

# 光電壓効果 Photovoltaic Effect に就いて

(特別講演)

理學博士 速水永夫

## 概 説

### (1) 光電壓効果とは何か

茲には光電壓効果に關して著者が多年研究に従事したその概略を記述したいと思ふ。

抑**光電壓効果** Photovoltaic Effect とは一體如何なる現象を云ふか、之れを簡単に云ひ表せば酸化銅の如き感光性物質を溶液内に立てまして、之れに受光せしめるか或は又感光性溶液に受光せしめるかによりまして、その暗所に於ける固有電極電位が變化する現象を一般に光電壓効果 Photovoltaic Effect と稱んでゐる。此の現象は既に今より約 100 年前佛人 E. Becquerel (1839) が發見致しましたもので、其の發明者の名譽の爲めに、其の名を附して **Becquerel 効果** と稱んでゐる。

此の現象は金屬表面に光を投射して、電子を遊離せしめるといふ所謂 Hallwack-Lenard's 効果或は Stark-Einstein 効果として知られてゐる、例の光電効果 Photoelectric Effect とは其の意味を多少異にしてゐるものである。即ち前者にありては一般に電解質の存在に於いて見出される現象であるに反し、後者は電解質がなくとも金屬單獨に於いて光によつて該表面から電子を放出することが見出されるのであるから、其の兩者間には電解質の働きが何等かの役割を演じてゐることが自然に想像出来るのである。乍併かゝる見掛上の差違を以つて、本質上の差違を云々することには相當の考慮を要するやに思ふ。

併し兩者の共通なる點は何れも光の「エネルギー」が等しく電氣的「エネルギー」として現れるといふ該事實は大體相似てゐるのであるが、その變換の過程に於きましては更に吟味を要する次第である。

所でかくの如く電解質の存在、或は不存在は別として光線の作用で電氣的「エネルギー」を取り出し得る装置を一般に**光電池** Photocell と稱んでゐる。従つて一般に光電池と稱してゐるものには光電壓効果を利用したものと光電効果を利用したものとの大體二種に大別して考へられる。前者を光電壓電池或は電解質があるが故に濕式光電池と稱び、後者を光電管又は單に光電池と稱ぶが、又電解質をもたない所から乾式光電池 Dry Photocell と稱ぶこともある。乍併、世間に於いて單に光電池と云へば、その兩者を包括してゐることは少くて、後者の光電管を意味してゐることが多い。その理由は光電管が最も廣く使用されてゐるからであつて、別に

深い根據はないのである。

然らばかゝる光電管の最も優秀なるものは如何なる條件によつて定まるべきか。之れは要するに之れを構成する要素によつて當然定まるべきであるが、就中感光性物質それ自體の本性がその最も重要なるものである。従つて其の研究も亦かゝる本性を具有する感光性物質の研究に歸着するわけである。故に之れが解決は結局該感光性物質の光電壓效果の本質に對する根本的研究が必要となつて來る釋である。

## (2) 兩種光電池の得失

此處で簡単に兩種光電池の二、三の得失を比較して見れば、則ち光電管は一、二の例外を除けば、一般に電氣容量が甚だ小さいから之れが發生の電氣を利用致しますには必ず補助電壓を必要とする。之れに反し光電壓電池は電氣容量が比較的大であるから、外部補助電壓がなくとも單獨で使用し得る。乍併後者は次の如き缺點がある。それは電解質がある爲めに電流を流すと同時に普通の電解操作に於いて常に吾人が經驗致すが如き分極作用 Polarization Effect が相伴ふのである。従つて其の發生電氣容量の大部分は此の分極作用の爲めに、大部分削減されるのである。之れを取除くことは此の種の光電池では大切な事となつてゐる。又其の本質を改善致すには如何にしても此の點について充分なる考慮並に研究を必要とする。殊に宏大無邊なる太陽の光線を直接簡便に且つ短時間に電氣的「エネルギー」に變換し得る装置としては此の種の光電池就中光電壓效果を利用した所謂光電壓電池を置いて他に無きやに思ふ。

吾が堀場研究室に於いては、夙に此の點に就き着眼しまして、既に十數年前より之れが研究に着手致して居る。而して、かゝる問題の解決は多種多様であるが、就中物理化學的立場から出發することは最も緊要なる階程であるやうに考へられる。本記述は私共が過去 10 年に涉つて諸種研究致したことを中心と致しまして、光電壓效果につきまして説明致すことにする。

本論に入るに先立ち先づ〔I〕にしかれば光電壓效果は一體如何なる沿革を以つて研究されて居るか、〔II〕に該效果を呈する主體たる感光性物質には如何なる種類があつて、どんな特質をもつたものであるか、〔III〕にかゝる感光性物質を如何にして諸家は作つてゐるか、夫れ等の方法は眞に該效果を研究する上に妥當であるかどうか、之れが比較検討を試みまして、從來諸家の研究が何故にかゝる不一致を示すに至つたかの理由を明かにし、而して吾人が堀場教授の指導の許に於いて之れが解決の鍵を握るを得ましたる所を述べようと思ふ。即ち最初感光性物質として、酸化銅電極につき諸種研究したる結果、遂に之れが一定の光電壓效果を呈する條件を幸にも初めて見出すことを得まして、之れによつて從來未だ試みられざりし、該效果に反應速度論的の考察を試み、以つて該效果に關する機構までに論及し、以つて之れが機構を明かにし得ましたので之れが大要を述べて見たいと思ふ。更に之れに關連して之れが機構を應用したる酸化銅濕式光電池の二、三の實例を示したいと思ふ。

## (3) 光電壓効果の沿革

光電壓効果が最初に見出されるに至つた動機は 1839 年頃、佛人 E. Becquerel が、當時最も學界は勿論一般社會の問題となつてゐた“光によつて像を描くといふ”所謂寫眞術 Photography の發明に對する之れが原因の研究である。今日では何人も餘りに問題と致しませんが、例の Ag-Ha が光によつて異變するといふ事實である。此の原因を如何に説明するか。當時 Becquerel は一學徒として、之れが異變の理由を明かにする爲めに彼は Ag-Ha の物理化學的性質を逐次検討致して居たのである。たまたま彼は之れが單極電位の測定中偶然にも該「ハロゲン」化銀が光から遮斷された所が急にその單極電位の異狀變化が認められたのである。即ち「ハロゲン」化銀が電解質中にあつて、その明暗によつて電位を變化するといふ頗る興味深い現象を見出したのである。乍併當時の學問の進歩の状態では素より之れが原因の正當なる説明は蓋し出來なかつたのも當然であらうと思ふ。

それより約 60 有餘年を経まして、1897 年に至りて H. Rigollet が亞酸化銅  $\text{Cu}_2\text{O}$ - 皮膜について、又 Wildermann (1907) は亞酸化銅  $\text{Cu}_2\text{O}$  の外に酸化第二銅  $\text{CuO}$  について、更にそれより遅れて 1912 年に Goldmann & Brodsky 兩氏は酸化銅を電解質の濃度、種類及び溶媒等を諸種に變へまして、又 1923 年には Garrison は化學的處理方法によりて亞酸化銅  $\text{Cu}_2\text{O}$  皮膜を作り、1929 年には Dyck は白金上に酸化銅皮膜を作り又 Tucker は電解質條件を酸化性又は還元性と致しまして、夫々該効果の研究を致したのであるが、此の研究結果を綜合致すと、何れも Becquerel が見出した如く、該効果それ自體の存在する事實は等しく認め得たのである。がしかしその効果はその感光性物質例へば酸化銅の作り方、皮膜の厚薄、或は電解質の種類等によつて夫々異つた結果を見出したのである。従つて該効果の機構も亦かゝる異つた實驗結果に基いてゐる以上、諸説を生むに至つたのである。

就中 Goldmann & Brodsky 等は光電壓効果と光電効果とは同一現象であると結論するに至つた。その理由とする所は彼等は光化學現象と光電現象との連絡を此の Becquerel 効果によつて見出さんとして、研究したる結果該光電壓効果は電解質の濃度種類によつて異なるのみならず、波長及び光の強さにのみよるからであるとした。併し當時の光化學現象の説明は今日のそれの如く明瞭なる點少くあつたため、かゝる結論を誘導するに至つたのも當然としか考へられない。

乍併、その後 Garrison, Dyck 及び Tucker 氏等の研究によりまして、次第に光化學的反應を以つて説明すべきであらうといふ、實驗結果が現れて参りまして、これによつて光電壓効果はかゝる光電効果とは區別して考ふべきものであるとの傾向を示すに至つた。が何分にもその同一酸化物に就きましても、その受光電極電位が或る時は**正効果** Positive Effect\* であつたり

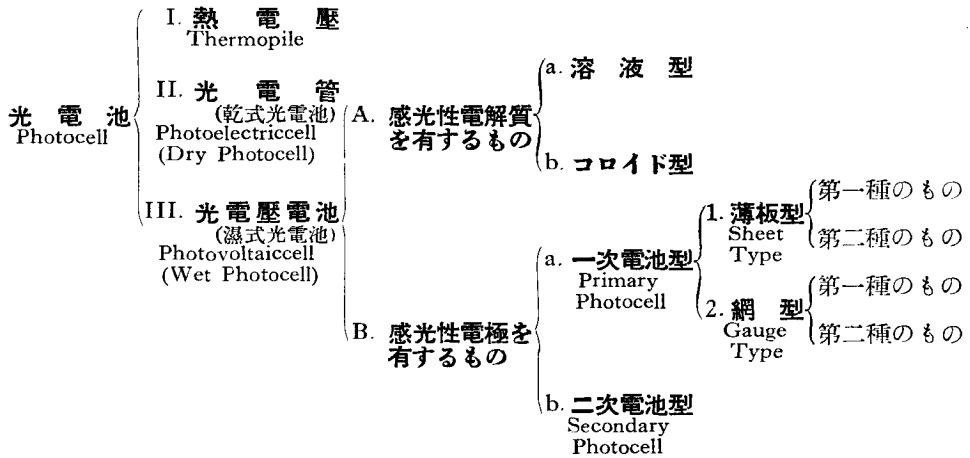
\* 正又は負効果とは受光によつて電極電位が more positive 或ひは又 more negative になることである。例へば暗所に於いて、 $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \mid \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$  の單極電位が假りに 1 volt あるとすれば、受光によつて 1.2 volt になつた時、0.2 volt more positive になつたのであるから、かかる場合を positive effect, それに反して受光によつて 0.8 volt になつた時は 0.2 volt 丈減少したのであるから negative effect といふ。

又負効果 Negative Effect であつたりして、未だ確實に一定値を與へるものを得なかつた。之れが爲め延いては適確なる理論的考察を與へ得なかつたのである。

所が私共は曩きに堀場教授の指導のもとに、電解質として「アルカリ」溶液\* を用ひまして、之れが溶液に於ける酸化銅電極につきまして研究致して居る内、幸にも該酸化銅電極が暗所に於いても亦光の曝射に於いても亦平衡に到達せしめ得る条件を見出したのである。即ち光澤が同一で照度に對してましては常に一定の光効果を得るに至りました。之れによりまして該効果の機構を論議し得る實驗的根拠を握り得たのである。之れによつて該効果の機構を論議する自信を得たわけである。

(4) 光電壓電池の種類及び構造

次に Becquerel 効果を原理とする光電壓電池は光電池として如何なる分類上の關係にあるか。又之れが種類はどうであるか、その大體を表示すれば次の如くである。



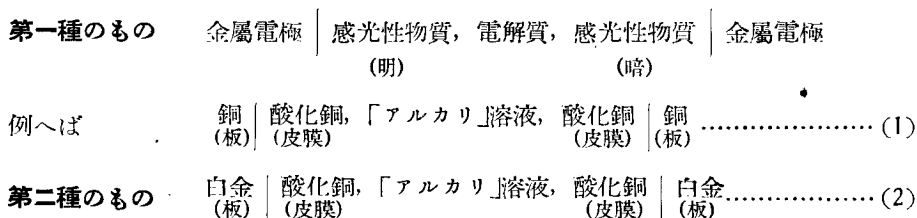
熱電堆は赤外線は勿論可視線を熱電流に變換するもので、之れも廣義に於いては光電池に入れて考へられる。光電効果を原理とする光電管につきては別に機會を見て述べることにして、本説に於いては之れを略する。

次に光電壓効果 (Becquerel 効果) を原理とする光電池には大體二種に區別される、即ち(A) 感光性電解質を有するものと、(B) 感光性電極を有するものとの二大別にして考へられる。著者の研究に係るものは後者に屬する。後者は更に一次電池型と二次電池型とあり、著者の光電壓効果の研究はその前者に屬し、その第一種である。

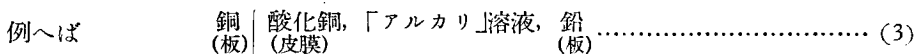
即ち著者の研究に係るものは、電解質として「アルカリ」溶液、感光性物質としては酸化銅電極板を有するもので正に上表に示す感光性電極を有するもので、一次電池型で、しかも薄板型

\* 東北帝大の石川(總)博士の「アルカリ」溶液に於ける亞酸化銅電極の熱力學的的研究あることの堀場教授の暗示により、既知のものにつきて本効果の研究に着手することになつたのである。

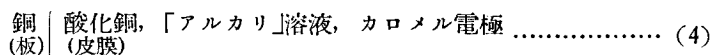
中の第一種に属するものである。茲に**第一種といふ**は母體金屬と感光性物質とが同一金屬の金屬板であり、又その金屬の化合物質であることを意味す。例へば銅板上に銅の酸化物皮膜を生成せしめたるが如きである。又**第二種のもの**とは、電極母體金屬と感光性物質とが異なる如きものである。例へば、白金電極板上に酸化銅皮膜を生成せしむるが如きである。故に之れ等の構造を示せば



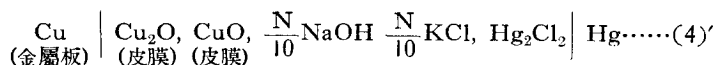
又暗所に属する電極には非感光性物質\* たることあり。



上例の三つの内、著者は第一種に属する(1)を變形して



なる光電池(4)につきて研究をなせるものである。該電池に於いて、平衡に於ける酸化銅電極は正に



なる状態にあるものである。之れが詳細は堀場、速水(物理化學進歩, 第四卷第一輯, 55(1930))及び加藤、速水(日本化學會誌, 第五十二巻, 14—15(1931))参照されし。

### (5) 光電壓効果の測定法

光電位 Photopotential は感光性電極が受光によつて變化する電壓の變化量を以つて測定される。即ち各感光性電極は夫々暗所に於いて特有の電極電位  $E_a$  を保有するものである。かゝる電極は受光によつてその特有の電極電位  $E_a$  は  $E_a'$  に變移する。故に光電位はその明暗兩所に於ける電極電位の差を以つて定義される。即ち

$$\text{光電位} = \Delta E_a = E_a' - E_a$$

を以つて示される。故に光電位は

$$E_a' \cong E_a$$

によつてその効果を異にする。  $E_a' > E_a$  なる時を一般に**正効果** Positive Effect と稱す、次に  $E_a' = E_a$  なる場合を該電極は無感光電極と稱し、最後に  $E_a' < E_a$  なる場合は光効果は**負效**

\* 酸化鉛も感光性物質なれども、餘り鋭感でない。従つて非感光物質とは比較的弱いの意味である。

果 Negative Effect と稱する。而して此の時、明暗によつて  $\Delta E_d'$  なる光電位を發生することによりて流れる電流を特に**光電流 Photocurrent** と稱する。

而して光電流を流しつゝ該効果を測定する場合に光電壓效果 Photovoltaic Effect に對して光電流效果 Photogalvanic Effect と稱ぶことあり。乍併かくの如く光電流を流しつゝ該光効果を測定するときは、しばしばその効果が實際より甚だしく小さく現はれるを常とする。その理由は分極作用を伴ふからである。従つて光效果の眞値を測定する場合は光電壓效果を以つて測定する場合が甚だ多い。

然らば如何にして、光電壓效果を測定するか。之れには電壓計で直接測定する場合と、光電流を出来る丈流さざる様にして測定する方法との二種がある。著者は後者に屬する Poggendorff 償却法を採取した。此方法と雖も尙幾分の電流を流すが故に象眼電位計をも並用して、之れが正確についても確認實驗をなした。

(6) 光電壓效果を呈する物質の種類及び製造法

次に光電壓效果を呈する物質例をかゝげ、之れが製品の一般的方法を示さん。該効果を呈するものは甚だ多いが、しかし、その主なるものは餘り多くはない。その代表的のものは金屬の酸化物、ハロゲン化物、硫化物等が之れである。例へば、

1. 金屬ハライド

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag-Ha, (例へば AgCl,} \\ \text{AgBr, AgI)} \end{array} \right\} \dots\dots$	{Becquerel (1839), Luggin (1899—1914), Minchin (1891)
	{Wildermann (1907), Garrison (1924), 飯盛里安 (1920)
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu-Ha, (CuCl, CuCl}_2) \end{array} \right\} \dots\dots$	{Becquerel, Rigollot (1897)

2. 金屬酸化物

酸化第一銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ .....	{Rigollot (1897), Minchi (1891), Wildermann (1907)
	{Goldmann & Brodsky (1912) Case (1917), Samsonnow
	{Garrison (1923, 24) Dyck (1925) (1927), Tucker (1927)
	{堀場信吉, 速水永夫 (1925—35), 加藤與五郎, 速水永夫 (1927—33)
酸化第二銅 $\text{CuO}$ .....	{堀場, 速水 (1925—27), 加藤, 速水 (1927—33)
	{Minchin (1891)
亞鉛酸化物 $\text{ZnO}$	{加藤, 竹内壽太郎, 速水 (1928—32)
鉛酸化物 $\text{PbO, Pb}_2\text{O}_3, \text{PbO}_2$	

3. 硫化物 硫化銅  $\text{CuS}$ , 硫化亞鉛, 加藤, 速水 (1929)

4. 鹽 類 ウラニウム鹽 Bauer (1908—11)

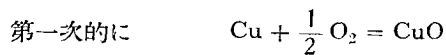
鐵の蓀酸鹽 Schiller (1912)

5. セレニウム其他

等である。以上の内今日實用にまで到達してゐるものは極めて少い、就中 Ag の「ハライド」、酸化銅、硫化銅はその主なるものである。しかし目下最も有望なるは酸化銅であるやうに思はる。以下酸化第一銅の製法について一言する。

其の作り方は大體次の三種類を擧げることが出来よう。

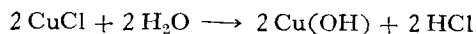
**第一法 加熱處理法** 適當なる厚さの銅板に  $\text{Cu}_2\text{O}$  皮膜を生成せしめる場合は、該板を直接焔上で加熱するか或は電氣爐中で加熱酸化するかである。此の場合に加熱酸化の速度を加減する爲めに空気を加減して、酸度の比較的少い所で加熱したり。或ひは該板表面に酸化「マグネシウム」、酸化「アルミニウム」の如き特殊化合物を塗布して表面の加熱酸化を調節する方法等が提案されてゐるが何れも一長一短あり。かゝる場合は比較的溫度が低く  $300^\circ\text{C}$  附近より實施されてゐる。之れに對して電氣爐の場合は前者に比して一般に程度が高く  $800^\circ\text{C}$  以上である。特に多く採用されてゐる溫度は銅の熔融溫度  $1083^\circ\text{C}$  より僅かに低い  $1000^\circ\sim 1050^\circ\text{C}$  附近である。此の場合  $\text{Cu}_2\text{O}$  の生成の機構は先づ  $500^\circ\text{C}$  附近から銅が酸化第二銅  $\text{CuO}$  を生成し、之れが相接する銅によつて還元されて  $\text{Cu}_2\text{O}$  を生ずると考へてゐる。即ち  $\text{Cu}_2\text{O}$  生成の機構を式に示せば、



の如くなる。 $\text{Cu}_2\text{O}$  の皮膜の厚さは、加熱時間によつて大體加減される。又表面の酸化第二銅  $\text{CuO}$  は普通 15%位の硫酸の  $50\sim 70^\circ\text{C}$  位の溫度で處理すれば容易に除去される。

又酸化第二銅  $\text{CuO}$  皮膜を作る場合は空氣中で焔上或は電氣爐上で  $400^\circ\sim 500^\circ\text{C}$  附近で加熱酸化すればよい。皮膜の厚さは  $\text{Cu}_2\text{O}$  の場合と同様に加熱時間で調節される。

**第二、化學的處理法** 此の方法で實際に行はれてゐるものは二、三ある。其の一は Garrison 等が採用した、鹽化第二銅  $\text{CuCl}_2$  の水溶液に銅板を浸し、先づ銅表面に鹽化第一銅  $\text{CuCl}$  を生成せしめ、之れを加水分解せしめて



亞酸化銅  $\text{Cu}_2\text{O}$  を作る。此の方法では、 $\text{CuCl}$  の皮膜を完全に  $\text{Cu}_2\text{O}$  にすること困難である。それは内部層にある  $\text{CuCl}$  が  $\text{CuOH}$  に加水分解するに多くの時間を要し、しかも完全に  $\text{Cu}_2\text{O}$  にならずに極く僅かながら残る缺點がある。

其の二はフェーリング溶液を葡萄糖、果糖等で還元して、粉末狀  $\text{Cu}_2\text{O}$  を別に作り、之れを銅板、銅網等に塗布使用する方法である。此の方法にかゝるものは母體銅と粉末  $\text{Cu}_2\text{O}$  との接觸を充分にすることが出来ない缺點がある。

其の三は「アルカリ」の溶液に於いて  $\text{OH}$  「イオン」の接觸作用によつて、酸化銅皮膜例へば  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  なるものを得らるべし。  
板 (皮膜) (皮膜)

### 第三、電解的處理法

1. 醋酸銅の電解(Case)
2. 「フェーリング」溶液の電解(堀場, 速水)
3. 「アルカリ」溶液に於ける電解酸化(加藤, 速水)
4. 銅陽極による NaCl 水溶液の電解(Cu<sub>2</sub>O 粉末)

以上の諸方法が提案せられてゐる。何れの酸化第一銅も或る程度夫れ自身の純度を保持し得るも、多くの場合多少の酸化第二銅 CuO を含有してゐる。従つてその多少によりて、その單極電位が異なるのみならず、之れが受光に於ける光効果即ち Becquerel 効果を異にすることが分つた。而して其の結果酸化第一銅と第二銅とが平衡に到達する迄は各経過時間に應じてその効果は異なるものである。之れは著者數次に涉つて發表せる所である。次に酸化銅皮膜の組織と光電壓効果とを比較せん。

#### (7) 酸化銅皮膜の生成法、組成と光電壓効果

次に諸家の夫々提案に係る酸化銅皮膜と Becquerel 効果とを比較せしものは著者が既に日本化學會誌、第五十二巻 8—20 (1931) に發表した。よつて詳細該文獻を参照されたし。

## 本 論

### 「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極の Becquerel 効果の反應速度論的考察

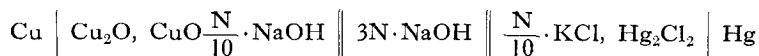
前述の如く、該効果に關する從來の諸家の研究結果は何れも一定値を見出してゐない。之れは與へられたる條件に於いて、平衡に到達し得べきに、その平衡状態に到達してゐなかつたからである。従つてその効果につきても亦信すべき數値を得られず、延いては適切なる理論的考察を與へられなかつた釋である。然るに著者は前節に於いて述べし如く堀場教授の指導の下に諸種研究したる結果、之れが平衡状態に於いて始めて一定の光効果を得ましたので之れによつて、在來未だ試みられざりし不均一系光化學反應系たる酸化銅電極の Becquerel 効果に反應速度論的並に熱力學的の考察をなし、以つて之れが光効果の機構を明かにし得たのである。

## 實 験 の 部

### (1) 材料及び實驗方法

電極材料及び電解質は第一報、第二報及び第三報に記述した所と何等變りがない。

又電池の組立ても既報の電池〔A〕と全く同様である。即ち



電極槽の大きさ、電極の作製及び大きさが實驗の都度異ならざる様同一状態の電池を使用した。

酸化銅電極としては第三報に記載した第一號、第二號、及び第三號を選び、その中第二號のみを實驗に供し、他は之れが比較補正の用となした。

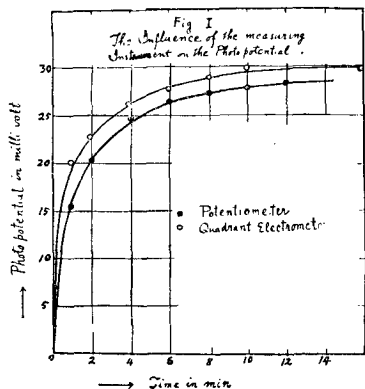


測定法は既報と同様 Poggendorff 氏償却法を用ひ、又計器の差異による光電位變化の有無を見るために象眼電位計をも用ひた。

(2) 實驗成績

(I) 實驗第一、計器と光電位の時間的變化

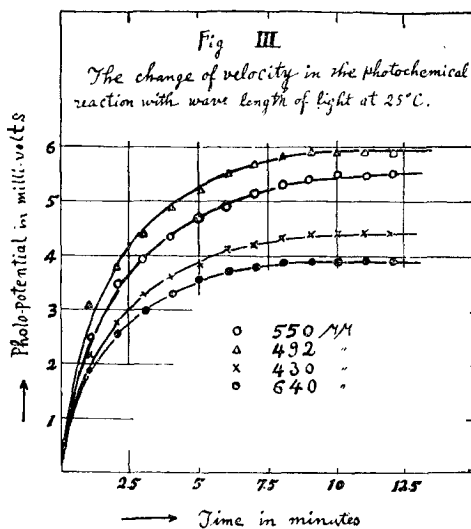
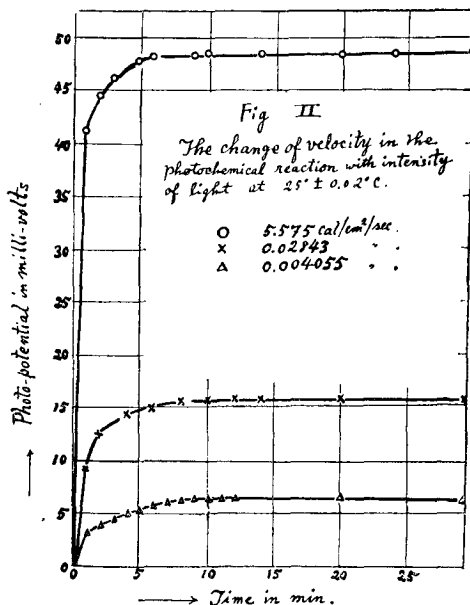
Fig. I は、電位差計を用ひて光電位を測定した結果と象眼電位計を用ひたる結果とを圖示比較したものである。



之れに依れば同じ照度に対する光電位の變化が計器の種類によりて、多少の差がある。其の理由は電位差計を用ひた場合は尙幾分の電流を取り出すため低い結果になつたと思はれる。併し其の最大差違は此の照度に於いても 0% 以下である。依つて以下の諸實驗は凡て電位差計の測定法を採用した。

(II) 實驗第二、照度と光電位の時間的變化

本實驗に於ては、單色光として 492  $\mu\mu$  又照度として 0.004055, 0.02843 及び 5.575  $\text{cal/cm}^2/\text{sec}$  の三種を選び、其の光電位の變化を測定した。其の結果は Fig. II に示す。



實驗結果に依れば酸化銅電極の Becquerel 効果の平衡状態に達する迄の時間は光の強さに無關係に略同一である。又其の平衡光電位が光に比例することも解る。而して曝射後の反應速

度は光の強さに比例して増大することを示す。

〔III〕 実験第三、波長と光電位の時間的變化

本実験は光の波長が光電位の時間的變化に如何に關係を有するかを見たものである。即ち光の波長 430  $\mu\mu$  (紫), 492  $\mu\mu$  (綠), 550  $\mu\mu$  (黄), 及び 640  $\mu\mu$  (赤) の四單色光\*に就いて照度を一定に保ちて光電位の時間的變化を測定した。其の結果は之れを要約圖示すれば Fig. III の如し。

之等に依れば曝射後平衡状態に達する迄の時間は光の波長に無關係に同一である。尙波長によつて光效果に差違あることも分る。

〔IV〕 実験第四、波長と最大光電位

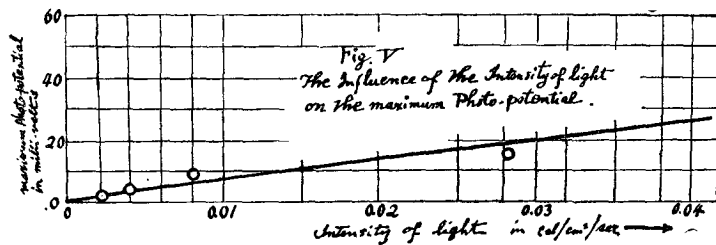
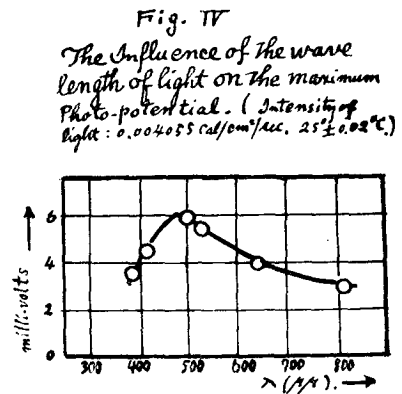
尙ほ波長と最大光電壓との關係を明かにする爲めに上述の第一、二及び三號の三種類の電極に對する次の實驗を行うた。即ち各單色光を暗所に於いて平衡に到達したる酸化銅電極に投射し、其の最大光電位を測定した。測定中光源の照度を一定に保つ爲めに「サーモバイル」を利用して、光源の電源たる電流・電壓の調節に資した。其の實驗結果は Fig. IV に示す。

之れに依れば  $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \cdot \text{NaOH}$  の光電位は光の異なる波長に對して、選擇的效果が存在し、而して其の最大光效果は 450—500  $\mu\mu$  間に存在することが認められる。

〔V〕 実験第五、光の強さと飽和最大光電位\*\*

暗所にて平衡状態に達したる  $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \cdot \text{NaOH}$  なる電極に光の強さを諸種に變化せしめ

て、之れを該電極に曝射し、その飽和最大光電位を夫々測定した。Fig. V は之れが結果を示



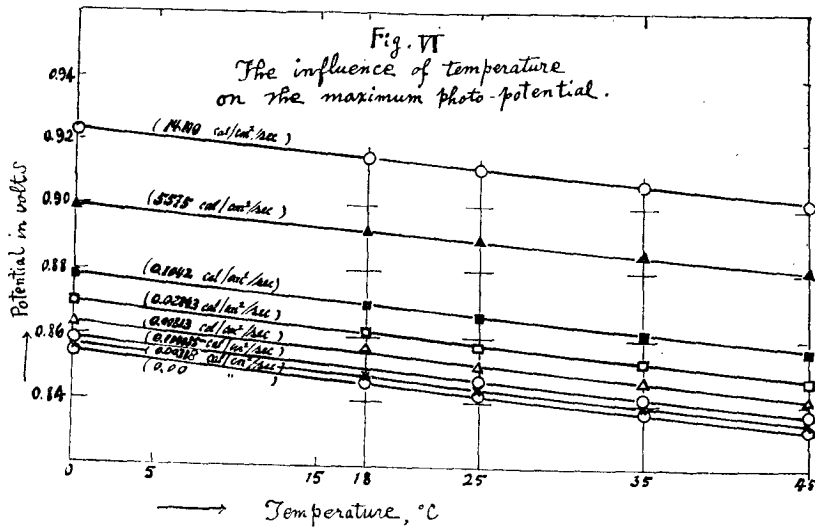
\* 本研究に於ける單色光は前記の如く Wratten light filter によるものであつて、その單色光の命名法は最大透過光を以て示せるものである。又 492  $\mu\mu$  及び 550  $\mu\mu$  は文献によりて、夫々(青)又は(綠)の單色光とせるものもあり。

\*\* 光の強さに夫々相當する光化學平衡が得られる、その平衡に於ける光電位を便宜上飽和最大光電位と名づけて、以下取扱ふものとする。

せるものである。

〔VI〕 實驗第六、温度と光電位の變化

本實驗に於いて、温度が光電位に對して如何に影響するかを見たものである。即ち 0°, 18°, 25°, 35° 及び 45° の各温度で平衡状態にある酸化銅電極について之れを測定したのである。Fig. VI は之れを總括したものである。



これ等より明かなる如く、暗所に於いて平衡状態に於ける酸化銅の電極電位は温度の上昇と共に減少する傾向を示す。

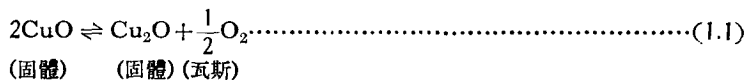
又同じ照度に對する光電位は温度の上昇に無關係である。従つて電壓の温度係数は明暗に無關係に殆んど一致してゐることを知る。これは光化學的平衡を吟味する上に興味あることである。

理論之部

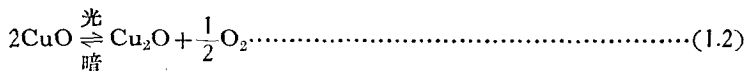
(I) 反應速度論的の考察

(1) 酸化銅電極の反應系としての性質

暗所に於いて平衡に達したる  $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH}$  なる電極は



なる不均一系の可逆反應系で示される。此系に光を曝射したる時は、既に第一報に報告せる如く



なる反應が進行して、光化學平衡状態に達する。光の遮斷したる際に反應は←の方向に進み、

再びもとの暗所に於ける平衡状態に歸へることは既に度々報告せる吾人の實驗結果で明かである。

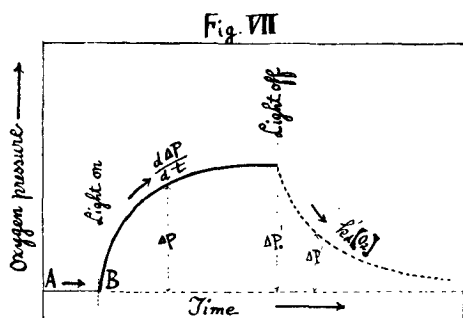
今此の光化學反應速度について論ぜんと欲せば一つの可逆反應として、取扱はねばならぬことは明かである。但し逆反應は光に影響あるや否やの問題は未知であるから、先づ最初は逆反應は光の影響なきものとして論議をすゝめ、然る後若し光に影響ありとせば、之れに就いて更に考察を進めたいと思ふ。

扱て(1.2)式に於いて、此不均一系の固體の部分の濃度を一定と見れば、次の反應速度式が推定される。

$$\frac{d\Delta P}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{abs}} - k_d' \cdot [\text{O}_2] \dots \dots \dots (1.3)$$

茲に  $\Delta P$  は曝射に於ける酸素壓、 $k_1$ ,  $k_d$  は夫々明暗兩所に於ける反應速度恆數である。 $J_{\text{abs}}$  は作用光の強さである。

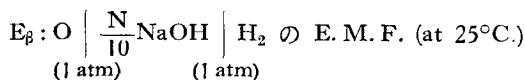
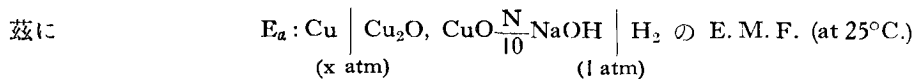
依つて最初は此の速度式に基いて、計算を進行することにする。Fig. VII は之れが關係を圖示したものである。圖中 A の高さは暗所に於ける酸素の平衡壓である。



(2) 光電位の性質

反應速度式 (1.3) に基いて、 $\frac{d\Delta p}{dt}$  を算出するには、先づ光電位の性質を明かにすることが必要である。第一報に報告せるが如く、該電極は水素電極と組合すれば、酸水素電池を形成するが故に、其の E. M. F. は一般に次式で計算することが出来る。(但し温度は  $25^\circ \pm 0.02^\circ \text{C}$  である。)

$$E_x = E_\beta + \frac{0.059}{4} \log P_{\text{O}_2} \dots \dots \dots (1.4)$$



此の式に於いて、 $E_\beta = a$ , 又  $\frac{0.059}{4} = b$  と置けば

$$E_x = a + b \log P_{\text{O}_2} \dots \dots \dots (1.5)$$

となる。

今、光電位  $\Delta E_x$  は曝射に於ける電位  $E_x'$  と暗所に於ける電位  $E_x$  との差を以つて定義されるが故に、即ち

(暗)  $E_x = a + b \log P_{\text{O}_2}$

(光)  $E_a' = a + b \log P_{O_2}'$

$\therefore E_a' - E_a = b(\log P_{O_2}' - \log P_{O_2}) \dots\dots\dots (1.6)$

$\log \frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}} = \frac{E_a' - E_a}{b} = \frac{\Delta E_a}{b}$

$\Delta E_a = b \log \frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}}$

$\frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}} = 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}}$  又は  $\frac{P_{O_2}'}{P_{O_2}} - 1 = 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}} - 1$

$\therefore \frac{P_{O_2}' - P_{O_2}}{P_{O_2}} = 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}} - 1.$

$\Delta P = P_{O_2} \left\{ 10^{\frac{E_a' - E_a}{b}} - 1 \right\} \dots\dots\dots (\text{at } 25^\circ\text{C.}) \dots\dots (1.7)$

となる。即ち光電位  $\Delta E_a = E_a' - E_a$  に相當する電極酸素壓  $\Delta P$  は上式で計算される。式中  $P_{O_2}$  は暗所に於ける該電極の平衡酸素壓である。

**(3) 遮光後の反應速度**

曝射に於ける平衡系 (1.2) 式から光を遮断すれば、(1.2) 式の  $\rightarrow$  の方向に反應が進行する。此の反應速度式は (1.3) 式に於いて、 $k_1 \cdot J_{\text{abs}} = 0$  の場合で、即ち次の如く書き表はされる。

$-\frac{d(\Delta P')}{dt} = k_d' [O_2] \dots\dots\dots (1.8)$

茲に  $\Delta P'$  は光遮断後の酸素壓の差を示す。

或は

$-\ln \Delta P' = k_d' t + C \dots\dots\dots (1.9)$

(1.9) 式に於いて、 $t=0$  即ち光を遮断した瞬間の  $\Delta P'$  の値を  $\Delta P_0'$  とすれば

$C = -\ln \Delta P_0' \dots\dots\dots (1.10)$

$\therefore -2.303 \log \frac{\Delta P_0'}{\Delta P'} = k_d' t \dots\dots\dots (1.11)$

となる。

此の式が遮光後の酸素壓減少曲線の實驗値を示すか否かを見る爲めに、實驗第二、及び第三に於いて示した酸素壓減少曲線上の數點から (1.11) 式を用ひて  $k_d'$  を求めたる所、各場合に於いて殆んど恆數を示しその平均値 ( $=0.306$ ) を得た。今其の一例として實驗第二の (c) の場合を示せば Fig. VIII となる。

次に暗所反應の速度恆數と遮光前の照度及び波長との關係は次の如くなる。

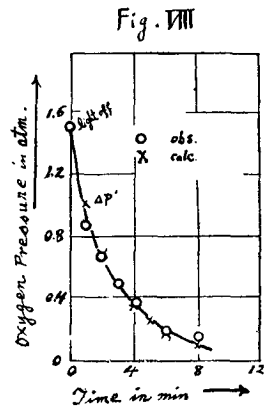


Table I

$k_d'$ : velocity constant of the dark reaction.

Wave length ( $\mu\mu$ )	$J_{\text{abs}}$ . The light energy absorbed, before light off. (cal/cm <sup>2</sup> /sec.)	$k_d'$ (atm/sec)	mean. (atm/sec)
492	5.575	0.300	0.306
492	0.02843	0.302	
492	0.004055	0.316	

Table II

$k_d'$ : velocity constant of the dark reaction.

Wave length ( $\mu\mu$ )	$J_{\text{abs}}$ .	$k_d'$	mean.
430	0.004055	0.303	0.306
492	"	0.316	
550	"	0.291	
640	"	0.315	

故に兩者の平均値は正に 0.306 となる。

之等の結果に依れば遮光後の反應速度恆數は遮光前の照度及び波長の如何に拘らず、夫々の場合に於いて可成の一定値を與へることが分る。Fig. VIII はこれが實測値  $\Delta P'$  と一致を示す。

#### 4) 曝射後の反應速度

(イ) 曝射中に於ける反應速度の計算

暗所に於いて平衡に達してゐる酸化銅電極に光を投射すれば(1.2)式 ( $4\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) なる光化學的不可逆反應が進行し、理論の部第一節に於いて既に論じた如く、(1.3)式が誘導される。

此の式に於いて、右邊第一項  $k_1 \cdot J_{\text{abs}}$  は著者の假定に基いて、與へられたる照度に對しては恆數である。

従つて該反應系が曝射中に平衡状態に達した時、 $\frac{d\Delta P}{dt} = 0$

$$\therefore k_1 \cdot J_{\text{abs}} = k_d' [\text{O}_2] \dots \dots \dots (1.12)$$

が得られる。此の(1.12)式に於いて、右項は共に實測値から計算して出せるものである。

即ち暗所反應速度恆數  $k_d'$  は既に計算して、その平均値は 0.306 である。又  $[\text{O}_2]$  値は該系が平衡に達した時の光電位に相當する電極酸素壓で、之れ亦實測値から算出されてゐる。故に(1.12)式から  $k_1 \cdot J_{\text{abs}}$  は容易に計算出来る。之れが計算値は Table III に示す通りである。

Table III

$k_1 J_{\text{abs}}$ : specific constant of the light reaction at 25° C.

Wave length ( $\mu\mu$ )	$J_{\text{abs}}$ The light energy absorbed. (cal/cm <sup>2</sup> /sec)	Oxygen pressure in the equilibrium state. (atm/min)	$k_1 J_{\text{abs}}$ (atm/min)
492	5.575	$2.04 \times 10^{-23}$	$0.623 \times 10^{-23}$
492	0.02843	$1.028 \times 10^{-25}$	$0.317 \times 10^{-25}$
492	0.004055	$1.470 \times 10^{-26}$	$0.452 \times 10^{-26}$
304	0.004055	$0.950 \times 10^{-26}$	$0.292 \times 10^{-26}$
492	0.004055	1.470 „	0.452 „
550	0.004055	1.318 „	0.404 „
640	0.004055	0.813 „	0.250 „

尚波長及び照度の變化による  $k_1$  の値を表示すれば次表 Table IV (a) 及び (b) の如くなる。

Table IV (a)

$k_1$ : velocity constant of the light reaction at 25°C.

Wave length ( $\mu\mu$ )	$J_{\text{abs}}$ The light energy absorbed (cal/cm <sup>2</sup> /sec)	$k_1$ (atm/sec)
492	0.004055	$1.86 \times 10^{-26}$
492	0.02843	$1.85 \times 10^{-26}$
492	5.575	$1.88 \times 10^{-26}$
		mean $1.863 \times 10^{-26}$

Table IV (b)

$k_1$ : velocity constant of the light reaction at 25°C.

Wave length ( $\mu\mu$ )	$J_{\text{abs}}$ The light energy absorbed (cal/cm <sup>2</sup> /sec)	$k_1$ (atm/sec)
430	0.004055	$0.120 \times 10^{-26}$
492	0.004055	0.186 „
550	0.004055	0.166 „
640	0.004055	0.103 „

之れに依れば所謂光化學速度恆數  $k_1$  は光の照度に無關係に恆數を與へることが分る。又波長の變化に對しては、選擇的光効果を呈し、しかも其の最大値が 400  $\mu\mu$  と 500  $\mu\mu$  との間にあることが分る。

(ロ) 曝射中に於ける全反應速度  $\frac{d\Delta P}{dt}$

上記の如くして、 $k_1 \cdot J_{\text{abs}}$  値が夫々計算されて決定すれば此の値と  $k_d'$  及び  $\Delta P$  (1.7) 式とを用ひて、(1.3) 式から容易に曝射中に於ける全反應速度  $\frac{d\Delta P}{dt}$  が計算出来る筈である。

今一例として実験第三, (c) の場合について, 之れを示せば Table V の如くなる.

Table V

t minutes	$\Delta P$ ( $10^{-26}$ atm/min)	$k_d'(\Delta p) = k_d' [O_2]$ ( $10^{-26}$ atm/min)	$k_j \cdot J_{abs}$ ( $10^{-26}$ atm/min)	$\frac{d\Delta P}{dt}$ ( $10^{-26}$ atm/min) (calc.)	$\frac{d\Delta P}{dt}$ ( $10^{-26}$ atm/min) (obs.)
0	0	—	—	—	—
1	0.414	0.127	0.292	0.165	0.124
2	0.527	0.162	0.292	0.130	0.111
3	0.641	0.197	0.292	0.095	0.095
4	0.721	0.221	0.292	0.071	0.076
5	0.781	0.240	0.292	0.050	0.060
6	0.847	0.260	0.292	0.032	0.049
7	0.881	0.271	0.292	0.021	0.039
8	0.919	0.282	0.292	0.010	0.032
9	0.950	0.292	0.292	0	0.019
10	0.950	0.292	0.292	0	0
11	0.950	0.292	0.292	0	0
12	0.950	0.292	0.292	0	0

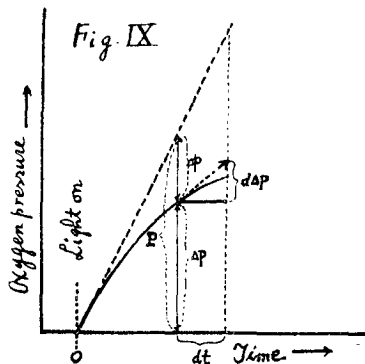
上記諸表に示すが如く, 全反應速度の  $\frac{d\Delta P}{dt}$  の計算値と實測値とが充分なる一致が認められる. 之れにより吾人が誘導したる(1.12)式が正しいことが實證された譯である.

5) 純光化學反應速度と照度及び波長

前項により吾人の與へたる反應速度式 (1.3) 式は實驗的に證明せられた. よつて全反應より暗所反應を除きたる純光化學反應は(1.3)式より明かに一つの零次反應であつて

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \cdot J_{abs} = k_1' \dots \dots \dots (1.13)$$

茲に  $k_1'$  は照度を含む一つの特種恆數, P は Fig. IX に示すが如く



$$P = \Delta P + \Delta p \dots \dots \dots (1.14)$$

に相當する酸素壓である. 従つて



$$P = k_1 \cdot J_{abs}, \quad t = k_1' \cdot t \dots\dots\dots (1.15)$$

となる。

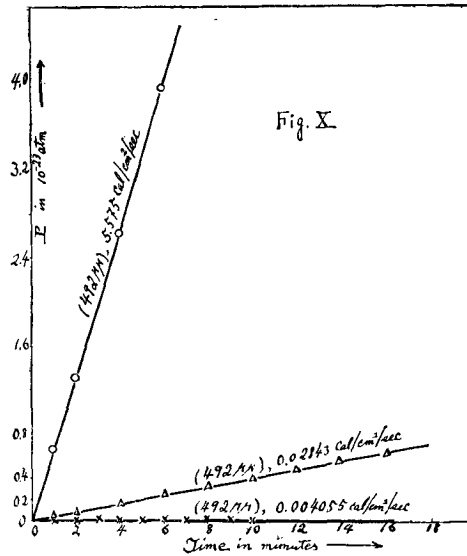


Fig. X

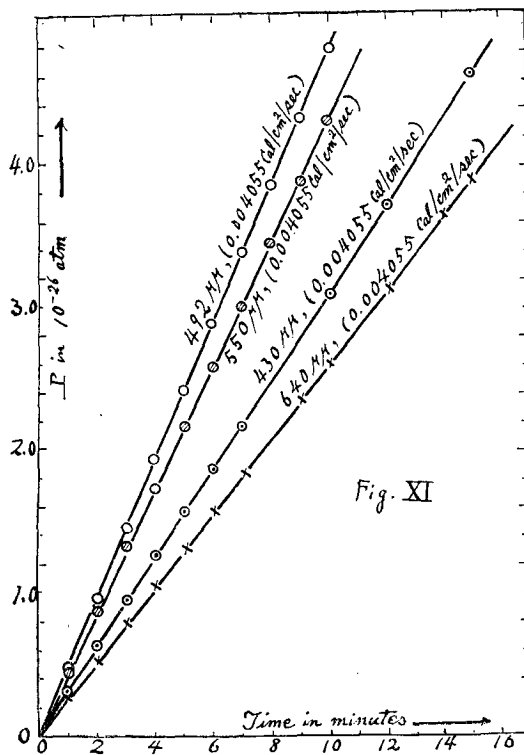


Fig. XI

之れが計算値を圖示すれば Fig. X 及び Fig. XI の如くなる。

Fig. X 及び Fig. XI は純光化學反應が明かに零次反應で進行することを實證したものである。

而して其の反應速度は曝射の照度大なる程大にして、又或る特定の波長に對して、最大の速度を有することが解る。

6) 本電池に於ける平衡酸素壓の絶対値に對する吟味

本研究に於いて酸化銅電極は酸素電極として Nernst の式に依つて平衡壓を計算したものである。それに依つて光電池の機構を  $4\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$  の如く記載した。その反應式から普通の運動論に従つて、反應速度の理論的考察の實驗的證明をなして見たるに、上述に示した如く完全なる一致

を示した。但し此處に於いて一つの疑義は上述の諸實驗に示せるが如き酸素壓の  $10^{-26}$  atm の程度に於いて、果して普通の反應速度論がしかく適用されるか否やは疑問である。\*

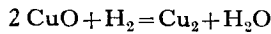
しかも吾人の得たる反應速度論の形式の上には疑ふ餘地がないから此の點に關しての疑義は後日の研究に譲ることにする。

(II) 熱力學的考察

吾人は本論に於いて吾人の使用したる電池の熱力學的の性質を明かにする爲めに、次の四事項に就いて考察を試みる。先づ最初に  $\text{Cu}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CuO}$  なる可逆反應系の明暗兩所に於ける  $\Delta F$  及び  $\Delta H$  を計算し、第二に該反應系の明暗兩所に於ける平衡恆數  $K$  を計算し、而して最後に  $\text{CuO}$  の「エントロピー」を計算しようと思ふ。

1) 明暗兩所に於ける  $\text{CuO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{CuO}$  なる不均一系平衡系の  $\Delta F$  及び  $\Delta H$

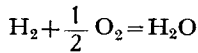
先づ  $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \mid \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} \mid \text{H}_2$  の  $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$  に於ける E. M. F. ( $=0.8424$ ,<sup>(1)</sup>) から



$$(\Delta F)_{298}^D = -2 \times 23,074 \times 0.8424 = -38,875 \text{ cal} \dots\dots\dots (2.1)$$

$$(\Delta H)_{298}^D = -2 \times 23,074 \times 0.000507 \times 298.1 + 0.8424 = -45830 \text{ cal} \dots\dots (2.2)$$

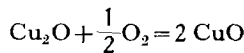
次に水の生成の場合には



$$(\Delta F)_{298}^D = -56560^{(2)} \text{ cal} \dots\dots\dots (2.3)$$

$$(\Delta H)_{298}^D = -68270^{(3)} \text{ cal} \dots\dots\dots (2.4)$$

仍つて(2.3)と(2.1)及び(2.4)と(2.2)とより



\*) 氣體運動論によれば1秒間、1平方糎の表面積に衝突する分子の数は、

$$n = l^2 \times v \times n_0$$

$\left\{ \begin{array}{l} v \text{ は分子の速度 (cm/sec).} \\ n_0 \text{ は 1 cc 中の分子の數} \end{array} \right.$

298°K に於ては

$$v = 4.10^4$$

$$0.292 \times 10^{-26} \text{ atm に於ては (298°K)}$$

$$n_0 = 3 \times 10^{19} \times 0.292 \times 10^{-26}$$

$$= 8.76 \times 10^{-3}$$

$$\therefore n = 4 \times 10^4 \times 8.76 \times 10^{-3}$$

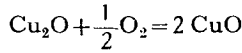
$$3.5 \times 10^{-3}$$

- (1) 堀場・速水；前出。
- (2) Lewis；Thermodynamics, 465.
- (3) Lewis；Thermodynamics, 477.

$$(\Delta F)_{298}^D = -17620 \text{ cal.} \dots\dots\dots (2.5)$$

$$(\Delta H)_{298}^D = -22440 \text{ cal.} \dots\dots\dots (2.6)$$

これと比較すべき適當なる結果がない。併し直接燃焼による

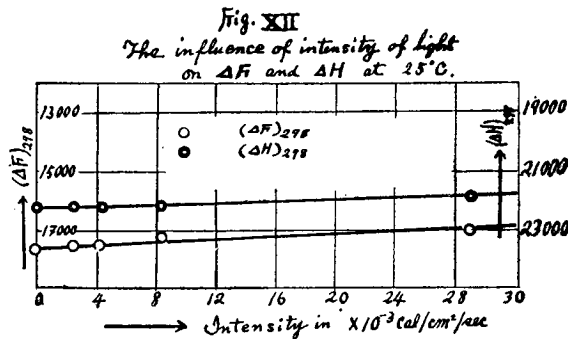


の生成熱は  $-35,000 \text{ cal.}$  (Dulong),<sup>(4)</sup>  $-36,200 \text{ cal.}$  (Andaews)<sup>(5)</sup> 等がある。之等の値とは多少の差がある。

同様にして受光に於ける各照度の  $(\Delta F)_{298}^B$   $(\Delta H)_{298}^B$  を求めた。其の結果は Table VI, 及び Fig. XII に示す。之等に依つて明かなる如く,  $(\Delta F)$  及び  $(\Delta H)$  の照度に對する變化は圖に示すが如く平衡的關係にあることが解る。

Table VI  
The Influence of Intensity of Light on  $\Delta F$  and  $\Delta H$  at  $25^\circ\text{C}$ .

Intensity of light (cal/cm <sup>2</sup> /sec)	E. M. F. of [A]-cell (volts) obs.	E <sub>2</sub> Cu Cu <sub>2</sub> O, CuO $\frac{N}{10}$ NaOH H <sub>2</sub> (volts) calc.	$(\Delta F)_{298}$ (calc.)	$(\Delta H)_{298}$ (calc.)	$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}$
					Cu <sub>2</sub> O + $\frac{1}{2}$ O <sub>2</sub> = 2CuO
0	0.2323	0.8424	-17620	-22440	-15.20
0.002318	0.2298	0.8449	-17565	-22350	-16.12
0.004055	0.2282	0.8465	-17496	-22270	-16.05
0.00803	0.2233	0.8514	-17170	-22124	-16.63
0.02843	0.2174	0.8573	-17039	-21820	-16.05
0.1042	0.2087	0.8660	-16596	-21400	-16.15
5.575	0.1848	0.8899	-15493	-20420	-16.54
14.100	0.1628	0.9119	-14478	-19520	-16.93



2) 平衡恒數

明暗兩所に於ける  $\text{Cu} \mid \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{N}{10} \text{NaOH} \mid \text{H}_2$  なる電池の平衡電壓を求めた。仍つて

(4) Dulong; C. R., 7, 87 (1848).

(5) Andrews; Phil. Mag., (3), 32, 521 (1848).

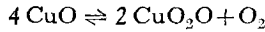
次の諸式を用ひて  $4 \text{CuO} \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$  の平衡恆数を算出した。

$$\Delta F = -RT \ln K_{P_{O_2}} \dots \dots \dots (i)$$

$$\log K_{P_{O_2}} = -\frac{(-\Delta H)}{4.57 \times 298.1} + \sum n \cdot 1.75 \log T + \sum n C \dots \dots \dots (ii)$$

$$E_x = E_\beta + \frac{0.059}{4} \log P_{O_2}; \quad \ln P_{O_2} = \ln K_{P_{O_2}} \dots \dots \dots (iii)$$

先づ暗所に於ける場合を例示すれば



$$(\Delta F)_{298}^D = 2 \times 17620 = 35,240 \text{ cal}$$

$$\Delta F = -RT \ln K_{P_1}$$

$$\log K_{P_1} = \frac{-2 \times 17620}{2.303 \times 1.988 \times 298.1} = -25.82, \quad K_{P_1} = P_{O_2} = 1,814 \times 10^{-26} \text{ atm.}$$

又 (ii) によれば

$$\log K_{P_{O_2}} = -\frac{2 \times 22440}{4.571 \times 298.1} + 1.75 \log 298.1 + 2.8 = -25.72$$

$$\therefore K_{P_2} = 1.905 \times 10^{-26} \text{ atm.}$$

更に又 (III) によれば

$$\log P_{O_2} = \frac{4 \times (0.8424 - 1.226)}{0.059} = -26.00$$

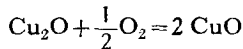
Table VII  
Equilibrium Constant and Intensity of Light.

Number of exp.	$J_{\text{abs}}$ (cal/cm <sup>2</sup> /sec.)	$S_{\text{CuO}}$ (calc. from table)	$P_{O_2}$ ( $E_x = E_\beta + \frac{0.059}{4} \log P_{O_2}$ )	$K_{P_{O_2}}$ ( $-\Delta F = RT \ln K_{P_1}$ )	$K_{P_{O_2}}$ (Nernst's Formula)
1	0.00	15.18	$1.000 \times 10^{-26}$	$1.814 \times 10^{-26}$	$1.905 \times 10^{-26}$
2	0.002318	14.73	1.514 "	1.405 "	2.042 "
3	0.004055	14.76	1.862 "	2.399 "	2.692 "
4	0.00813	14.47	3.981 "	6.918 "	4.266 "
5	0.02843	14.76	$1.000 \times 10^{-25}$	$1.047 \times 10^{-25}$	$1.349 \times 10^{-25}$
6	0.1042	14.71	3.981 "	5.012 "	4.266 "
7	5.575	14.51	$1.622 \times 10^{-23}$	$1.995 \times 10^{-23}$	$1.349 \times 10^{-23}$
8	14.100	14.32	$5.012 \times 10^{-22}$	$6.206 \times 10^{-22}$	$3.020 \times 10^{-22}$

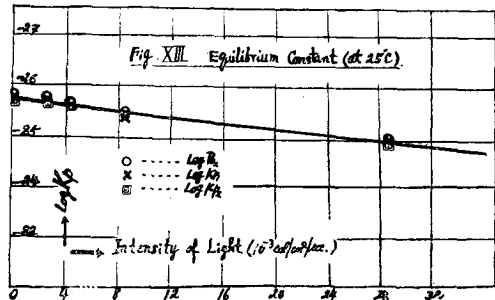
$$\therefore P_{O_2} = 1.00 \times 10^{-26} \text{ atm.}$$

同様にして照度を變へた場合も計算し得。之等の結果は Table VII 及び Fig. XIII の示す如く満足なる一致を示してゐる。

暗所に於いて例示する。



$$(\Delta F)_{298}^D = -17,620 \text{ cal}; \quad (\Delta H)_{298}^D = -22,440 \text{ cal.}$$



$$\therefore \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T} = 15.20 \text{ (Entropy Unit)}$$

仍つて  $S_{\text{CuO}}$  は次の如き値となる。

$$\begin{aligned} -15.20 &= 2 S_{\text{CuO}} - S_{\frac{1}{2}\text{O}_2} - S_{\text{Cu}_2\text{O}} \\ &= 2 S_{\text{CuO}} - 24.1^{(6)} - 21.46^{(7)} \end{aligned}$$

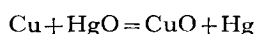
$$\therefore S_{\text{CuO}} = 15.18 \text{ (Entropy Unit)}$$

同様にして得た、明所の値を Table VII. に示して置く。

次に  $S_{\text{CuO}}$  を別の方から計算して見た。即ち吾人の第一報に於いて報告した  $\text{Cu} \left| \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \right. \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH, HgO} \left| \text{Hg} \right.$  電池の電壓の温度係数から (即ち 0.000170 volt)<sup>(8)</sup>

$$\Delta S = - \frac{d(\Delta F)}{dt} = nF \frac{dE}{dT}$$

なる式に従つて、求められる。



$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}$$

$$= 2 \times 23,074 \times 0.000170 = 7.84 \text{ (Entropy Unit)}$$

仍つて

$$S_{\text{Cu}} = 8.18,^{(9)} \quad S_{\text{HgO}} = 16.11,^* \quad S_{\text{Hg}} = 17.8^{(10)}$$

なる諸数値から

$$\begin{aligned} S_{\text{CuO}} &= 7.84 + 8.18 + 16.11 - 17.8 \\ &= 14.33 \text{ (Entropy Unit)} \end{aligned}$$

6) Lewis; Thermodynamics, 452 (Calculated from sp. ht.)

7) 石川; 前出, 267.

8) 堀場. 速水; 前出.

9) Lewis; Thermodynamics, 464.

\*)  $S_{\text{HgO}}$  は次の如くして求めた.



$$(\Delta H)_{298}^D = -21,489 \text{ cal.}$$

$$\therefore \Delta S = \frac{-21489 + 13804}{298.1} = -25.79. \text{ (Entropy Unit).}$$

従つて  $S_{\text{HgO}}$  も求められる。

$$-25.79 = S_{\text{HgO}} - 1.78^{(1)} - 24.1.$$

$$\therefore S_{\text{HgO}} = 16.11 \text{ (Entropy Unit).}$$

此の値は  $S_{\text{HgO}} = 16.3^{(2)}$  (Gunther),  $S_{\text{HgO}} = 16.2^{(3)}$  に一致する。

(1) Lewis; Thermodynamics, 465.

(2) „ ; ibid.

(3) 石川(總); 前出.

10) Lewis; Thermodynamics, 465.

此の結果と  $\Delta F$  及び  $\Delta H$  から計算した結果と大體の一致が認められる。

### 總 括

1) 暗所に於いて平衡に達したる、所謂不均一系の  $\text{Cu} \left| \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO} \frac{\text{N}}{10} \text{NaOH} \right.$  なる電極を一種の可逆反應系として取扱ひ、以てかゝる不均一系に從來試みられざりし、反應速度論的の考察を試み、其の適用の可能なるを示した。即ち該反應系が光の各波長並に照度に對し

其の曝射に於ける全反應速度式は

$$\frac{d(\Delta P)}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{abs}} = k_d'(\text{O}_2)$$

で與へられ、其の暗所反應速度式は

$$-\frac{d(\Delta P')}{dt} = k_d(\text{O}_2)$$

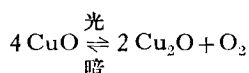
なる一次反應式を満足すること及び其の曝射に於ける純光化學反應速度式は

$$\frac{dP}{dt} = k_1 \cdot J_{\text{abs}} = k_1'$$

なる零次反應速度式を満足することを確認した。

2) 又他方に於いて、該反應系の熱力學的考察を試み、明暗兩所に於ける平衡恆數を諸公式に基いて計算比較をなし、夫れ等の値の充分なる一致を示した。尙明暗兩所に於ける熱力學的諸恆數を算出し、更に進んで  $\text{CuO}$  の生成に於ける「エントロピー」をも算出し、以つて之れが理論値に可成りの一致を示した。

かくて「アルカリ」溶液に於ける酸化銅電極の「ベクレル」効果は將に



なる所謂不均一系の光化學的可逆反應に基くものなることを實證した。

以上を要するに「アルカリ」溶液に於ける酸化銅の「ベクレル」効果に就て在來不明なりし機構を一つの不均一系光化學反應として明かに解決し得られることが分る。

尙應用に關しては稿をあらためて發表することにする。

終りに本研究を賜りてより長年月に涉り終始御懇切且つ熱心なる御指導並に御鞭撻を忝うしたる恩師堀場先生に滿腔の感謝の意を表はすと同時に、諸種御援助下されし城野博士を始め、京都帝大、物理化學研究室諸兄に對して厚く謝意を表する。

尙本題目研究中諸種御指導並に御援助下されし、東京工業大學教授加藤與五郎博士、株式會社明電會取締役技師長竹内壽太郎博士並に株式會社住友電線製造所取締役別宮貞俊博士に對して厚く謝意を表す。