

目 次

まえがき	高村 勉	i
------	------	---

1 分子レベルからみた界面の電位発生機構

前田 正雄	1
1 界面電気二重層についての一般論	2
——熱力学的考察	2
2 界面の電位	5
3 電気二重層の一般的特性	8
4 真空中の金属表面	10
5 気体の吸着による電気二重層	17
6 金属相互の接触	19
7 金属と絶縁物との接触	20
8 金属と半導体との接触	25
9 p-n 接合	27
10 表面準位による二重層	30
11 金属と電解質溶液との界面	34
12 半導体と電解質溶液との接触	37
13 酸化物で覆われた金属と電解質溶液との界面	39
14 おわりに	41
文 献	41

2 金属電極の化学——電析と溶解

春山 志郎	43
1 はじめに	44
2 金属の電析・溶解のモデル	45
2.1 析出・溶解の基本的考え方	45
2.2 気相結晶成長と電析	47
3 電析・溶解のエネルギー論	47
3.1 放電過程	48
3.2 表面拡散過程	50
3.3 二次元核発生	51
4 電析・溶解の電極反応速度論	53
4.1 低過電圧における析出・溶解の電極反応速度	53
4.1.1 定電位ステップ応答	54
4.1.2 定電流ステップ応答	55
4.1.3 ファラデー・インピーダンス法	56
4.1.4 定常状態における adion の濃度分布	57
4.1.5 定常電流-電位曲線	57
円型拡散モデル/キンクへの直接	
放電モデル	
4.2 二次元核発生・成長の速度論	59
一時的核発生による成長/逐次核発生・成長/重なり合いのある核発生・成長	
5 金属の電極反応についての実験事実	60
5.1 金属電析の放電過程	61
5.2 Adatom 濃度	62
5.3 結晶化過程	63
5.4 遷移金属の電析・溶解	65
6 電析・溶解と表面欠陥	66
6.1 低転位結晶電極	66
6.2 ひずみ電極 (straining electrode)	67
7 電析 (溶解) と表面形態	68
7.1 単結晶成長	69
7.1.1 層状 (layers)	69
7.1.2 ピラミッド (pyramids)	69
7.1.3 らせん (spirals)	70
7.1.4 尾根状析出 (ridges)	70

7.1.5 その他の成長形態	70	8.2 アノード溶解	73
7.1.6 Bunching	70	8.3 錯イオンからの電析	73
7.2 素地と電析物のエピタキシー	70	8.4 インヒビター	74
7.3 多結晶成長と優先配向	71	8.5 物質移動律速の電析・溶解	74
8 その他の問題	72	9 おわりに	74
8.1 活性転位の過電圧依存性	72	文 献	74
3 半導体の光電極反応	本多 健一, 藤嶋 昭		79
1 はじめに	80	3.9 有機半導体	94
2 半導体電極の特徴	80	3.10 その他の半導体	95
3 いろいろな半導体の光電極反応	84	4 光増感電解と電気化学光電池	95
3.1 Ge と Si	84	4.1 光増感電解	95
3.2 ZnO	85	4.2 電気化学光電池	96
3.3 CdS	88	5 電極光触媒反応と電流 2 倍効果	98
3.4 GaAs	90	5.1 電極光触媒反応	98
3.5 GaP	91	5.2 電流 2 倍効果	98
3.6 TiO ₂	93	6 色素による電極反応の分光増感	100
3.7 SiO ₂	93	文 献	106
3.8 NiO と Cu ₂ O	94		
4 分散系の電気化学	平井 竹次, 田里 伊佐雄		111
1 はじめに	112	3.3.1 等イオン点 (EAP), 等酸点 (EABP)	122
2 分散電極	113	(a) 等イオン点, 等酸点の概念	123
2.1 分散電極の形式	113	(b) EAP, EABP の求め方	123
2.2 分散電極の機能	114	(c) EAP, EABP の応用例	124
2.3 応用例	114	3.3.2 等電点 (IEP)	124
2.3.1 電気絶縁性粒子を分散した例	114	(a) 等電点の概念	124
2.3.2 回分流動層電極	114	(b) 等電点の意義	125
2.3.3 連続流動層電極	115	3.4 Gibbs 式と EAP (あるいは EABP)	127
2.4 電極機能にかかわる分散系の役割	116	3.4.1 難溶性塩	127
2.4.1 分散粒子上での吸着現象	116	(a) M ⁺ X ⁻ , S ⁺ S ⁻ , H ₂ O 系	127
2.4.2 分散粒子の複極性電極挙動	116	(b) M ⁺ X ⁻ , S ⁺ S ⁻ , L ⁺ L ⁻ , H ₂ O 系	128
3 分散系の界面電気現象	118	3.4.2 酸化物	128
3.1 界面電気二重層の構造と特性値	118	3.5 電極系と IEP	129
3.2 可逆電極系の熱力学	119	3.6 界面電気二重層の相互作用	129
3.2.1 Nernst 式	119	4 おわりに	131
3.2.2 Gibbs 式	120	文 献	131
3.3 可逆固-液界面のキャラクタリゼーション	122		
5 膜電解質系におけるダイナミックプロセス——神経興奮現象の物理化学的機構	上田 哲男, 小島 陽之助		133
1 はじめに	134	2 神経の興奮現象	135

2.1	神経膜における二つの定常状態の仮説	137
2.2	興奮に伴う膜構造の変化	139
3	荷電膜現象	141
3.1	高分子イオンと低分子イオンの相互作用 用	141
3.2	膜の電気抵抗	144
3.3	膜電位	145
4	Teorell の神経模型	148
4.1	電気流体的膜現象	148
4.2	定常状態間の転移と散逸構造の発現	150
5	神経膜における安定性, 不安定性	152
5.1	濃度変化による揺動と興奮	152
5.2	温度による転移	155
6	<i>Nitella</i> 原形質ドロップ	155
6.1	興奮性膜の形成過程	157
6.2	<i>Nitella</i> 原形質ドロップにおける二つ の定常状態	158
6.3	Ca ²⁺ イオンの役割	159
6.4	薬物の作用	161
7	神経膜の空間的不均一性と転移過程 にはたらく相互作用	162
8	おわりに	164
文 献		164

6 光の反射を利用した電極界面の *in situ* 測定法 高村 勉 167

1	はじめに	168
2	理論	169
2.1	偏光	169
2.2	光の基本式	169
2.3	光の反射	170
2.4	反射と透過に関する基本式	171
2.5	薄膜が存在する系	172
2.5.1	三相系	172
2.5.2	膜が薄いとき	173
2.5.3	薄膜が多層のとき	174
2.6	吸着層に基づく変化	174
2.7	光の振幅と吸収量	175
2.8	界面の E^2 と内部反射——感度	176
2.9	界面の反射 (吸収) スペクトルと膜の 吸収スペクトル	178
2.9.1	Kramers-Kronig の解析法	178
3	実際に得られる λ 依存曲線 (反射ス ペクトル)	179
3.1	内部反射法の曲線	179
3.2	外部反射法の曲線	179
3.3	入射角と R および E	180
3.4	n と k の波長依存性	181
3.5	エリプソメトリーの A と Ψ	182
4	測定法	183
4.1	電極	183
4.1.1	バルク金属の研磨	183
4.1.2	蒸着やスパタリングなどによる薄 膜生成	183
4.2	エリプソメトリー	183
4.2.1	装置	183
4.2.2	測定法	184
4.3	内部反射法	185
	装置/セル	
4.5	鏡面反射法	187
4.5	Electromodulation 法	187
4.6	下地金属の光学定数決定法	188
4.6.1	内部反射法	188
4.6.2	外部反射法	188
4.6.3	エリプソメトリー	188
5	電極界面光学的性質に影響する因子	189
5.1	自由電子密度	189
5.2	内部光電効果	190
5.3	表面プラズモン	190
5.4	表面状態	191
5.5	電気二重層	191
5.5.1	拡散二重層 (Gouy 層) による変化	191
5.5.2	ヘルムホルツ層の影響	192
5.6	吸着層	193
5.7	酸化層	194
5.8	固-液接触遷移領域の誘電率	194
6	実際例の紹介	195
6.1	貴金属表面	195
6.2	貴金属の電解液中での分極	195
6.2.1	Pt 電極	195
6.2.2	Au 電極	196
6.2.3	Au の酸化層	198
6.2.4	Pd およびその酸化層	198
6.2.5	二重層領域における $(\Delta R/R_0)-E$ 曲線	199
6.3	アニオンの吸着	199
6.4	有機化合物の吸着	201
6.4.1	赤外多重反射法	201

6.4.2 内部反射法による紫外可視領域の研究.....	201	7.2 固体表面の量子論的記述と測定精度向上.....	206
6.4.3 外部反射, 偏光解析の応用.....	201	7.3 実験上の問題点.....	207
6.5 金属吸着膜.....	202	8 今後の方向.....	207
6.6 半導体界面の electroreflectance.....	205	文 献.....	208
7 問題点.....	206		
7.1 微視的凹凸.....	206		
7 陽極酸化皮膜の化学		生成反応の分極曲線.....	213 佐藤 教男
1 はじめに.....	214	4 陽極酸化皮膜の溶解.....	225
2 金属の陽極酸化.....	214	4.1 酸化物の自然溶解.....	225
2.1 陽極酸化反応.....	214	4.2 皮膜の定常溶解.....	227
2.2 金属の活性溶解と皮膜生成の初期過程.....	215	4.3 皮膜の非定常溶解.....	228
2.3 陽極酸化皮膜と電極電位.....	217	5 陽極酸化皮膜の組成と構造.....	229
2.4 陽極酸化皮膜内電位差.....	218	5.1 鉄の陽極酸化皮膜.....	229
2.5 鉄の不動態化電位.....	219	5.2 アルミニウムの陽極酸化バリアー皮膜.....	231
3 陽極酸化皮膜の成長.....	220	5.3 多孔質皮膜.....	232
3.1 皮膜成長過程.....	220	6 陽極酸化皮膜電極.....	234
3.2 皮膜内イオン電流.....	221	6.1 陽極酸化皮膜電極.....	234
3.3 金属/酸化物境界でのイオン移動.....	222	6.2 陽極酸化皮膜の整流作用.....	237
3.4 酸化物/溶液境界でのイオン移動.....	223	7 おわりに.....	240
3.5 皮膜成長の律速過程.....	224	文 献.....	240
3.6 皮膜内の移動イオン.....	224		
3.7 鉄の陽極酸化皮膜表面における酸化物			
Abstracts.....			244