸収極大（220nm）を持っている。X線回折（Fig.3）から、この物質はgraphiticな成分を持つが、その面間隔は通常のものより間のびしている。UV吸収から共役2重結合の存在が考えられるので、この物質は少くとも2つの構成要素（graphite微粒子と不飽和有機炭素鎖）を持っている。プラズマから急冷（quenched）され、炭素を骨格とし（carbonaceous），複合構造（composite）を持つので、この物質をQCCと略称した。この物質のESR測定の結果、非常に強いシグナルが得られ多くのラジカルを含んでいることが判明した。同時に生成されるCタイプ物質のNMR測定（Fig.4）の結果、Cタイプ物質はポリイン、オレフィン、芳香族化合物を主成分とする不飽和な有機物であった。プラズマ室から吹き出されたガス流中で、graphiticなクラスターが微粒子へと成長していくと同時に、放電管内でCH、CH_2，C_2Hなどの簡単な炭素・水素系ラジカルは縮重合反応をすすめつつ水素付加反応をし、ポリインなどの不飽和有機分子を形成していく。QCCはこのガスを急冷してある時点で反応を凍結したものといえる。プラズマ管内で管壁にBタイプ物質、ガス中にCタイプ物質の前身としてのラジカルという形で空間的に独立した存在領域を持っていたものに対し、プラズマを非平衡的に急冷することによりBタイプとCタイプの混合形態ともいうべき炭素質物質が生成する。

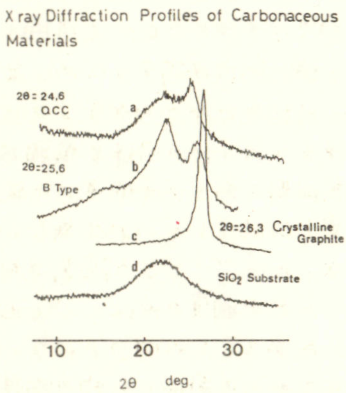


Fig. 3

〔固体生成物の分類〕 Fig. 5に固体物質の成長とその分類を模式的に示した。大きな矢印は炭素骨格の成長（clustering）を示し、細い矢印は水素付加反応（hydrogenation）を示す。

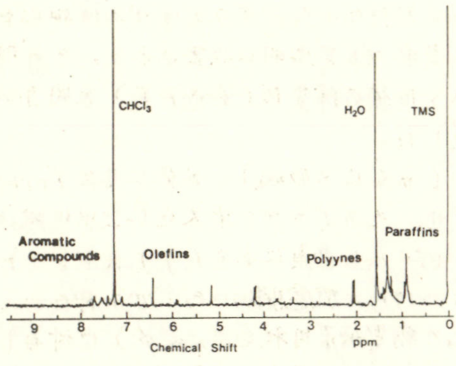


Fig. 4

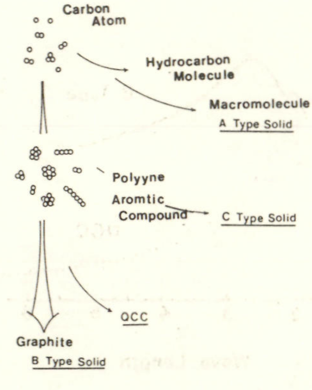


Fig. 5

A 104

小電力プラズマの精密コントロールによるポリイン合成

竹田智彦、和田節子、坂田朗、新谷治生（電気通信大学）、
諸星紀幸（東京農工大学）

〔目的〕 高度に不飽和な有機化合物・polyyne（H（C≡C）n H）はいろいろな点で重要な物質である。これらは、工業的には各種の不飽和結合を有する化合物の原料として重用されている。物理化学的には、三次元のダイヤモンド、二次元のグラファイトについで、一次元の炭素骨格をもつ物質群という意味でpolyyneの直線型の構造とその生成機構に興味がもたれている。生化学的にも関心を持たれ、これらはある種の抗生物質（mycomycin）や植物（ダリヤ、スイカズラなど）の根から抽出される物質中に原子団として含まれ、薬効や生化学的サイクルという点でこれらpolyyneのはたす役割りはこれから解明される必要がある。最近、生命の起源や化学進化という点からpolyyneに関心が集まっている。星間分子として発見される約60種におよぶ分子中、10種のpolyyneが含まれている。どうやらこの物質は化学進化の初期過程で重要な働きをしたと推定され、その解明に関心が集中している。

polyyneは高度に不飽和な構造の物質ゆえ、化学的にきわめて活性に富んでいる。これらはアセチレンの同族体であり、爆発して瞬時に炭化する性質をもっている。従って有機化学的手法によるこれらの合成は容易でなく、世界的にもこの物質の研究者は少数である。

われわれは、アセチレンを原料とし、プラズマ中で－（C≡C）－骨格をつなぎ合わせることによるpolyyne合成を試みた。その結果、polyyne合成の簡易なシステムの製作に成功し、主生成物としてpolyyneを合成する条件を設定することができたので、これを報告する。

〔方法〕 Fig.1に実験システムの概要を示した。このシステムでは、放電管中を流れる原料ガスの流量コントロールと小電力での定常的放電の持続に注意がはらわれた。生成物を液体窒素でいったんトラップした後メタノール、重水素クロロホルムに溶解し、UVスペクトル測定、nmrスペクトル測定を行ない、生成物の同定、定量を行なった。原料ガスはアセチレンを水素で希釈したもの（C_2H_2：H_2＝1：1および1：2）を用い、放電管内圧力2Torr、流量5～8 SCCM，放電電力1～100Wで10分間放電を持続させて生成物を捕集した。放電管としてφ30のパイレックス管を用い、これを11ターンの発振コイルを通して結合し、放電をおこさせた。

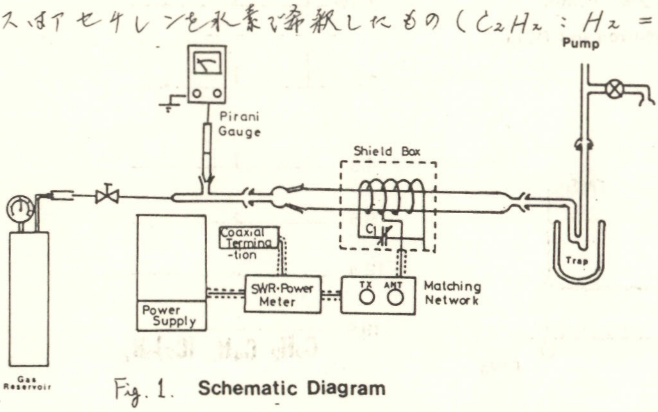


Fig. 1. **Schematic Diagram**

T.Takeda, S.Wada, A.Sakata, H.Shintani, N.Morohoshi

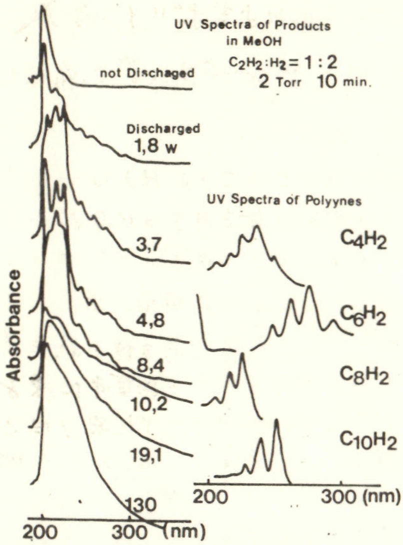


Fig. 2

〔結果〕　Fig. 2にC_2H_2：H_2 ＝1：2のガスを原料とした実験の結果を示した。図の右側にpolyyneのUVスペクトルを示した。polyyneの吸収の周期構造はスペクトル中に特徴的に示される。これらの周期構造は生成物のUVスペクトルにも見出され、1.8～8.4Wで特に顕著に見られる。この放電領域でアセチレンからポリインが効率よく生成される。ポリインの紫外吸光係数は異常に大きいので他の生成物の存在はスペクトル中に表われにくい。また、200～350nmに表われるpolyyneのバンドの関係（Aバンド（C_4H_2，C_6H_2），Bバンド（C_8H_2，$C_{10}H_2$））から相互の混合比率の算出にも難かしい。しかし定性的にはこの方法による反応追跡は極めて簡易で有効な手段となることがわかった。

NMR測定の結果の一部をFig. 3に示したNMRスペクトルから生成物中に、polyyne、olephine，aromatic compounds paraffineの存在が認められ、それらのプロトン積算値の相対比が試算された。たとえば、4.2Wの場合それぞれ24.5%，50%，4.5%，30%であった。この相対比はプロトン比であり、polyyneの場合、他のものにくらべC/H比が異常に大きな分子群であるため、生成分子比に換算すれば、プロトン%よりはるかに大きな比率となる。

Fig. 3からpolyyneは3つのシグナルとして表われることがわかる。即ち、C_2H_2, C_4H_2 $(C_2)_nH_2$ ($n=3, 4, 5 \ldots$)である。これらの相互の比（溶媒のシグナルを基準値として）を放電パワーとの関係で示したのがFig. 4である。この結果3～8WにわたってC_4H_2 $(C_2)_nH_2$ の生成が見られることがわかった。

Fig. 3

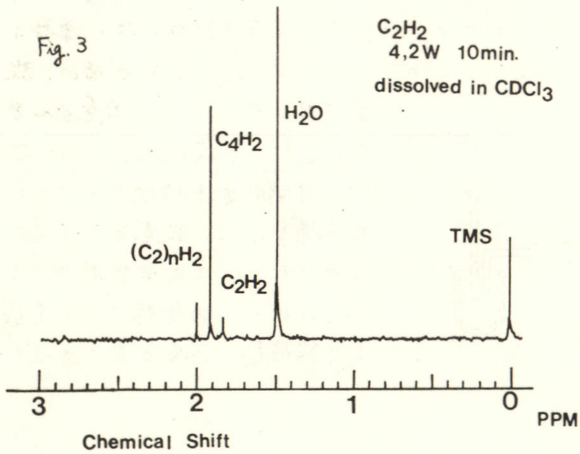
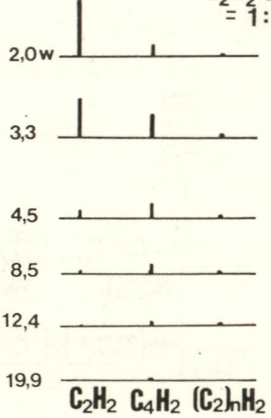


Fig. 4



A 105

グロー放電SiF_4プラズマの分析

東京電機大学・工　六倉信喜, 大内幹夫, 佐藤伸, 町好雄

§1. はじめに

SiF_4ガスを原料として作製されたa-Si:F:H膜は、フェルミ準位付近の状態密度がa-Si:H膜よりもさらに1桁減少することが報告され[1]、また熱的にも安定であることから、a-Si:H膜を凌ぐ材料として期待されている。しかし、製膜技術に関しては問題があり、良好な光伝導特性を示す膜が得られる製膜条件は、a-Si:H膜の場合に比べてかなり制限されてくる[2]。製膜技術向上のためには、プラズマ自体の性質を把握することは重要である。最近、発光分光分析[3]や質量分析[4]などによりプラズマの診断が試みられているが、統一的な見解の確立にはまだほど遠いものがある様に思われる。ここでは、発光分光分析法，質量分析法，探針法等によるSiF_4プラズマの分析結果について報告する。

§2. 実験方法

図1は、我々が製膜に利用しているプラズマCVDシステムである。反応ガスはH_2ベースの50% SiF_4ガスである。反応管は内径55mm，長さ350mmの石英管あるいはパイレックス管で、パワー供給源には13.56MHzの高周波電源を使用し、結合方式は誘導結合を用いた。電子の平均エネルギーの測定には、高周波放電の場合に有効なダブルプローブ法を利用した。測定に際しては、反応管の壁面に2本のプローブを取り付けた。電子のエネルギー分布の測定には、シングルプローブ法を利用した。また、質量分析には別の反応系を用いた。

§3. 実験結果及び検討

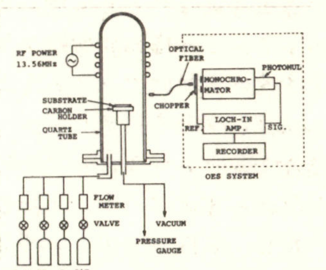


図1. プラズマCVDシステム

プラズマ中の反応種の測定において、分光分析法は非接触かつin-situで行なえる手段として特に重要である。図2はSiF_4プラズマの典型的な発光スペクトルの1例である。図からはSiFの非常に強い発光帯の他にHのバルマ系列，H_2，F，Si等の発光ラインが観測され、これらの反応種がプラズマ中に存在していることが確認される。SiF_4分子の電子との衝突による基本的な分解反応は次の様になる。

$$SiF_4 \xrightarrow{5.6eV} SiF_3 + F \quad (1)$$

$$SiF_4 \xrightarrow{11.2eV} SiF_2 + 2F \quad (2)$$

$$SiF_4 \xrightarrow{16.8eV} SiF + 3F \quad (3)$$

$$SiF_4 \xrightarrow{22.4eV} Si + 4F \quad (4)$$

反応式に示されてある分解エネルギーは、基底状態における分子の生成エンタルピーから推定したものである。分光分析からは、(3),(4)の反応が確認出来るが、(1),(2)の反応はSiF_2やSiF_3が非発光性であるために確認は出来ない。

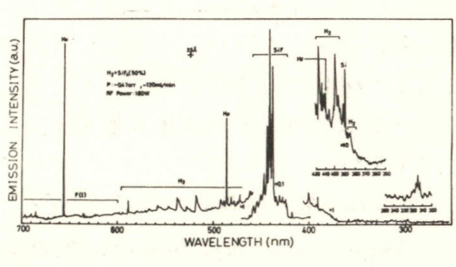


図2. SiF_4プラズマの発光スペクトル

N. Mutukura, M. Ōuchi
S. Satō, Y. Machi

質量分析によれば、非発光性の活性種や複雑な化学種も直接見ることが出来る。ただし、イオン化を行なう場合にはフラグメントの影響を考慮しなければならない。図3は、0.2Torrにおけるグロー放電を行なわない状態でのイオン化を行なった場合のMassスペクトルである。SiF_3^+の強度がSiF_4^+に比べて強いのは、SiF_4^+が非常に不安定であって、直ちにSiF_3^+とFに分解するためと考えられる。次に同じ条件でグロー放電を行なった場合には、SiF_2^+の強度が増加し、SiF_3^+の強度の 1/2 程度になる。このことから、SiF_4プラズマ中ではSiF_2やSiF_3が支配的な活性種と考えられる。

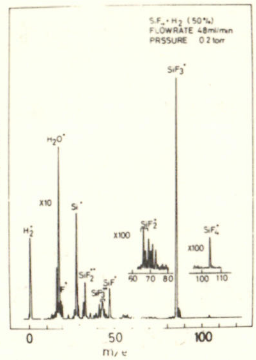


図3. SiF_4ガスのMassスペクトル

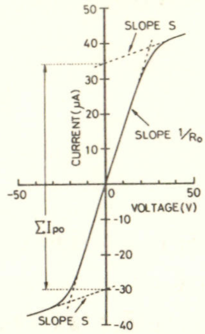


図4. ダブルプローブの電圧－電流特性

次にプラズマパラメータについて述べる。電子の平均エネルギーは、プローブ間の電圧－電流特性から求めることが出来る。図4は、1.0 Torr, 28W の条件で測定した電圧－電流特性である。電子のエネルギー分布がMaxwell分布に従うと仮定すると、電子の平均エネルギーTeは、

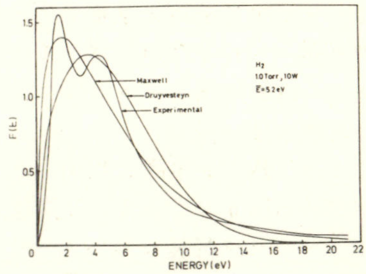


図5. H_2プラズマの電子のエネルギー分布関数

$$T_e \sim 2900 R_0 \Sigma I_{po}/(1-0.88 S R_0) \ [K]$$

で与えられる。[5] 上式を使って図3よりTeを計算すると約1.3×10^5[K]（〜11.2eV）となる。したがって、この様な弱電離プラズマ中では電子と分子との非弾性衝突によって生じた中性の分子種が支配的であると考えられる。ところで、ここでは電子のエネルギー分布としてMaxwell分布を仮定したが、実際にはこの分布からずれることが考えられる。P. Kocian[6]は直流放電におけるSiH_4プラズマのエネルギー分布を測定しているが、この場合でもMaxwell分布からずれている。本報告でもシングルプローブ法によりエネルギー分布を測定した。ただし、SiF_4プラズマの場合プローブ上へのa-Si膜の付着のために正確な測定が困難であったため、高周波放電の一例としてH_2ガスについて測定を行なった。1.0 Torr, 10W の条件における測定結果を、Maxwell, Druyvesteyn分布と比較して図5に示す。分布は二つのピークからなり、圧力が低くなる程1.5eV付近のピークが減少する傾向にある。また、高エネルギー側でテールを引いているのも特徴的である。この様なMaxwell分布からのずれはSiF_4プラズマの場合でも当然予想されることであり、ダブルプローブ法による電子の平均エネルギーの算出には充分に注意を要する。

<参考文献>

1) S.R. Ovshinsky : Nature 276 (1978) 482.　2) 内田他 : 第27回応物 (1980) 1P-T5.

3) M. Taniguchi et al : Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 787.　4) I. Haller : Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 282.

5) 土手他 : 理研報告 53 (1977) 62.　6) P. Kocian : J. Non-Cryst. Solids 35/36 (1980) 195.

N. Matukura, M. Ōuchi

S. Satō, Y. Machi

A 106　同軸円筒型グロー放電装置による水素化アモルファスシリコン膜の作成及び膜質評価

日電アネルバ株式会社　平賀　隆，関口　敦，長阪道雄
東京大学物性研究所　辻　和彦，箕村　茂

1，目的

アモルファス水素化シリコン（a-Si：H）は，太陽電池やイメージング素子としての応用もあって，多くの研究が行われている。a-Si：H膜の作成には，SiH_4ガスのグロー放電分解法が最適とされているが，その特性はプラズマ条件によって著しく変化するので，膜質の制御の為にプラズマパラメータの測定が重要である。そこで我々は，放電形式が単純である同軸円筒型プラズマ放電装置を用いて，様々な条件下でa-Si：H膜を作成し，プラズマパラメータと膜質の相関を調べた。

2．方法

a-Si：H膜作成に用いた同軸円筒型グロー放電装置の概略図をFig. 1に示す。特徴としては，①均一プラズマを立てる為に，放電空間を同軸型にして一様にした。②平行平板型に比べ，同じ容積を持つ真空容器では基板総面積を大きくとれる。③熱の散逸が軸方向だけなので，基板材質の違いによる表面温度の違いが，半径方向には一様温度となる為に無視できる事である。

(A)

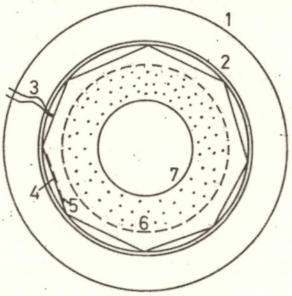


Fig. 1A は軸　垂直な方向の断面図である。中心電極(7)は，φ85×ℓ240のSUS製円筒で，168個のφ1孔から基板に向けてガスを噴出させる。接地電極(6)はSUS製80メッシュの円筒である。基板(5)はメッシュの外側約5mmの位置にあり，一辺70mm，長さ240mmの8角柱であり，メッシュを通過してくる活性種により堆積させる。基板は(2)のヒーターにより裏側から加熱され，温度は基板ホルダー(4)の裏側に取付けた熱電対(3)により測定する。

(B)

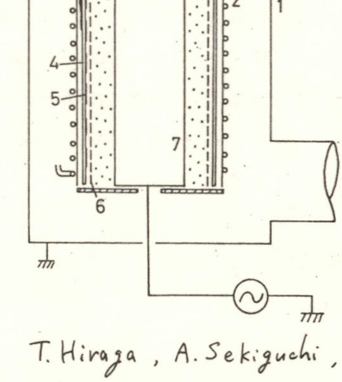


Fig. 1B は，軸方向の断面図である。軸方向の両端はパイレックスガラスの円板でプラズマが外に拡がらないようにしてある。ガスは中心電極(7)のφ1孔から噴き出し，下方のガラス板にあけた穴より排気する。OES測定は上部のガラス板にあけた穴より石英窓を通して分光器Mにて行った。

Fig. 1　同軸円筒型グロー放電装置
(1)真空容器，(2)ヒーター，(3)熱電対，
(4)基板ホルダー，(5)基板，(6)接地電極
(7)中心電極

T. Hiraga, A. Sekiguchi, M. Nagasaka, K. Tsuji, S. Minomura

3、結果

Fig.2 に OES測定の結果を示す。Aは投入電力20Wの時，Bは50Wの時の Si, SiH, H_2, Hによる発光を示す。Aの縦軸は4倍に拡大してある。投入電力の増加と共に発光強度が増加している事がわかる。これは SiH_4 の分解が投入電力の増加と共に進んでいる事を示す。又，H_2, H の増加の割合は SiH, Si に比べ大きい。前回のシンポジウムで，V_p, P をパラメータとして OES測定を行うと，V_p, P を独立に変えても V_p/P 値（電子が平均自由行程間にRF電界より得るエネルギーに比例）が一定ならば，発光強度Iを圧力Pで規格化した値 I/P は同じである事を発表した。すなわち，Si, SiH の発光はプラズマ中の電子のエネルギーに支配されている事，これに対し H_2, H の発光には分子間の衝突過程も関与している事を示している。

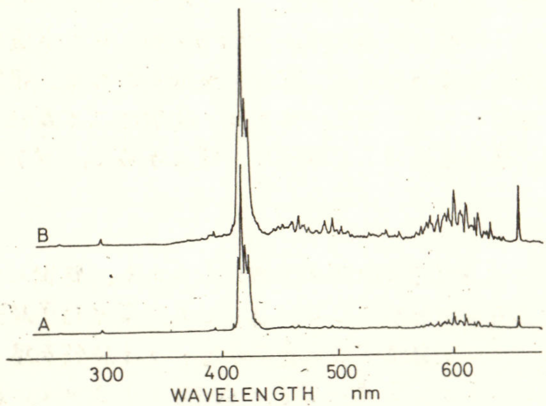


Fig.2 SiH_4 グロー放電プラズマの発光スペクトル

(A) P_{SiH_4} : 1 Torr, V_p : 106 V, W : 20 W

(B) P_{SiH_4} : 1 Torr, V_p : 156 V, W : 50 W

(A)の縦軸は(B)に比べ4倍に拡大してある。

Fig.3 は a-Si:H膜の赤外吸収による膜中水素濃度の測定結果である。メッシュ無しの場合，すなわち基板を接地電極上に置いて作成した場合には，Si-H_2 結合による振動（2100 cm^{-1}）のピークは Si-H 結合による 2000 cm^{-1} の振動ピークと同程度であり，Si-H_2 結合が膜中に Si-H 結合と同程度存在する事を示す。これに対し，メッシュありの場合，すなわちメッシュを接地電極として放電させ，その外側に基板を置いて膜を作成した場合には，Si-H_2 結合はほとんど見られない。この違いは試料がプラズマ中のイオン,電子による衝撃を受けるか否かの違いであり，照射衝撃により Si-H_2 結合が作られている事を示す。

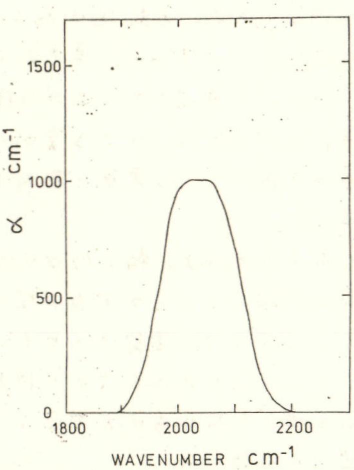


Fig.3 a-Si:H の赤外吸収スペクトル（メッシュ無し）

P_{SiH_4} : 1 Torr, V_p : 156 V, W : 50 W

流量: 29 SCCM, $T_{subst.}$: 230°C

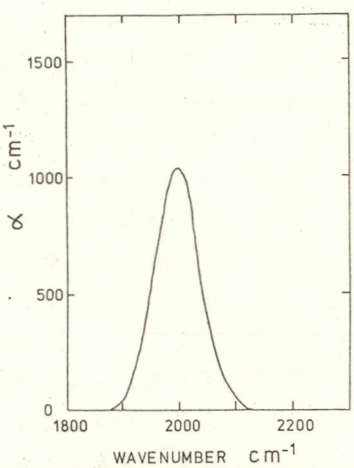


Fig.4 a-Si:H の赤外吸収スペクトル（メッシュあり）

P_{SiH_4} : 500 mTorr, V_p : 222 V, W : 50 W

流量 : 29 SCCM, $T_{subst.}$: 250°C

A 107

ESCAによるAg/As_2S_3系のPhotodoping機構の検討

日本工業大学　　　　°鈴木 敏正，広瀬 洋一

1．目的　As_2S_3やGeS_2等のアモルファスカルコゲナイド半導体は光の励起によって銀銅等の金属を拡散させる、いわゆるPhotodoping現象を示す。このPhotodoping現象においては、1)金属の拡散は光を照射された領域のみに起こり、またこの時あるdelay timeを有する[1]、2)拡散された金属はほぼ均一な濃度profileを示す、等の特徴を有するのでこれらの物質は高分解能photoresistとして有望である。しかしPhotodoping現象における金属のカルコゲナイド半導体中への拡散のメカニズムは必ずしも明らかとはなっていない。

ここではESCA分析によってAg/As_2S_3系におけるPhotodoping機構を明らかにすることを目的とした。

2．実験方法　図1に実験に使用した試料の構造を示す。アモルファスAs_2S_3膜およびAg膜は通常の真空蒸着法で作製した。この試料をESCA/AES/SIMS分析装置(548u, PHI-ULVAC)の試料台に装着し、ESCA分析を行いながら外部より超高圧水銀灯の光を導入してPhotodopingを完了させた。十分にPhotodopingした試料はイオンガンによってスパッタエッチングしながらESCA分析を行い、各元素の深さ方向profileをもとめた。使用したX線源はMg kα (1253.6 eV), 14kV, 250W, エッチング速度は50Å/分である。またイオウ蒸気中にAg板を入れ、その表面に硫化物の生成したものについてもESCA分析を行った。

3．結果および考察　十分にPhotodopingを行った試料の最表面のESCA分析の結果、試料の最表面にはAgの他にSも存在したがAsのピークは確認できなかった。図2に最表面から比較的浅い領域における各元素のピーク高さのスパッタ時間に対する変化を示す。ここでO, C, W (ボート材による)はコンタミによるものである。Agは表面近くでピークを持つ傾向を示した。またスパッタ時間12分(深さ約600Å)以降一定のdoping profileを示した。図3の1~6はこの時のAg 3d5/2のピークのスパッタ時間による変化(ケミカルシフト)の状態を示したものである。スパッタ時間1分までは低エネルギー側にケミカルシフトを示し、それ以降一定値を示した。この時の結合エネルギーはイオウ蒸気中で処理したAgのそれ(図3の7)とほぼ一致し、368.2

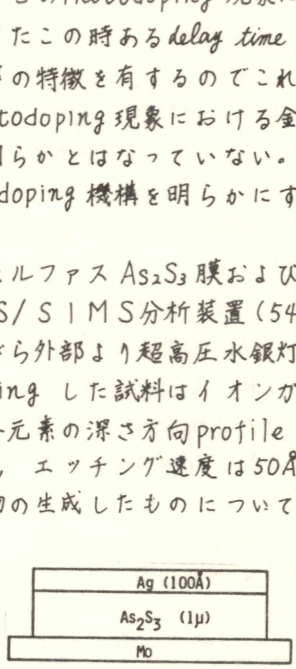


Fig.1 Schematic illustration of Sample structure.

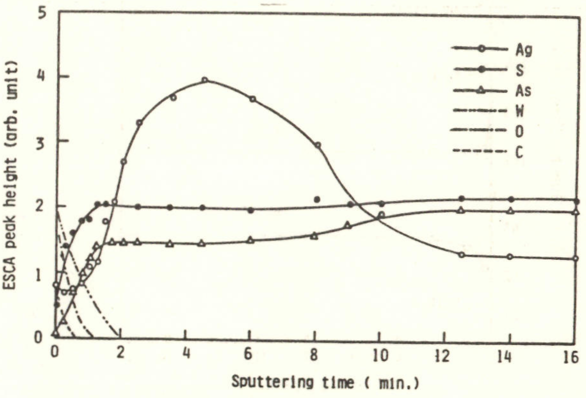


Fig.2 Changes of the ESCA peak hights as a function of sputtering time.

eV であった。図4に Ag 3d5/2, S2p, As3d の各ピークのケミカルシフトをまとめて示した。S2p ピークはスパッタ時間15秒以降一定の結合エネルギー値を示し、その値は Ag 板上に生成した硫化物のそれと一致した。As3d ピークはスパッタ時間12分まで徐々に高エネルギー側にケミカルシフトを示した。

以上の結果より、我々は Ag が As_2S_3 中へ Photodoping する機構を十分に説明し得るものとして図5のようなバンドモデルを得た。すなわち、Ag/As_2S_3 界面に光が照射されると先ず S が Ag 層中に拡散し Ag－S 化合物（たぶん Ag_2S）を形成する。次に Ag_2S_3 のバンド端が図のように曲げられる。Ag_2S_3 中の電子はこの曲がった伝導帯に励起され、低エネルギー側に動いてトラップレベルにトラップされる。他方 As_2S_3 の価電子帯のホールは図のように Ag 層中へ移動し、Ag^+ イオンを形成する。Ag^+ イオンは電界によって Ag-S 化合物層中へ移動し、Ag-S/As_2S_3 界面近傍に集められる。As_2S_3 中の電子は Ag-S 層中の Ag^+ イオンに引き寄せられる。そして Ag-S 化合物層が As_2S_3 中に成長していく。かくて Ag は光照射によって As_2S_3 中に（均一の濃度 profile を持って）Photodope される。

要約すると、Ag が As_2S_3 中に Photodoping されるメカニズムにおいて、Ag-S 化合物層が重要な役割を示す。すなわち Ag は Ag-S 層が形成された後に初めて Photodope されると言える。（これは delay time の存在を良く説明する。）

このAg-S化合物の組成については現在X線回折等によって同定を試みている。

1) Y.Hirose, T.Suzuki, H.Hirose; 161st ECS Meeting, Montreal, May 1982.

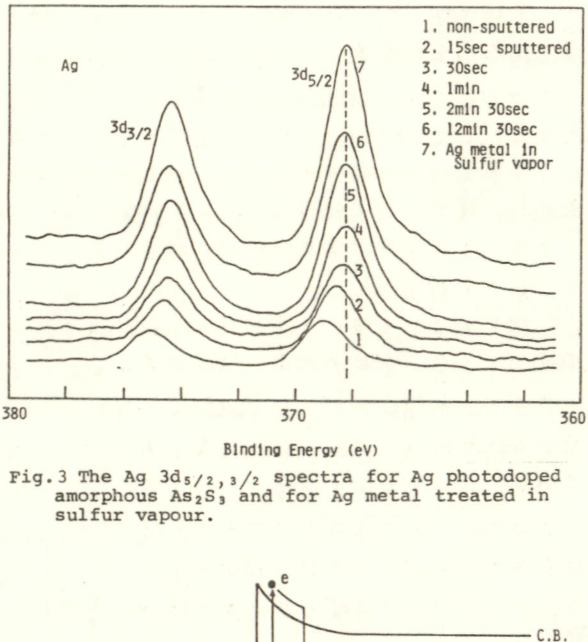


Fig.3 The Ag $3d_{5/2,3/2}$ spectra for Ag photodoped amorphous As_2S_3 and for Ag metal treated in sulfur vapour.

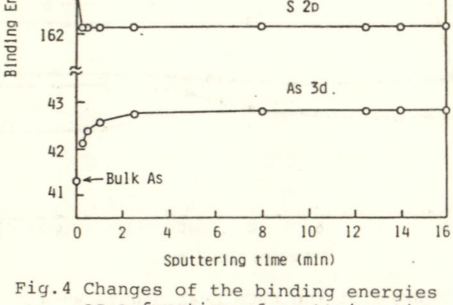


Fig.4 Changes of the binding energies as a function of sputtring time.

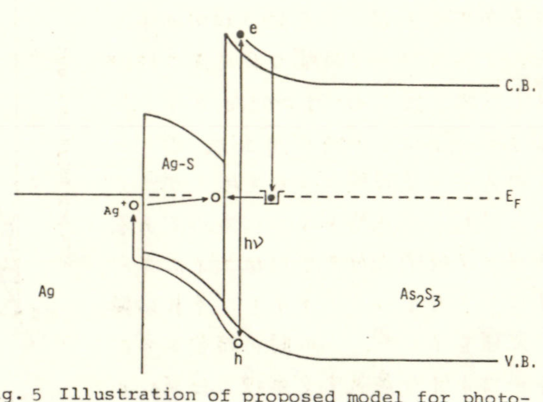


Fig. 5 Illustration of proposed model for photodoping mechanism.

A 108　　プラズマ化学反応による超微粒子シリコン水素化物の水素貯蔵，放出，および再吸蔵

大阪大学工学部，株式会社明電舎*　　井村 健，羽場方紀*
田代 衛，平木昭夫

1．目的

水素は，原料資源（水）が無尽蔵である，有害な廃棄物を出さない，動力用にも直接使用できるなどの点から，電力を補う新しい形態の二次エネルギーとして期待されている。水素を用いた未来のエネルギーシステムのうち貯蔵の分野では，従来のガス体貯蔵・液化ガス貯蔵に代って，新たに金属水素化物による固体化貯蔵が注目されているが，吸蔵時の活性化処理・貯蔵能力・材料資源制約およびコストなど問題点も多い。

水素雰囲気中でのシリコンのスパッタで生成するシリコン水素化物（SiH_x）には水素が多量に含まれており，新しい水素貯蔵体としての可能性がある。本研究の目的はこの物質の製造条件，水素含有量，放出温度特性を知ることである。また水素放出後の再吸蔵についても予備的な実験を行なった。

2．方法

シリコン水素化物の作成には，2極スパッタ装置（NEVA　FP－21）と，生成速度を速める目的でマグネトロンスパッタ装置（日電アネルバ　SPF－210H，一部改造）とを用いた。単結晶シリコンターゲットを純水素（0.03～0.6 Torr）中で 1.2～6 W/cm² にてrf放電させ反応性スパッタを行なうと，試料が得られた。基板ホルダー部分を水又はフレオンで冷却して30°Cに保った。

水素の放出温度特性は熱分解ガスクロマトグラフィ（島津　GC－5A改造）により，試料を100又は50°Cきざみに昇温させ放出水素を定量した。各温度にてアニールしたときの赤外吸収スパクトルも測定した。

3．結果

各試料を600°Cまで加熱して放出された水素量を表1に示す。水素含有量は投入電力と水素圧にはそれほど依存しないが，基板温度が高くなると低下している。SiH_x の生成速

表 1　生成条件と水素含有量

	rf power	H_2 pressure	T_{sub}	hydrogen content
magnetron sputter	1.5W/cm²	0.6 torr	30 °C	3.60 wt.%
	3.0	〃	〃	3.44
	4.6	〃	〃	3.48
	6.1	〃	〃	3.40
	3.0	0.06	〃	3.76
dipole sputter	1.2	0.6	30	6.22
	2.4	〃	45	2.82
	3.6	〃	80	2.09
	2.4	〃	70	2.39

T. Imura, M. Haba, M. Tashiro, A. Hiraki

度は同じ投入電力で比較してマグネトロンスパッターの方が2極スパッタに比べて約3倍速く，一例として6.1W/cm² のrf電力で約0.3mg/cm²・hour であった。実用に供するためには生成速度がこの100倍以上大きい必要があると試算されている。低電力（1.2W/cm²）の2極スパッタで作成した試料中には6.22wt.%もの水素が含有されている。またこの試料の可視部光学吸収は結晶Siに近く，電子線回折図形はリングないしスポットを示さないなど特異な性質を持っており，極めて微細（10Å以下）な形状の粉子から成ると推定されている。

図1にいくつかの試料の水素放出温度特性を示す。放出特性は300～350°Cと400～450°Cの二領域に極大を持っており，結合状態の異る二種類の水素が存在していることを示唆している。そこで構造との対応がすでに明らかになっている[1]赤外吸収スペクトルのSi-H伸縮振動領域における加熱による変化を測定した（図2）。300～350°C付近では$-SiH_3$基団と同定されている$2140 cm^{-1}$付近の吸収が特に著しく減少している。さらに温度が上って400～450°Cの間では$=SiH_2$，$-(SiH_2)-_n$などと同定されている$2100 cm^{-1}$付近のいくつかのピークが一斉に消滅していくのがわかる。結局図1の2つのピークは$-SiH_3$基と$-SiH_2-$基との放出に対応しているが，定量的な議論にはなお問題が残されている。

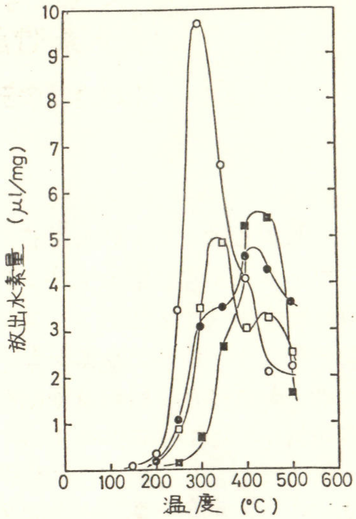


図1. 水素の放出特性
○：マグネトロンスパッタ 3.1W/cm², 0.6Torr, 基板温度30°C
●：〃 3.1W/cm², 0.06Torr, 〃 30°C
□：2極スパッタ 2.4W/cm², 0.6Torr, 〃 30°C
■：〃 3.6W/cm², 0.6Torr, 〃 30°C

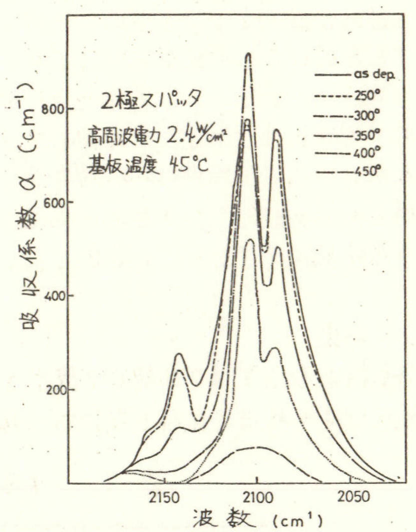


図2. 加熱による赤外吸収スペクトルの変化

最後に水素貯蔵材として使用する場合に重要となる再水素化実験の結果について簡単に述べる。アニールにより水素放出したG.D.アモルファスSiや，もともと水素を含まないCVDアモルファスSiについても既に確かめられているように，一旦水素を全部放出した後の試料を水素プラズマ処理することによりある程度の水素が再吸蔵される。現在この試料を単に加圧した水素雰囲気中に保持することで再水素化をできるかどうかの実験を行なっている。

1) A.Hiraki, T. Imura, K.Mogi and M.Tashiro; J. de Physique 42 (1981) C4-277

A109

高周波放電によるメタンの分解；その反応機構

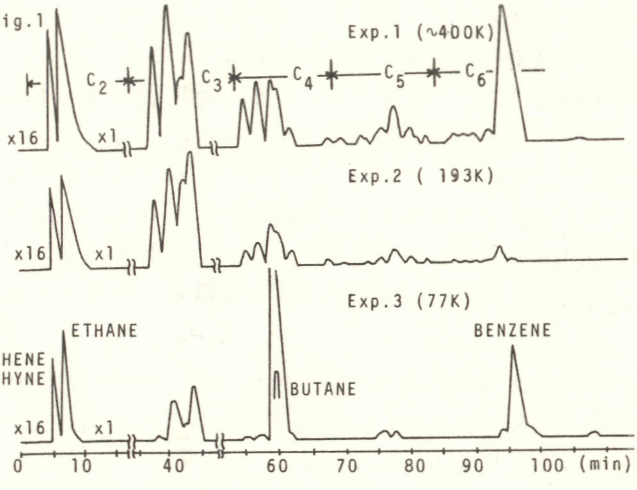
山梨大学工学部 ○青山清文，森瀬和也，平岡賢三

1．目的：従来、メタンのプラズマ放電分解において主な揮発性生成物がエタン・エチレン及びアセチレンであり、その他にプロパン・プロペン・プロピン・ブテン・ブタジエン及びペンテンなどが少量得られることが知られている。本研究では、放電管壁の温度を①～400K ②197K ③77K に保ち、放電管壁温度の生成物への影響から活性化エネルギーの大小を検討する。更に、反応機構の詳細な検討を行なう為にプラズマ中にイオン捕集剤及びラジカル捕集剤を導入して、主生成物の収量及び分布の変化からプラズマ反応におけるイオン過程及びラジカル過程の寄与の割合について検討することにより、メタンのプラズマ分解反応機構を解明することを目的とする。

2．実験：内管の内径10mm，外管の内径28mmのパイレックスガラス製二重円筒型放電管内で伊藤超短波製高周波発振器（27MHz，50W）を用い、メタン高周波グロー放電プラズマを生起した。メタンガスはニードルバルブ（Nupro 4BM）を通して真空系に導入した。メタンの圧力は1 Torrである。気体生成物はGC（島津6APTF）及びGC-MS（日立063 GC/RMU 6GMS）により分析した。1)放電管壁温度の影響；放電管の外管にドライアイス－アセトン或いは液体窒素を満たすことにより放電管壁温度を①～400K ②197K ③77K に保ち、それぞれの場合について放電した。2)イオン捕集剤；アンモニアガスをあらかじめメタンガス中に一定濃度混合し、これを真空系に導入して放電した。3)ラジカル捕集剤；ヨウ素の微粉末を昇華し、ヨウ素ガス流としてメタンプラズマの上流から供給した。流量は湯浴の温度を変化させることにより調節した。

3．結果：1) Fig. 1 に各放電管壁温度における揮発性生成物のガスクロマトグラムを示す。放電管の温度の低下に伴い、主生成物の生成量が減少した。2) Fig. 2 にアンモニアの各分圧におけるエタンの生成量とエチレン及びアセチレンの合量の生成量、及びエタンの生成量のエタン・エチレン・アセチレンの全生成量との比を示す。混合ガス中のアンモニア量の増加に伴い、主生成物の生成量が減少したが、生成量の相対比はほぼ一定であった。3)ヨウ素をプラズマの上流から供給したところ、エタンの生成量がエタン・エチレン及びアセチレンの全生成量の15%程度にまで減少した。

Fig.1

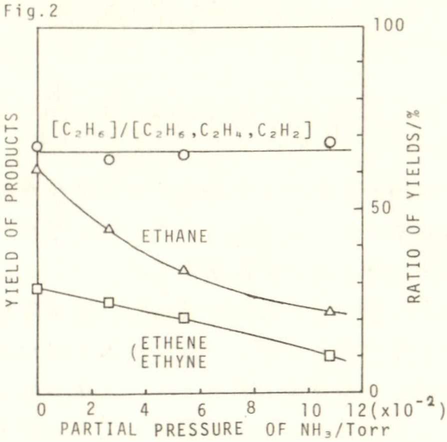


4．考察：1)エタン・エチレン及びアセチレンの生成反応の活性化

K. Aoyama, K. Morise and K. Hiraoka

エネルギーは、実験①と②の生成物の量及び分布がほとんど変化しないことから 1 Kcal/mol 以下と見積もることができ、これらの生成物がラジカル－ラジカル再結合或いはイオン－分子反応などによって与えられると予想できる。放電管壁温度の低下に伴う生成物量の減少は、プラズマ条件が穏やかになることと低温で流速が増すことなどによって説明できる。又実験③においては、液体窒素によって放電管が冷却され、分解生成物が生成後直ちに放電管壁に捕捉されるので実験③における生成物がメタンの分解反応における初期生成物であり、以後の副次反応によって実験①及び②の生成物を与えるものと考えられる。

Fig.2



2) メタン及びアンモニアのイオン化ポテンシャルは各々13及び10eVである為、メタン中のアンモニアの分圧が増加するに従い、放電条件が穏やかになり、そのためエタン・エチレン及びアセチレン等の生成量も減少すると考えられる。イオンはプラズマ中の電界によって加速され、器壁上の電子との再結合により消費されるのでプラズマ反応にイオン過程が寄与し、更にプラズマ中におけるイオンの life time 内でアンモニアがイオンを捕捉すればアンモニアのイオン捕集剤としての効果が現われる筈である。ここで以下の反応が考

$$CH_4 \xrightarrow{e} CH_3^+,\ CH_4^+ \quad —— ①$$

$$CH_3^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2 \quad —— ②$$

$$C_2H_5^+ + NH_3 \longrightarrow C_2H_4 + NH_4^+ \quad —— ③$$

$$C_2H_4 \xrightarrow{e} C_2H_2 + H_2 \quad —— ④$$

えられる。反応③の速度定数・プラズマ中の電界強度及び数密度・エチルカチオンの移動度などから、メタン中にアンモニアを 3×10^{-4} Torr 加えるとアンモニアのイオン捕集剤としての効果が充分現われると見積もることができる。しかし、実際にはその300倍ものアンモニアを加えたにもかかわらず、エタン・エチレン・アセチレンの全生成量に対するエタンの生成量の比はほとんど変化しなかった。

3) 実験結果より、エタンがラジカル過程⑤により生成することは明らかである。エタンの

$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6 \quad —— ⑤$$

生成量が激減したのに対し、エチレン・アセチレンの生成量は影響を受けにくいことからエチレン及びアセチレンの生成反応がラジカル反応であるとは考えにくく、イオン過程の可能性が大きいと考えるべきであろう。即ち、$C_2H_5^+$ はメタンのみのプラズマ反応では反応⑥に従って、プラズマ中或いは器壁上で電子と再結合してエチレンを生成する。又ア

$$C_2H_5^+ + e \longrightarrow C_2H_4 + H \quad —— ⑥$$

ンモニアの存在下では反応③に従って、やはりエチレンが生成するものと考えられる。これがアンモニアをイオン捕集剤として用いても、C_2の主生成物の生成量の比が殆んど変化しなかった理由であろう。

A110

芳香族プラズマ反応の速度論的検討―重水素置換効果

埼玉工業大学工学部　○矢嶋龍彦・手塚　還・土屋敦彦

1. 目的　高周波放電のような低温プラズマ内では有機化合物は熱分解反応や光化学反応とは異なる反応性を示す場合が多い。我々はこれまで芳香族化合物の低温プラズマ反応(以下プラズマ反応)を扱ってきたが，反応機構については未だ不明な点が多い。ベンゼンのような最も簡単な芳香族化合物でも重合機構や分解機構について未だ明確な解答は得られていない。本研究はC_6H_6-C_6D_6系での重水素効果を調べることでベンゼンのプラズマ反応機構解明の一助とすることを目的とする。

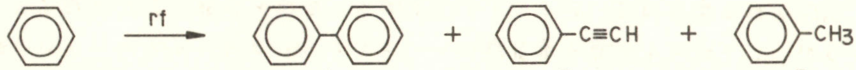
2. 方法　外径45mmの流通式反応管に捲きつけた5mmφの銅管の両端に13.56MHzの印加し，誘導結合によりプラズマを発生させる。同調回路により反射波は通常0に調節する。反応物質はニードルバルブで流量を調節しながらプラズマ層へ導入し，通常0.1～数Torrで反応を行なった。生成物は液体窒素上のトラップで捕捉し，気体成分についてはトラップ上で蒸留分別し，液体窒素上の気体捕集ビンに移した。生成物の分析は内部標準法によるガスクロマトグラフィーで行なった。また，ベンゼンと重水素化ベンゼンおよびビフェニルと重水素化ビフェニルの分離定量はGC-MSによるマスフラグメントグラフィーで行なった。

3. 結果　(1) C_6H_6のプラズマ反応とC_6D_6のプラズマ反応　ベンゼン(C_6H_6)およびヘキサデュウテロベンゼン(C_6D_6)のプラズマ分解の結果を表1.に示した。表中の生成物収率は反応して消滅したC_6H_6あるいはC_6D_6のモル数に対する生成モル数比の百分率で示してある。Run 1, 2, 4, 5, 9については気体生成物の定量をも行なったので，その結果を表2.に示した。C_6H_6の分解生成物は回収液体中

Table 1.　PLASMOLYSIS OF C_6H_6 AND C_6D_6

Run[a] Reactant	r^b	Products, %yield[c] 1	2	3	Conv. %
1, C_6H_6	0.48	1.05	0.59	0.46	74.3
2, C_6H_6	0.56	0.81	0.67	0.77	67.0
3, C_6H_6	0.57	1.30	0.75	0.62	51.4
4, C_6H_6	0.74	2.44	0.70	1.13	43.8
5, C_6H_6	1.26	2.76	0.28	1.28	13.9
6, C_6H_6	1.39	4.33	0.19	0.95	13.9
7, C_6H_6	2.69	2.08	0.03	0.40	13.4
8, C_6D_6	0.84	1.54	0.72	1.00	50.7
9, C_6D_6	1.08	1.56	0.45	0.67	39.3

[a]All runs at 30W. [b]Flow rate of reactant in mmol/min. [c]Based on moles of reactant consumed.



1　　2　　3

+ $CH\equiv CH$ (4) + $CH_3C\equiv CH$ (5) + C_2H_6 (6) + $CH_2{=}C{=}CH_2$ (7)

+ $CH_2{=}CH_2$ (8) + $CH_3CH{=}CH_2$ (9) + C_3H_8 (10) + CH_4 (11) + Others

Table 2.　GAS PRODUCTS OF BENZENE PLASMOLYSIS

Run[a] Reactant	Gas products, %yield[b] 4	5	6	7	8	9	10	11
1, C_6H_6	13.4	0.46	0.64	0.13	0.15	0.01	0.06	nd[c]
2, C_6H_6	14.5	2.32	0.99	0.52	0.27	0.13	0.11	0.01
4, C_6H_6	12.7	0.37	0.57	0.15	0.11	0.03	0.06	0.03
5, C_6H_6	22.2	4.20	0.68	1.48	0.68	0.14	0.09	0.40
9, C_6D_6	34.5	3.36	1.32	1.06	0.61	0.14	0.09	0.38

[a]Conditions in Table 1. [b]Based on moles of reactant consumed. [c]not determined.

T. Yajima, M. Tezuka, A. Tsuchiya

にビフェニル＞フェニルアセチレン，トルエン＞その他，また捕捉気体中にアセチレン≫メチルアセチレン＞エタン＞アレン，エチレン＞プロパン，プロピレン，メタン＞その他が得られた。表1.，2.の結果をモル収率ではなく生成の選択率で比較するとアセチレンとビフェニルの生成が主要な反応過程であることがわかる。この結果についてはこれまでにもいくつか報告がある。[1] C_6D_6の場合もC_6H_6と同様のことがいえるが，両者のプラズマ分解の結果をほぼ同一の反応条件下で比較してみると，重水素置換体のプラズマ分解ではC_6H_6の場合とくらべてビフェニルの生成収率が低く，アセチレンの収率が高い。また，トルエンの収率については幾分低く，フェニルアセチレン，メチルアセチレン，メタンについてはほとんど同じ程度である。図1.はC_6H_6あるいはC_6D_6の転化率と反応条件（出力P，流速r）の関係をP/r比に対するln(1-転化率）のグラフ上にプロットしたものであり，多少バラツキはあるが両者とも同一の直線上にならんでおり，電子との衝突過程での反応の違いはないものと考えられる。[2] (2) C_6H_6-C_6D_6混合気体のプラズマ反応　表3.はC_6H_6とC_6D_6の混合気体のプラズマ反応で得られたビフェニル中に含まれる重水素置換体の存在比を示したものである。C_6H_6とC_6D_6の反応性が全く同等であると仮定して，流速比から推定した値も下行に併記した。表の右欄にはC_6H_6とC_6D_6の転化率を示し

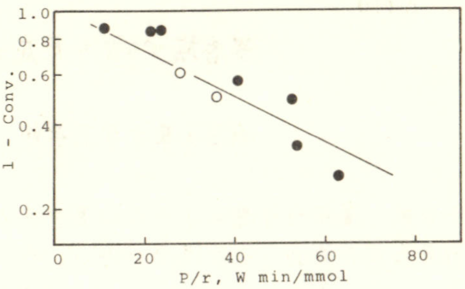


Fig. 1. Kinetics of benzene plasmolysis. C_6H_6 (●) and C_6D_6 (○)

$$C_6H_6 + C_6D_6 \xrightarrow{rf} \underset{1\text{-}d_0}{C_6H_5\text{-}C_6H_5} + \underset{1\text{-}d_5}{C_6H_5\text{-}C_6D_5} + \underset{1\text{-}d_{10}}{C_6D_5\text{-}C_6D_5}$$

た。仮定したようにC_6H_6とC_6D_6の反応性が全く同じであれば1-d_0，1-d_5，1-d_{10}の存在比は推定値と一致し，かつC_6H_6とC_6D_6の転化率が等しくなることが期待される。Run 10，11の実験ではC_6H_6とC_6D_6の転化率はほぼ一致し，しかもP/rとの関係が単独の反応で得られたP/r曲線上にのるが，ビフェニルの重水素置換体にくらべてヒドロ体1-d_0が多いという結果が得られた。ビフェニルの生成過程に重原子効果が現われていると考えることができるであろう。ビフェニルがフェニルラジカルとベンゼンの反応で生成するものとすると，D体とH体では速度定数に違いがあり，通常はD体の方が小さいと考えられるので上の結果を説明できる。一方，(1)の結果からフェニルラジカル生成の段階における重原子効果も否定できない。環解裂との競争反応と考えられるからである。

Table 3. FORMATION OF BIPHENYL-d_0, -d_5 AND -d_{10}

Run[a]	r_H[b]	r_D[c]	Abundance, % 1-d_0	1-d_5	1-d_{10}	Conv.H[d] %	Conv.D[e] %
10	1.99	0.38	80.0	17.4	2.6	16.8	11.9
		calc.	70.6	26.9	2.6		
11	1.10	0.86	43.4	41.2	14.5	25.5	23.4
		calc.	31.5	49.3	19.3		
12	0.11	0.31	16.3	8.1	75.7	71.5	38.1
		calc.	7.0	39.0	54.0		

[a]All runs at 30W. [b,c]Flow rates of $C_6H_6(r_H)$ and $C_6D_6(r_D)$ in mmol/min. [d,e]Conversions of C_6H_6(Conv.H) and C_6D_6(Conv.D).

文献　1) 例えば，平岡，鎌田，花井，日化誌，90，1239 (1969). H.Suhr, U.Künzel, 4th Inter. Sympo. on Plasma Chem., Vol.2, 534 (1979)　2) M.Tezuka, L.L.Miller, J. Am. Chem. Soc., 100, 4201 (1978)

A111

ヘキサメチルジシロキサンのグロー放電重合

静岡大学工学部　°近藤茂樹　稲垣訓宏

1. グロー放電重合では，グロー放電中に吹き込まれたモノマーが，分解，再結合をくり返し，ポリマーが生成すると考えられている。そのため，得られたポリマーは，一般に，非常に複雑な三次元的網目構造を持つようになる。

Clarkらは，ＥＳＣＡ測定から，種々の含フッ素化合物のグロー放電重合を行ない，それから得られたポリマーの構造が，用いたモノマーの化学構造によって異なってくることを報告している[1]。このことは，グロー放電中で起こる分解，再結合反応が，用いたモノマーの化学構造と関係が深いことを示唆するものと考えることができる。

そこで，本研究では，モノマーの化学構造の異なるヘキサメチルジシロキサン（ＨＭＤＳＯ）テトラメトキシシラン（ＴＭＯＳ）テトラメチルシラン（ＴＭＳ）／O_2混合系のグロー放電重合より生成したポリマーの構造，物性を検討し，特に，モノマー中の酸素の影響を調べることを目的とした。

2.3. 本研究で用いた重合装置は，チューブ型無電極誘導式のもので，高周波発振源は，周波数13.56MHz，出力25Wに固定して行なった。

ＨＭＤＳＯからのポリマーの，各モノマー流速における平均析出速度分布を図１に示した。比較のため，ＴＭＯＳ，ＴＭＳからのポリマーの平均析出速度分布も併わせて示した。この図より，メトキシシラン構造の方が，ジシロキサン構造よりポリマー化されやすいと考えられる。

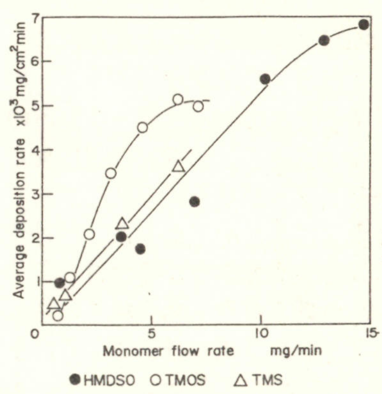


Figure 1. Average deposition rate of polymers prepared from HMDSO,TMOS and TMS as a function of monomer flow rate.

ＨＭＤＳＯをはじめ，各モノマー系から得られたポリマーの元素分析の結果を表１に示した。生成ポリマーの組成は，用いたモノマーによって変化する。さらに，ポリマー組成は，グロー放電の操作条件，ここではモノマー単位質量当りに与えられたR.F.エネルギーW／FM値に強く依存する。ＨＭＤＳＯからのポリマーは，W／FM値を上げる程，Ｃ，Ｈ，Ｏ含量は減少するが，ＴＭＯＳからのポ

Table 1. Elemental composition of polymers prepared from HMDSO,TMOS,TMS and TMS/O_2.

Polymer from		W/FM (MJ/kg)	Empirical formula
HMDSO	$C_3H_9O_{0.5}Si$	118	$C_{3.1}H_{9.8}N_0O_{2.3}Si$
		825	$C_{2.6}H_{5.9}N_{0.0}O_{1.3}Si$
TMOS	$C_4H_{12}O_4Si$	201	$C_{1.6}H_{4.4}N_0O_{3.0}Si$
		804	$C_{2.3}H_{4.8}N_{0.1}O_{3.1}Si$
TMS	$C_4H_{12}Si$	238	$C_{3.7}H_{8.6}N_{0.0}O_{1.2}Si$
TMS/O_2 (1/2)	$C_4H_{12}O_4Si$		$C_{0.1}H_{0.5}N_{0.0}O_{2.4}Si$

S. Kondo　N. Inagaki

リマーでは逆に，W／F値を上げると，C，H含量は増加する。また，同程度のW／FM値で比べると，HMDSOからのポリマーは，TMOS，TMS，TMS／O_2系からのポリマーに比べ，モノマー組成に対しポリマー組成の変化が少ない。

HMDSOから得られたポリマーのIRスペクトルを図2に示した。HMDSOからのポリマーには，2960 cm^{-1} (CH_3) 2900 cm^{-1} (CH_2) 2100 cm^{-1} (Si−H) 1400 cm^{-1} (Si−CH_2) 1260 cm^{-1} (Si−C) 1040 cm^{-1} (Si−O−Si，Si−O−C) 840 cm^{-1}，790 cm^{-1} (Si−CH_3)の吸収があらわれた。これは，モノマー構造を非常に反映した構造であり，市販のポリジメチルシロキサン（分子量：400,000）のスペクトルと良く似ている。また，TMOS，TMS／O_2系からのポリマーのIRスペクトルと比較すると，1040 cm^{-1} (Si−O)の吸収帯が狭く，また，1260 cm^{-1} (Si−C)の吸収は逆に強くあらわれる。

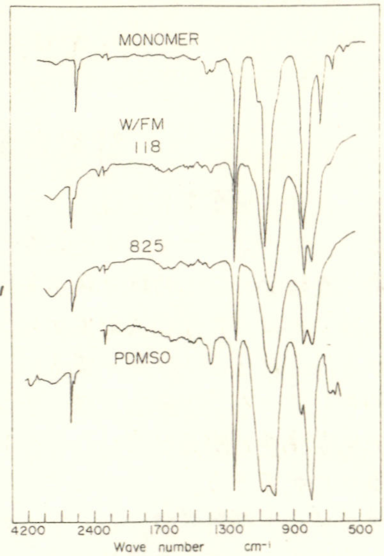


Figure 2. IR spectra of polymers prepared from HMDSO. W/FM in MJ/kg.

各モノマー系から得られたポリマーの表面エネルギーを表2にまとめて示した。HMDSOから得られたポリマーの表面エネルギーは，ポリマー中にかなりの酸素が取り込まれているにもかかわらず，かなり低い値をとっていることがわかった。特に，表面エネルギーを構成する極性項が，TMS／O_2系，TMOSに比べ，非常に小さく，ほとんど零に近い。モノマー構造の違いが，生成したポリマーの物性にあらわれている。

Table 2. Surface energies of polymers prepared from HMDSO,TMOS,TMS and TMS/O_2.

Polymer from	W/FM (MJ/kg)	γ_s	γ_s^d (dyn/cm)	γ_s^p
HMDSO	118	19.0	19.0	0.0
	825	28.0	26.6	1.4
TMOS	140	31.8	25.0	6.8
	560	45.6	29.2	16.8
TMS	820	24.2	23.6	0.6
TMS/O_2		54.8	27.9	26.9

生成ポリマーの熱安定性を，ポリマーの熱重量を測定することにより判断した。その結果を表3に示した。TMS／O_2系から得られたポリマーの熱安定性が最も優れており，TMOSからのポリマーが最も熱的に不安定である。HMDSOからのポリマーは，TMSからのポリマーと同程度の熱安定性を持っていた。

Table 3. Thermal degradation of polymers from HMDSO,TMOS,TMS and TMS/O_2.

Polymer from	Threshold temperature for weight loss(°C)	Residual product at 500°C (%)
HMDSO	170	70.3
TMOS	130	63.8
TMS	270	66.8
TMS/O_2	280	88.0

1) D.T.Clark,et al.,J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.,18,407(1980)

S. Kondo N. Inagaki

トリメトキシメチルシランのグロー放電重合

静岡大学工学部　○小山正人　稲垣訓宏

1. 表面処理法としてのグロー放電重合の利点は、①表面の性質を広範囲に変えることができる。②改質される表面層の厚さが薄く、バルクの性質には変化がない。③どのような基質にも適用が可能である。④処理時間が比較的短い。⑤処理がドライであり、廃棄物の生成がない。などが挙げられる。しかし、生成するポリマーの化学構造や性質を制御するのが難しいことが欠点である。我々は先に、グロー放電重合の操作条件のみならず、プラズマに対する易分解性の基をモノマー中に導入することによっても、生成するポリマーの化学組成を制御できる可能性を報告した。[1] 本研究では、プラズマに対し、易分解性の基と考えられるメトキシ基をモノマー中に持つジメトキシジメチルシラン（DMODMS）、トリメトキシメチルシラン（TMOMS）、テトラメトキシシラン（TMOS）をモノマーとして選び、生成したポリマーの化学構造および、二、三の物性をメトキシ基を持っていないテトラメチルシラン（TMS）と比較し、モノマー構造の影響を検討した。

2. 3. グロー放電重合は、無電極誘導式重合装置を用いて、周波数13.56MHz、出力25Wの条件下で行なった。

モノマー流量に対するポリマー析出速度の関係を図1に示した。ポリマー析出速度は、モノマー間において違いが見られた。TMS、DMODMSに比べ、TMOMSからのポリマー析出速度は遅い。また、ポリマー析出速度はモノマー流量と共に増加するが、モノマー流量がある程度以上になると、いずれのポリマー析出速度も減少する傾向が見られた。

生成したポリマーの元素分析値を表1に示した。生成したポリマーの化学組成は、モノマー間において違いが見られ、モノマー中のメトキシ基の増加によって、生成ポリマー中のC、H含量の減少が見られた。また、同一モノマー間では、W/FM値（モノマー単位質量あたりに供給されたr.f.電力）の増加によって、生成ポリマー中のC、H含量が増加する傾向が見られた。

生成したポリマーのIRスペクトルを図2

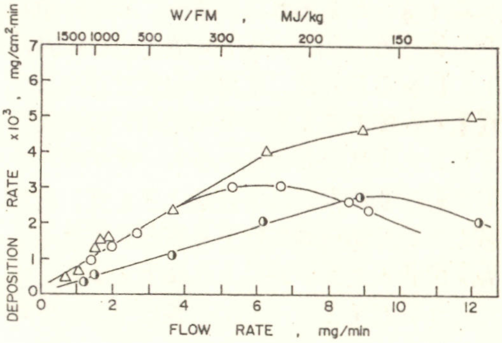


Fig. 1. Polymer Deposition Rate as a function of the Monomer Flow Rate, △; TMS, ○; DMODMS, ◑; TMOMS.

Table 1. Elemental Composition of Polymers prepared by Glow Discharge Polymerizations.

Polymers from	W/FM (MJ/kg)	Empirical Formula of Polymers
TMS	820	$C_{3.06}H_{6.11}N_{0.09}O_{0.36}Si$
DMODMS	170	$C_{2.88}H_{5.42}N_{0.07}O_{1.39}Si$
	280	$C_{2.10}H_{4.97}N_{0.02}O_{1.29}Si$
	740	$C_{2.19}H_{5.63}N_{0.01}O_{1.54}Si$
TMOMS	170	$C_{1.51}H_{4.60}O_{2.10}Si$
	240	$C_{1.29}H_{3.96}O_{2.07}Si$
	610	$C_{2.12}H_{4.86}N_{0.06}O_{2.35}Si$
TMOS	140	$C_{1.61}H_{4.38}O_{3.02}Si$
	560	$C_{2.29}H_{4.77}N_{0.07}O_{3.10}Si$

M. Koyama , N. Inagaki

に示した。DMODMS、TMOMSからのポリマーは、よく似たIRスペクトルを与え、2960 cm^{-1}(CH_3)、1260、840、800 cm^{-1}(Si-CH_3)、1090～1040 cm^{-1}(Si-O)が主な吸収である。TMSからのポリマーと比べるとCH_3基の減少、Si-O結合の増加が見られた。さらにモノマー中のCH_3O基の増加によって、Si-CH_3基の減少、Si-O吸収帯の広がりが見られた。この変化は先の元素分析の結果、すなわち、C、H含量の減少、Oの増加を反映している。また、同一モノマー間ではW/FM値の増加によって、CH_3O基に基づく吸収の強度は急激に低下した。したがって、プラズマ中では、メトキシ基の方がメチル基よりも分解しやすいと考えられる。

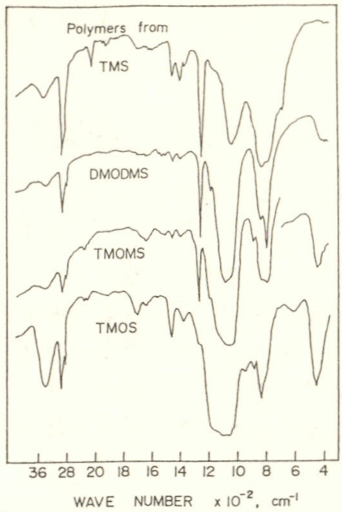


Fig. 2. Infrared Spectra of Polymers prepared from TMS, DMODMS, TMOMS, and TMOS by Glow Discharge Polymerization.

ガラス板上に析出したポリマーフィルムの表面エネルギーの値を表2に示した。表面エネルギーはモノマー間で違いが見られた。また、W/FM値によっても大きく異なる。同一のW/FM値(170MJ/kg)で比較すると、DMODMS、TMOMSではほぼ同程度の表面エネルギーを示した。しかし、TMS、TMOSと比べると、モノマー中のCH_3O基が多いほど表面エネルギーを構成している極性項γ_s^pによる寄与が大きく、W/FM値が大きい時、より顕著となる。

Table 2. Critical Surface Tension of Polymers prepared by Glow Discharge Polymerizations.

Polymers from	W/FM (MJ/kg)	Critical Surface Tension γ_s	γ_s^d	γ_s^p (dyn/cm)
TMS	820	24.2	23.6	0.6
DMODMS	170	22.8	19.3	3.5
	280	24.6	21.0	3.6
	740	31.4	26.9	4.5
TMOMS	170	23.5	20.8	2.8
	240	25.2	22.9	2.3
	610	27.1	25.1	2.0
TMOS	140	31.8	25.0	6.8
	560	45.6	29.2	16.4

以上の結果より、CH_3O基はプラズマ中で分解しやすく、モノマー中のCH_3O基の数が増加するほどポリマー中のC、H含量は減少する。さらに、CH_3O基による影響は生成したポリマーの表面エネルギーにも現われ、極性項の増大を引き起こす。また、プラズマの操作条件であるW/FM値も生成するポリマーに影響を与え、モノマー構造の違いがW/FM値の低い時にポリマーに反映されることがわかった。

次に、応用として、生成したポリマーフィルムとプラスチック基質との接着性をスコッチテープテスト、引張りせん断試験により測定した。スコッチテープテストでは、ABS、ナイロン-6、ポリエチレン基質との接着性はすべてのポリマーフィルムにおいて良好であった。引張りせん断試験では、DMODMSのW/FM値が高いものは接着性が良好であり、特にポリカーボネート、ポリエチレンにおいて著しい接着性の向上が見られた。

1) J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., in press.

M. Koyama , N. Inagaki

A113

プラズマにより誘起される水溶液内酸化反応
──アミノ酸の生成及び分解

筑波大学・化学系　　高崎道昭　野本信也　原田馨

1．目的

アークプラズマや燃焼炎を溶液反応のエネルギー源として用いる試みはほとんど行なわれていなかった。我々は、アルゴンのアークプラズマや種々の可燃性ガス－酸素混合炎（これらを総称してプラズマと呼ぶ）を有機物（脂肪族アミン、アミノ酸）の水溶液表面に接触させた場合、水溶液内で何らかの化学反応が誘起されるか否かを検討した。

2．方法

実験は図1に示す装置を用いて行なった。即ち、反応容器にアミン塩酸塩又はアミノ酸の水溶液（約500ml、濃度 $0.5\sim5\times10^{-3}M$）を入れ、この溶液表面にアルゴン・アークプラズマ又は都市ガス－酸素炎、酸水素炎、エチレン－酸素炎、アセチレン－酸素炎を接触させた。反応中、反応液を循環ポンプで取り出し、氷浴に浸したガラス管を通過させ再び反応槽に戻すことにより、反応液の温度を50℃程度に保った。この反応液を一定時間毎に0.5mlずつ採取し、アミノ酸分析計により原料の減衰及び生成物の増減を追跡した。

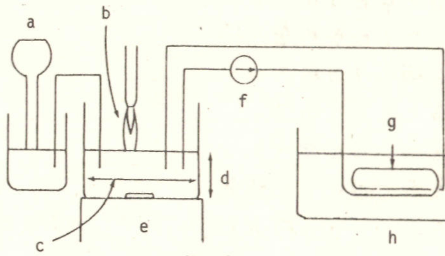


図1．反応装置

a．貯水槽　b．プラズマ　c．10cm　d．約5cm
e．マグネチック・スターラー　f．循環ポンプ
g．ガラス管（5mmφ×4.5m）　h．氷浴

3．結果

アルゴン・アークプラズマをエタノールアミン水溶液に接触させた反応の結果を図2,3に示す。エタノールアミンは逐次的に酸化され、アミノアセトアルデヒド次いでグリシンを比較的収率よく与えた。グリシンも長時間の反応で消失するので、最終的には炭酸ガスとアンモニアにまで酸化分解されるものと考えられる。この反応は、我々が従来行なってきた接触グロー放電電解反応[1]と同様に、プラズマの作用で水が解離して生じた水酸ラジカルによる酸化反応であろう。

都市ガス－酸素炎、酸水素炎、エチレン－酸素炎も同様にエタノールアミンを酸化した

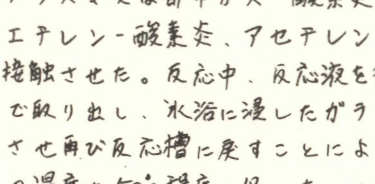


図2．アルゴン・アークプラズマによるエタノールアミンの酸化反応開始後30分の反応液のアミノ酸分析

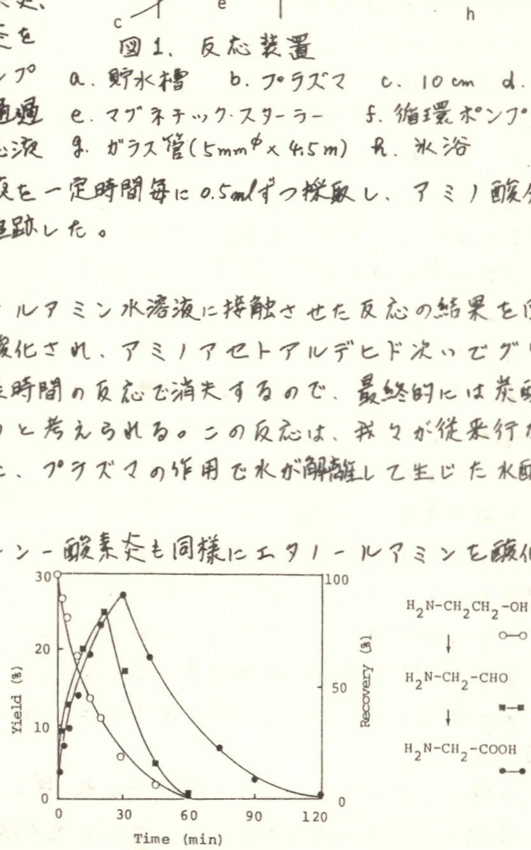


図3．アルゴンアークプラズマによるエタノールアミンの酸化

M. takasaki，　S. nomoto，　K. harada

が、アセチレン−酸素炎を用いた実験では、原料はあまり減少せず、生成物も全く現われなかった。アセチレンのC/H比は1であり他のガスに比して小さくそれ故その炎中の水酸ラジカル濃度は低いと考えられる。以上の事実から、アセチレン炎以外の炎による反応は、アークプラズマの場合と異なり、炎中の水酸ラジカルが水層へ移り基質を酸化する形式のものであると考えられる。

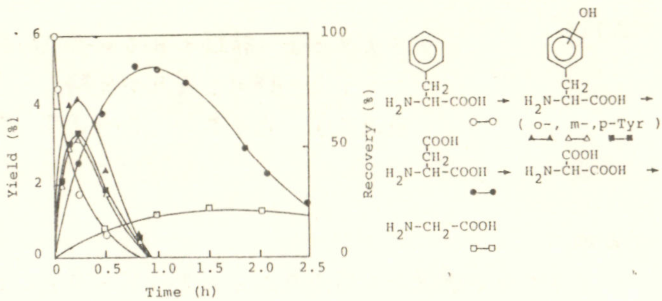


図4. 酸水素炎によるフェニルアラニンの酸化

図4にフェニルアラニンを酸水素炎で酸化した結果を示した。ベンゼン核の水酸化により生じたチロシンの異性体比は水酸ラジカルによるそれとよく一致する。

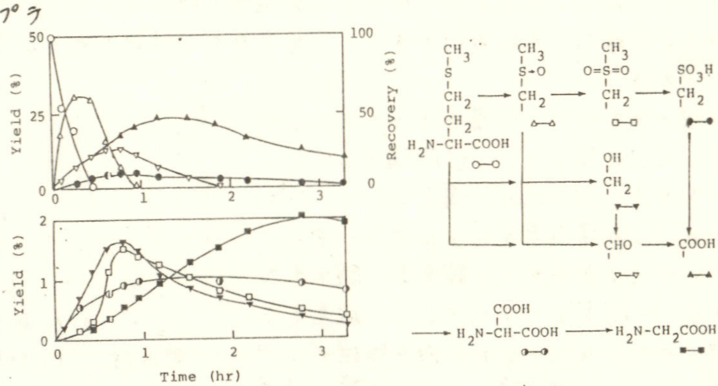


図5. 都市ガス−酸素炎によるメチオニンの酸化

ラジカルに鋭敏なイオウ原子を含むメチオニンの都市ガス炎による酸化を図5に示した。イオウ及びその α位の炭素がラジカル反応性が高いことをよく示す結果である。

図6はメチオニンのアセチレン炎による反応の結果であるが、少量の酸化生成物と共に基質が還元された形の α-アミノ酪酸も生成した。これは何らかの炭素ラジカルが反応して生じたものと考えている。

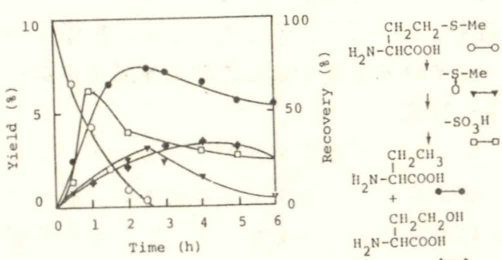


図6. アセチレン−酸素炎によるメチオニンの分解

エチルアミンの20%ギ酸水溶液に酸水素炎を接触させると・COOHラジカルの作用によりカルボキシル化が起こり、アラニンとβ-アラニンが生じた(図7)。後者の収率が高いことはアミンのβ位ラジカルがより安定であることと矛盾しない。

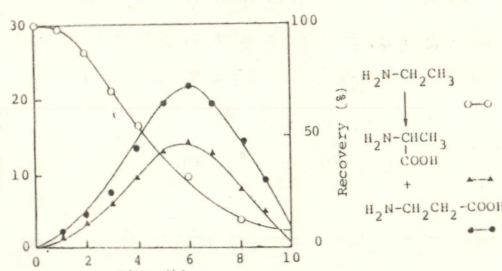


図7. 酸水素炎によるエチルアミンのカルボキシル化

以上の様に、アークプラズマや燃焼炎を水溶液に接触させた時の溶液内反応は、主として水酸ラジカルによる単純な反応であった。

1) K.Harada, M.M.Nomoto, and H.Gunji, Tetrahedron Lett., 22, 769 (1981)

A 114

簡単な酸化還元系のグロー放電電解に及ぼす気体雰囲気の効果

青山学院大学 理工学部

西村則道，神崎愷，松本修

§1. 目的　一方の電極を電解液上の気相部に他方を電解液中に置いて、高電圧(~450V)をかけると、電極と液相表面に放電が生じ、電気分解が起る。この放電はグロー放電の特性を備えており、溶液内では酸化還元などの化学変化がみられ、一般的に生成物はファラデーの電気分解の法則より予想される量より多くなる。この現象はグロー放電電解(Glow Discharge Electrolysis, G.D.E.)と呼ばれ、1887年Gubkinによって見い出され、その後Hickling らによって勢力的に研究され、最近では有機合成反応にも応用されている。Hicklingによれば気相を横切り電荷を運ぶ正イオンは主にH_2O^+であると考えられており、液相上の気体の種類によるG.D.E.の酸化生成物の収率への影響は少ない。本研究は水溶液系での簡単な酸化還元系について酸化収率及び発光スペクトルの測定を行い、G.D.E.の気体雰囲気の効果を調べることを目的とする。

§2. 実験　電源は両波整流した直流（0~3600V)を用い、安定抵抗を通して電流を制御した。気相中のアノード電極としてはタングステン棒を用い、液相中の電極として白金を用いた。用いた溶液は、0.8N硫酸水溶液、0.025M硫酸第一鉄、0.1M硫酸第一セリウム、0.1M硫酸第一タリウム（全て0.8N硫酸水溶液）で、気体雰囲気（空気、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム）を変えてG.D.E.を行い、それぞれの酸化収率（equiv./F）を化学分析により求めた。セル内圧力を50mmHg、電流100mA、電解時間5分、気体流入速度3ml/s、電解質溶液120mlとした。液温は電解中5°から17°Cに上昇した。放電部の発光スペクトルの測定はモノクロメータ（850~250nm）により行った。

§3. 結果　気体雰囲気を変えるとグロースポット（放電部）の様子が著しく変化した。これを表1に示す。又時間が経過し液温が上昇した時、放電部の状態はどの気体に於ても同じであるように見えた。これは水蒸気圧の増加によるものと考えられる。硫酸第一タリウムの場合にはタリウムの炎色反応が支配的であった。

表2にそれぞれの電解質溶液においてG.D.E.を行った際の酸化収率を示す。通電電気量からファラデーの電気分解の法則を用いて算出した酸化収量を1とし、G.D.E.により酸化された収量をG値（$G_{H_2O_2}$, $G_{Fe^{3+}}$, $G_{Ce^{4+}}$, $G_{Tl^{3+}}$）で示した。本研究に用いた基質の電荷移動による酸化反応は各々反応(1)~(4)式で示される。

$$2H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e, \quad E^\circ = +1.77\ V \qquad (1)$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e, \quad E^\circ = +0.77\ V \qquad (2)$$

$$Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+} + e, \quad E^\circ = +1.70\ V \qquad (3)$$

$$Tl^{+} \longrightarrow Tl^{3+} + 2e, \quad E^\circ = +1.28\ V \qquad (4)$$

表1. Glow-spot の時間変化の様子

気体雰囲気	時間変化の様子
Air, N_2	紫色→赤紫色の周りが紫色
Ar	紫色のアメーバ状→紫色の円形
O_2	面積減少　淡赤紫色

表2で示した結果より不活性なアルゴン、窒素では酸化収率は気体の種類により変らず酸素の分圧が増加すると、$G_{H_2O_2}$、$G_{Fe^{3+}}$は増加し、逆に$G_{Ce^{4+}}$, $G_{Tl^{3+}}$は減少している事がわかる。

N. Nishimura, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

図1には、気体雰囲気を変え発光スペクトルを測定した結果を示した。図から明らかな様に雰囲気ガスの励起種は時間の経過と共に、大幅に変化しており、これは前述のグロースポットの時間変化と良く対応している。

表2. 各電解質溶液のG.D.E.による酸化収率

気体雰囲気	0.8N H_2SO_4	Fe^{2+}	Ce^{3+}	Tl^{+}
O_2	1.57	5.29	3.45	3.10
N_2	1.32	4.60	4.13	-
Ar	1.30	4.47	4.12	3.27

つまり、時間の経過と共に液温が上がる為水蒸気の分圧が上り、その結果 H_2O による流入ガスの励起種の消光が起る事を示している。励起種 H_2O^+, OH, Hの経時変化については現在検討中である。

HicklingはG.D.E.において気相を横切り電荷を運ぶのは正のガスイオン（主に H_2O^+）と考えた。これは陰極降下が液面近傍にあり 液温上昇のための水蒸気の分圧の増大及び、水蒸気のマススペクトルで H_2O^+ の相対強度が最も大きいことを根拠としたものである。しかし具体的に励起種の存在を確認するには至っていない。一方G.D.E.の反応機構は加速された正のガスイオンが溶液中に侵入することによりエネルギー移動を起し、溶媒分子を分解しこれが色々な化学変化を起すものと考えられ、その初期過程は電荷移動とエネルギー移動(5)～(8)式である。

○エネルギー移動

○イオン化

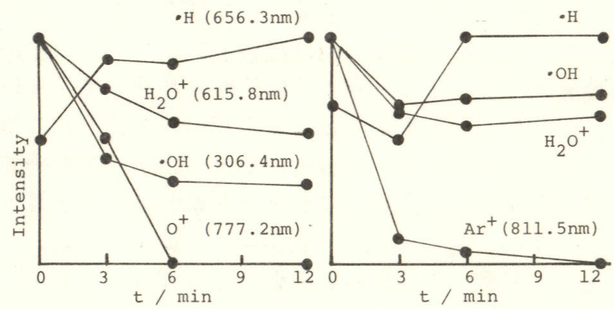
$$H_2O \rightsquigarrow \begin{cases} H_2O^+ \xrightarrow{H_2O} \cdot OH + H_3O^+, & (5) \\ e^- \xrightarrow{H_2O} \cdot H + OH^-, & (6) \end{cases}$$

○励起

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^* \longrightarrow \cdot OH + \cdot H, \qquad (7)$$

○電荷移動

$$X^+ + H_2O \longrightarrow \cdot OH + XH^+, \qquad (8)$$



O_2　　Ar

図1. スペクトル強度の時間変化

ところでHicklingらは酸素の存在により Fe^{2+} の酸化収率は大きくなり、他の基質は影響されない事を見い出している。つまり酸素雰囲気の場合、エネルギー移動で生じたHラジカルと酸素が反応し、HO_2 を生成し、これが不均化反応を起こして生じる H_2O_2 が酸化収率を増大することを示唆した。

$$\cdot H + O_2 \longrightarrow HO_2, \ (9) \qquad 2HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2, \ (10)$$

一方Mazzochinは Fe^{2+} の他に Ce^{3+} の収率も酸素の存在によって影響を受けると報告している。

本研究の結果によれば、酸素の効果及び雰囲気の効果は極めて明瞭となる。つまり、酸化収率及びスペクトル測定の結果を総合して考えると、H_2SO_4, Fe^{2+} と Ce^{3+}, Tl^{+} の違いは、酸素が存在すると式(9)(10)により、H_2O_2 の収率が増大し、これにより Fe^{2+} は酸化されるのに対し、Ce^{3+}, Tl^{+} の場合には酸化生成物である Ce^{4+}, Tl^{3+} は H_2O_2 で還元される事に由来する。つまり本実験で用いる様な簡単な酸化還元系のG.D.E.の収率は気体の種類によらず一定であり、酸素の存在が H_2O_2 の収率に対し二次的な効果を及ぼすことが明らかとなった。

A115

マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化

青山学院大学 理工学部

渋田見 哲夫，神崎 愷，松本 修

目 的　マイクロ波放電プラズマの特徴の1つにアフターグローにおける活性窒素の存在がある。本研究においてはその活性窒素を用いてチタンの窒化を行ない放電部分中におけるそれと比較することを目的とした。また rf 放電中におけるチタンの窒化の際に窒素プラズマに水素を添加することにより反応速度が増加することが明らかになっている。[1),2)] 本研究においてその点も合せて検討した。

実 験　チタン板（純度99.5％）を20×10×2 mm^3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99.999％の高純度品を用いた。

マイクロ波電力はマグネトロンからワットメーターを備えた方形導波管により　導波管にとりつけた放電管に移送した。ガスはボンベより流量計および圧力計により所定の流量および圧力に調節して放電管中に導入した。試料を導波管中心および中心から15 cm の位置に置き，後者は電気炉を用いて700℃に加熱した。窒素および窒素－水素プラズマを発生させ試料表面の窒化を行ない，その際の重量増加を測定しX線回折ならびにESCAスペクトル測定より生成物を同定した。生成物の性質としてビッカース硬さおよび電気抵抗を測定した。発光分光分析および電気複探針法によるプラズマ診断を行なった。

結 果　マイクロ波放電によりプラズマが発生するとプラズマ中の試料は加熱される。その放電部分における試料の表面温度は光高温計による測定の結果　窒素プラズマにおいて1000℃，窒素－水素プラズマにおいて1090℃であった。アフターグロー部分は電気炉によって700℃に加熱したがその試料表面温度は測定できなかった。

反応時間と窒化による試料の重量増加の関係をFig.1に示す。放電部分における窒化の際の重量増加はアフターグロー部分における窒化の際の重量増加に比してかなり大であった。窒素－水素プラズマによる窒化の際の重量増加は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。またいづれの直線においてもその直線の傾きは放電部分において約12分，アフターグロー部分においては約30分で変化した。このことから　重量増加が窒素プラズマによる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$\Delta W^2 = B(t+\tau)$で示される放物線則に従うこ

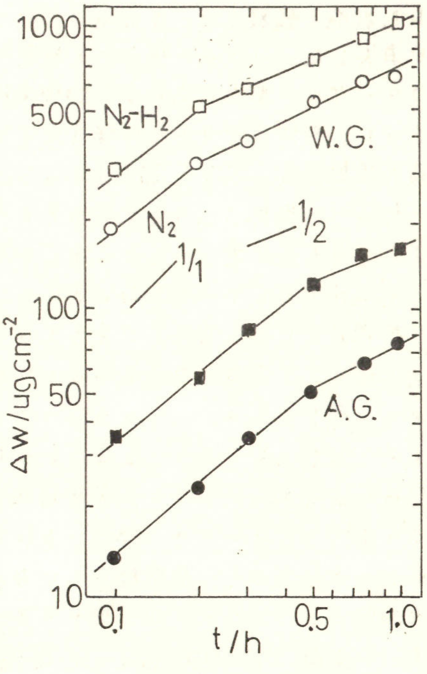


Fig. 1 Δw vs. time

T. Shibutami, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

とが示された。

X線回析の結果，放電部分での窒化において窒化時間6分ですでにTiNおよびTi_2N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。アフターグロー部分においては窒化時間12分でTi_2Nの生成が認められたが，窒化時間60分でもTiNの生成は認められなかった。ESCAスペクトルの測定の結果，放電部分およびアフターグロー部分いずれの窒化生成物においても窒素プラズマにおける窒化生成物にはTi－Nによる結合が見い出され，窒素－水素プラズマにおいては他にN－Hによる結合が見出された。窒化時間60分における試料表面の硬さは放電部分では1600 $kgmm^{-2}$，アフターグロー部分では700 $kgmm^{-2}$であった。窒素－水素プラズマにおいてはそれぞれ2500 $kgmm^{-2}$，930 $kgmm^{-2}$であった。窒化生成物のヘリウム温度における電気抵抗は室温のそれの約10％であった。窒素－水素プラズマにおいても同様の結果が得られた。

Table 1 Tv/K of N_2 and N_2^+ in m.w. discharge as a function of distance from the centre of the wave guide

Plasma	Distance / Transition	0 cm	15 cm
N_2	N_2 2^+ $\Delta v=-2$	5000±100	6900±100
	$\Delta v=+1$	3600±100	5300±100
	N_2^+ 1^- $\Delta v=-2$	14000±3000	n.d.
N_2-H_2 (9:1)	N_2 2^+ $\Delta v=-2$	2700±100	3700±200
	$\Delta v=+1$	2600±200	2000±100
	N_2^+ 1^- $\Delta v=-2$	n.d.	n.d.

2^+: 2nd positive system, 1^- : 1st negative system. n.d. : could not be detected.

発光分光分析により測定された500－200 nmにおける遷移は窒素プラズマにおいては，放電部分，アフターグローともにN_2の2nd Pos. Sys.，4th Pos. Sys.，およびN_2^+の1st Neg. Sys.が認められ，他にNOのγ系列，Siの線スペクトルが観察された。窒素－水素プラズマにおいて上記の他にNHにもとづくスペクトルが強く観察され，またN_2^+のスペクトルはほとんど消失した。いずれの場合にも放電部分に対するアフターグロー部分における帯頭強度比は1％以下であった。帯頭スペクトルの強度比より算出した分子種の振動温度（Tv）をTable 1に示す。アフターグロー部分は放電部分に比してTvが高く，また窒素プラズマは窒素－水素プラズマに比してTvが高い。さらにN_2^+はN_2に比してかなりTvが高いことが認められた。

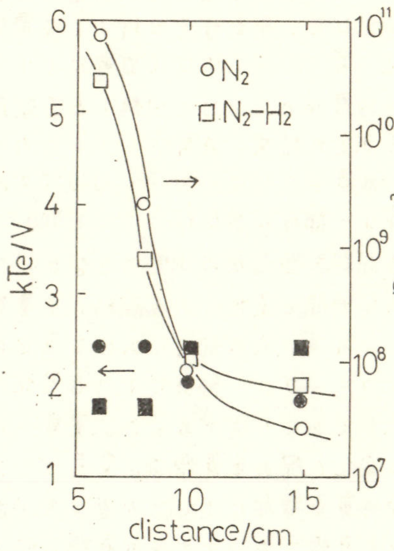


Fig. 2 kTe and n_i vs. distance from centre of wave guide

複探針法により算出した電子エネルギー（kTe）およびイオン密度（n_i）を中心からの距離との関係としてFig 2に示す。いずれのプラズマとも電子エネルギーは数eVであり，位置による変化はほとんど認められなかった。イオン密度は放電部分において10^{10}～10^{11}，アフターグロー部分においては10^7～10^8 cm^{-3}のオーダーであり，放電部分中において著しく大となることが認められた。イオン密度の放電部分とアフターグロー部分のオーダーの差はそれら位置での帯頭強度比と対応していた。

文献 1) M.Konuma and O.Matsumoto, J. Less-Common Met. 52, 145 (1977).

2) O.Matsumoto, M.Konuma and Y.Kanzaki, ibid. 84, 157 (1982).

A 116

アンモニアの低圧合成

理化学研究所

大山等．野村興雄．坂本雄一

1、序

通常アンモニア（NH_3）合成は高温・高圧下で行なわれる。熱力学と反応速度論によると，低圧下での合成は不可能である。しかし，励起状態の窒素（N_2^*）を使う事により，低圧NH_3合成の可能性が野村により予測された。これを実証するためECR（Electron Cycrotron Resonance）放電プラズマを用い、電子・分子衝突によりN_2^*を作りNH_3合成の実験を行った。その結果、熱力学的平衡論から期待される量と比べ多量のNH_3の発生を得たので報告する。

2、方法

図－1にプラズマ中での反応を概念的に示す。ECR放電により励起された窒素（N_2^*）は壁へ衝突して解離吸着し、同時に飛んで来たHと結合しNH_3となる。

$$N_2 \xrightarrow[\text{(e.g. electron)}]{} N_2^* \quad \text{excitation}$$

$$N_2^* \xrightarrow[\text{surface(wall)}]{} 2N(a) \quad \text{dissociative adsorption}$$

$$N(a) + 3H(a) \xrightarrow[\text{catalyst}]{} NH_3 \quad \text{surface reaction}$$

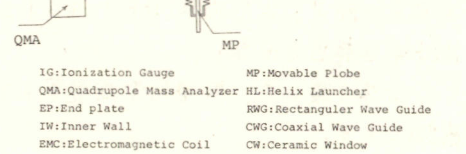
図－1　NH_3合成反応の概念図

図－2に実験装置を示す。容器は$\phi 90 \times l\ 600$のSUS304で500 l/secのターボ分子ポンプで排気される。ターボ分子ポンプと油回転ポンプ間にはNH_3定量のための液体窒素トラップが設置されている。到達圧力は焼き出しを行なわない状態で2.7×10^{-6} Paである。残留ガスの主成分はH_2で、実験には支障ない。

放電（プラズマの発生）は、H_2，N_2ガスを流した状態でマイクロ波（4.4GHz，出力200w）を導入し、連続して行なう。磁場は4.4GHzの共鳴磁場（1.57KG）に設定してある。

放電により発生したNH_3は四重極型質量分析計（QMA）で測定した。分圧はQMA信号を電離真空計で較正して決定した。

プラズマの電子温度（T_e），電子密度（n_e）はラングミュア探針法により測定した。



IG:Ionization Gauge　MP:Movable Plobe
QMA:Quadrupole Mass Analyzer　HL:Helix Launcher
EP:End plate　RWG:Rectanguler Wave Guide
IW:Inner Wall　CWG:Coaxial Wave Guide
EMC:Electromagnetic Coil　CW:Ceramic Window

図－2　実験装置

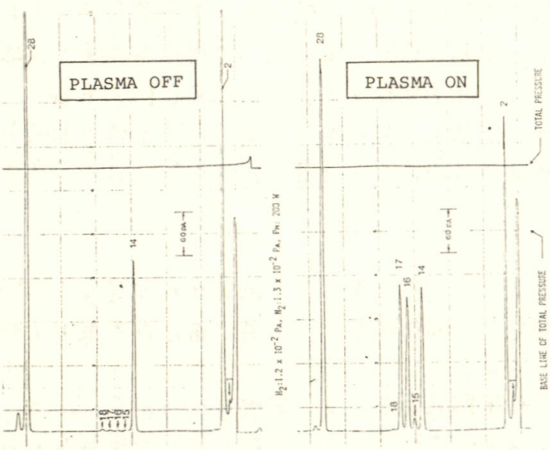
3、結果

実験は装置運転休止時の影響を除くため、水素による放電洗浄（H_2圧力＝1.3×10^{-2} Pa，2hr）の後で行った。図－3は、H_2，N_2の流量を一定にした状態でプラズマを発生させた時のQMA信号のパターンである（放電開始前の圧力は、$P_{H_2} = 1.2 \times 10^{-2}$ Pa，$P_{N_2} = 1.3 \times 10^{-2}$ Pa）。この時のプラズマは、$T_e = 5.2$ eV，$n_e = 1.1 \times 10^{10}$ cm^{-3}である。放電により$m/e = 17$のNH_3が現われる。$m/e = 16$の信号はNH_3がQMAフィラメントで分解されて生じたクラッキ

H.Oyama　O.Nomura　Y.Sakamoto

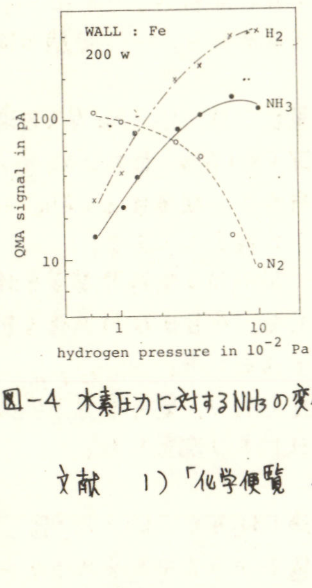
ングパターンである（NH_3ガスを単独で流した状態でも同様のパターンとなる）。混合ガスでプラズマのない場合、NH_3は発生しない。m/e = 28以上には顕著なピークは検出されない。図－3のピークより各ガスの分圧を求めると，$P_{H_2} = 3.5\times10^{-3}$ Pa，$P_{N_2} = 9.3\times10^{-3}$ Pa，$P_{NH_3} = 4.4\times10^{-3}$ Pa である。

図－4に水素圧力に対するNH_3生成量を示す。窒素圧力は1.3×10^{-3} Paに固定してある。水素圧力4×10^{-2} Pa近辺でNH_3生成量は飽和してみえる。これは容器内の圧力が高くなったので、イオンの平均自由行程が減少しQMA感度が低下したためである。N_2に着目すると、流量一定のため、NH_3生成量の増加に従いN_2圧力が低下していく。同様な事はH_2にも生じているが水素圧力を変数としているので図には出てこない。



図－3 プラズマのON－OFFによるQMA信号の比較

NH_3の定量を別な方法でも行った。生成したNH_3を液体窒素でトラップした。これを希硫酸にすわせ，pH測定して生成量を求めた。この方法とQMAで得られたNH_3生成量はfactor 1.5程度違うが実験中の誤差を考慮すると一致は充分といえる。



図－4 水素圧力に対するNH_3の変化

4、まとめ

1）プラズマを使用したNH_3合成は通常の方法と比べ非常に効率が高い。25°Cでの平衡定数（Kp：$K_p = (P_{N_2})^{1/2}\cdot(P_{H_2})^{3/2} / P_{NH_3}$）は$K_p = 1.3\times10^{-3}$ [1] である。本実験では同様にK_pを求めると4×10^{-8}となる。

2）QMAによる測定の結果、生成物はNH_3のみである。NH，NH_2，N_2H_4は検出されない。

pHの測定に対して御協力頂いた、無機化学研究室田中和子博士に深く感謝します。

文献　1）「化学便覧　基礎編II」日本化学編　第二版（1975、丸善）

A 117

大型トカマク装置でのECR(電子サイクロトロン共鳴)放電洗浄とその効果

理化学研究所　石井成行，石部行雄，大山等，
岡崎清比古，°坂本雄一，矢野勝喜

§1 序　先ずトカマク装置の放電洗浄の意義を簡単に述べる。現用トカマク装置の第1壁はまとして不銹鋼とインコネルである。大気に曝れたSSの表面近くの状態をFig 1に示す。その表面は200 Å程度の酸化層で蔽れ，その上に30 Å程度の物理吸着層が存在する。無処理の儘でトカマク放電を行うと，多量のCやOがプラズマに混入し，冷却効果によりプラズマが不安定となり，最悪の場合は装置が壊れる。故に先ずこれらの不純物を取去る必要がある。物理吸着層は加熱排気で処理できるが，酸化層は低電子温度の放電プラズマによらなければならない。この為この処理を放電洗浄と呼ぶ。長い模索の後1975年に至って放電洗浄の原則が確立された。[1] 乃ち Fig. 2に示す様に，「低電子温度水素プラズマから壁面にHを供給し，C及びOと反応させ，炭化水素及び水に変えて気相に出して排気する」，これが原則である。壁面・プラズマ間にはシースが形成され，その電位差 $\phi = (kTe/e)\ln\{(1-\Gamma)/(2\pi\, me/Mi)^{1/2}\}$ で加速されたイオンは壁材原子をスパッタする。スパッタを小さくするために低電子温度が必要である，こゝで Γ は壁面の実効2次電子放出係数であり他は慣用の量である。[2] 洗浄プラズマの生成には数種の方法がとられているが，それらの特徴をTable 1に示す。吾々はECR型放電洗浄を開発し，この手法をJFT 2(原研)[3]，JIPP TII(プラ研)[4] 及びTEXTOR(ユーリッヒ研)[5] に適用して来た。こゝでは，放電洗浄のトカマク・プラズマに及ぼす影響を明らかにした，JIPP T-IIにおける実験について述べる。

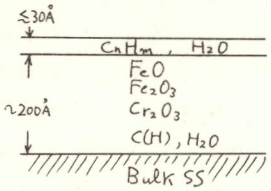


Fig. 1. 不銹鋼の表面

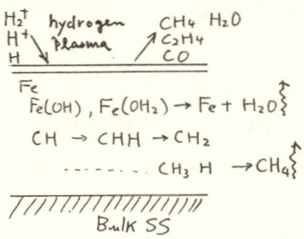


Fig. 2 水素プラズマによる放電洗浄の原理

	Taylor	AC	Glow	ECR
plasma formation	pulse induction	induction	dc	ecr
sputtering from electrode	○	○	x	○
heating up of wall	x	x	○	○
cleaning of long ports	x	x	○	x
pressure	L	L	H	VL
influence to superconductor	x	x	○	○
arcing	○	○	x	○
applicability to open systems	x	x	○	○
operation cost	x	○	○	○

Table 1. 各種放電洗浄法とその特徴. ○良，X不良. VL 非常に低圧, L 低圧, H 高圧.

§2 実験装置　Fig 3に装置の模式図を示す。2.45 GHz (800 W)のマイクロ波を用い，共鳴磁界875 Gをトーラスにかける。可動探針MLでプラズマ・パラメータを測る。4重極質量分析計QMAで生成ガス分圧を測る。

§3 実験手順と結果　Fig. 4に実験手順を示す。洗浄効果を明確にするため，トカマク放電を3群に分けて行なった。1)は洗浄前，2)は壁が室温で5 hrs 洗浄後，3)は壁温150〜200 ℃で75 hrs洗浄後である。

3.1 生成された洗浄プラズマ　QMA測定からH_2Oの生成量最大の圧力 2.9×10^{-2} Paが求められた。この圧力で作られる洗浄プラズマの平均イオン密度は $1\times10^{10}\ cm^{-3}$，電子温度は5 eVであった。

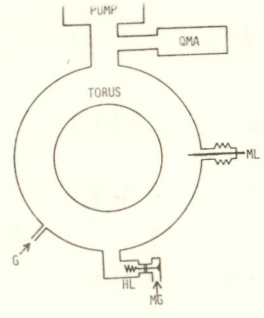


Fig. 3 JIPP T-Ⅱ のECR放電洗浄の実験装置

3.2 トカマク・プラズマ　i)比抵抗　トカマク・プラズマの純度を評価するために，プラズマの平均比抵抗を求めた。これはプラズマ電流最大値と，その時刻におけるループ電圧を測定して算出した。プラズマの純度が向上すれば比抵抗は下がる。又後述する様に，これから純度の指標としての $Z_{eff} \equiv \sum n_z Z^2 / \sum n_z Z$（$n_z$ はZ価イオンの密度）が求められる。ii)酸素イオン線強度　トカマク・プラズマに流入する酸素量を調べるためにOⅡのスペクトル線（4414.9Å）の強度を測定した。iii)電子密度　4mm波干渉計で，ガス・パフを行わない場合の電子密度を求めた。不純物の減少と共にこの値は下がり，プラズマは逃走電子モードに近づく。

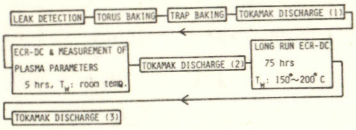


Fig4. 放電洗浄実験の手順

トカマク放電1) 2)及び3)に対する上記3量を棒グラフで示したのがFig 5である。図中で，白い棒はトロイダル磁界 $B_t=0.9T$，黒い棒は $B_t=1.9T$ の場合を示し，夫々低密度及び高密度プラズマを代表する。期待される様に，これら3つの量は洗浄の進展と共に低下している。又電子温度の半径方向分布を，電子サイクロトロン放射のフーリエ変換とレーザ光のトムソン散乱から求めて比抵抗を算出し，上記の実測値と合う様な Z_{eff} を求めた。Z_{eff} はトカマク放電3)の場合略1.0で純度の高いプラズマが得られた事が実証された。

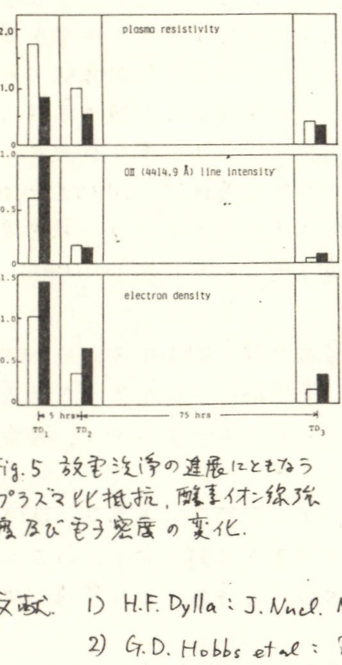


Fig. 5 放電洗浄の進展にともなうプラズマ比抵抗，酸素イオン線強度及び電子密度の変化.

§4 討論　講演時に詳細に述べるが，洗浄プラズマから壁に向かうイオン束は荷電分離で生まれる静電界 E_s と B_t による，所謂 $E_s \times B_t / B_t^2$ ドリフトできまるがこの値は $\phi_i = 6.3\times10^{13}\,cm^{-2}\,sec^{-1}$ である。又中性原子束はフランク・コンドン中性原子の生成量から求め，$\phi_0 = 2.4\times10^{15}\,cm^{-2}\,sec^{-1}$ であり，洗浄は中性原子によって支配的に行われていることが判る。又壁表面附近の不純物の密度を $5\times10^{15}/cm^2$/原子層，反応確率を 10^{-2} [6] と仮定すると，5hrsで43原子層が処理される事となる。最初の5hrsの洗浄でトカマク・プラズマの不純物が大巾に低下する事実は，流入不純物量を決定しているのは表面近くの数10原子層であることを物語っている。

文献　1) H.F. Dylla : J. Nucl. Mater. 93 & 94 (1980) 61
2) G.D. Hobbs et al : Plasma Physics 9 (1967) 85
3) Y. Sakamoto et al : J. Nucl. Mater 93 & 94 (1980) 333
4) Y. Sakamoto et al : 真空 25 (1982) 519, to be published in J. Nucl. Mater.
5) Y. Sakamoto et al : to be published in Proc. of 12th SOFT
6) Y. Sakamoto et al : Japan. J. Appl. Phys. 19 (1980) 839

A118

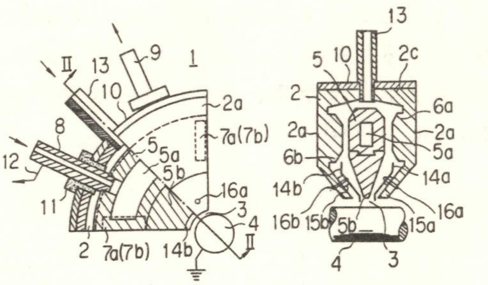
高周波プラズマ帯溶融装置の試作

電子技術総合研究所　熊代幸伸，矢澤直樹(現在パイオニア株式会社)，三沢俊司

1. 演者らは高温で解離しやすい窒化物の結晶成長にプラズマガス圧により，解離および組成制御を行なうべく，独自な標記の装置の試作を行なった(文献). それは収束した弦尸環状プラズマを用いて，帯溶融を試みるものである. まず安定な$Ar-N_2$混合尸流プラズマ中でNb棒の溶解を行ない，溶解試料に窒素が導入されていることが判った. つぎに再現性よく安定にプラズマを発生させるために，プラズマ特性を調べ，$VN_{0.83}$焼結体にこれを適用することによって，標記の装置の有用性を明らかにすることができた.

2. 試作した4象限プラズマガンの1象限を図1に示す. これらは高周波電圧計および電流計につながれ，電流計は高周波発振機(3.3 MHz，30KW)に接続されて，安定なプラズマが発生するように整合されている.

上下に分割したタンタル製放電室(2)内には水冷電極(5)とプラズマ引出し電極(14)が固定されている. ガス導入管(13)から導びかれたガス電極(5b)に沿って流れ，この状態で電極とアースされている試料の間に高周波電圧を印加すると，電極(5b)と試料の間で放電がおこり，弦尸プラズマが形成され，試料(4)の表面に集中して溶融ゾーンを作る. 放電室(2)とプラズマ引出し電極の間に流れるガス流は噴出したプラズマが上下に広がるのを押える役割をする. プラズマ特性を測定するために，高周波電流計を試作した. それはトロイダルコアを用いた変流トランスにより，1次と2次の電流は位相，波形とも同じになるように設計し，変流比に応じた電流が流れる. 2次側の抵抗には電流に比例した電圧が発生し，これから電流が求められる. メーターの指示はピーク値に比例するが，目盛は演算増幅器の入力部の抵抗分割により，正弦波指示になっている. これを駆動させる電源回路も試作した.



(1)プラズマガン　(2)放電室(Ta)　(3)開口　(4)試料　(5)放電電極(Ta, Sus)　(6)凸部　(7)絶縁スペーサー(BN)　(8,9)冷却水入出口　(10)電極支持板(Sus)　(11)絶縁アダプター　(12) RF電源へ　(13)ガス導入管(Sus)　(14)プラズマ引出し電極(Ta)　(15)スペーサー　(16)ビス

図1　高周波プラズマガンの構成図

3. まずNb棒についての特性を調べた. 電流−電圧特性は線型関係にあり，ふん囲気ガスおよび圧力に敏感である. 圧力(100-300 Torr)を増大させると，微分抵抗が減少し，400 Torrになると電圧は電流によらず，定電圧放電になる. さらに圧力を上げると，垂下特性を示し，不安定になる. 放電電圧，電流，電力の圧力依存性を調べると，$Ar-N_2$混合ガスふん囲気で400 Torrが最適圧力である. この條件下で電流を増大させると，グロー，

Y. Kumashiro, N. Yazawa, S. Misawa

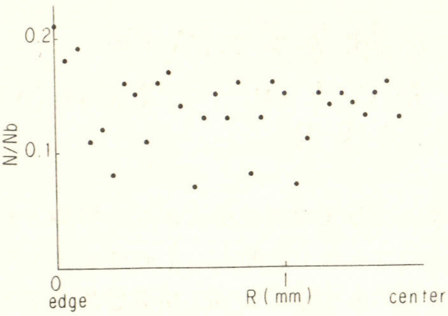


図2　$Ar-N_2$ プラズマで溶解したNb棒の窒素含有量

火花，アーク放電をへてNbは溶解する．溶解試料には窒素が導入されていることがわかる（図2）．このことは窒化物試料の窒化度を制御できることを示すものである．そこで融点がNbと近い窒化物として$VN_{0.83}$焼結体を選び$Ar-N_2$混合ガス中で溶解するまでの過程をNbと同様に調べたものを図3に示す．

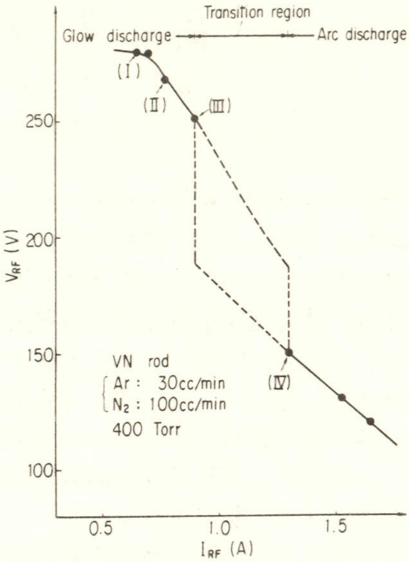


図3　$VN_{0.83}$焼結棒を用いたときの電流ー電圧特性

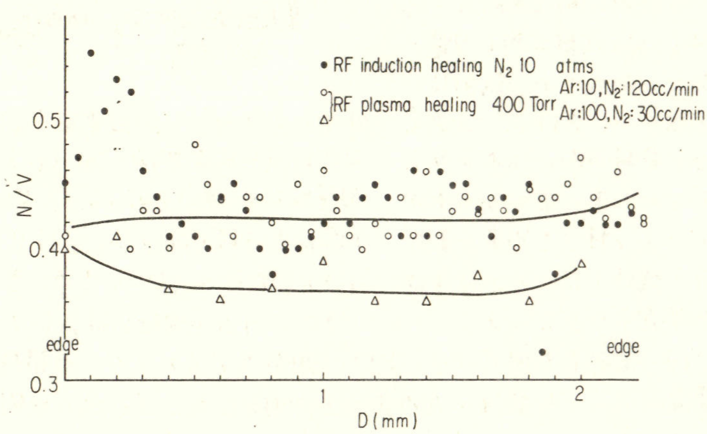


図4　高周波プラズマおよび高周波誘導加熱により溶解したVNの組成の半径方向の分布をEPMAで分析した結果の比較

溶解試料のN/Vを高周波誘導加熱，10気圧窒素ふん囲気下で溶解させたものと比較するために，半径方向についてEPMAで調べた結果（図4），両者の値がきわめて同価に近く，N_2量により組成が制御され，しかも高周波プラズマ溶解の試料の方が組成のばらつきが少なく均一であることがわかった．これは標記の装置が窒化物の結晶成長に有用なことを示すものと言える．

（文献）　熊代ら，J. Phys. E13 (1980) 1271, J. Crystal Growth 52 (1981) 495.

'82年電気化学合同秋季大会実行委員会

委員長	本多健一	(東大)		
副委員長	山内繁	(東大)		
委員	会川義寛	(東大)	明石和夫	(東大)
	太田健一郎	(横浜国大)	大滝仁志	(東工大)
	小川修	(東大)	小山昇	(東京農工大)
	菅野昌義	(東大)	岸尾光二	(東大)
	北澤宏一	(東大)	小浦延幸	(東京理科大)
	小門宏	(東工大)	鋤柄光則	(東大)
	清山哲郎	(九大)	高橋洋一	(東大)
	徳田耕一	(東工大)	平澤泠	(東大)
	笛木和雄	(東大)	藤嶋昭	(東大)
	増子昇	(東大)	松本修	(青山学院大)
	水崎純一郎	(東大)	山添曻	(九大)
	米岡俊明	(東大)	吉田豊信	(東大)
	渡辺正	(東大)		

1982年電気化学合同秋季大会
講演要旨集

3,500円
昭和57年10月10日印刷
昭和57年10月15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
郵便振替　東京7−55579番
印刷　研友社　東京都文京区湯島2−22−7
電話 03−831−8833

The Electrochemical Society of Japan