

Title	光電池
Author(s)	速水, 永夫
Citation	物理化学の進歩 (1929), 3(1): 58-80
Issue Date	1929-04-08
URL	http://hdl.handle.net/2433/45858
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

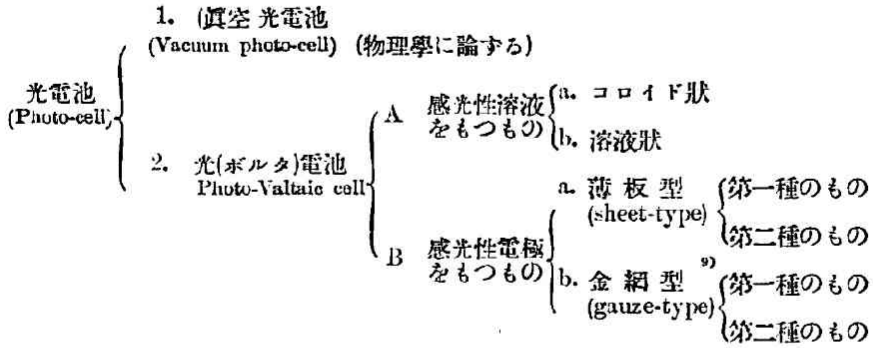
光 電 池

速 水 永 夫

此處に光電池と云ふは Photo-voltaic-cell¹⁾ の意味で物理學上で論ぜられる Vacuum Photo-cell²⁾ についてでないのである。之れは前回酸化銅電極に對する Becquerel 効果³⁾ に就いてと云ふ題目の下にその Becquerel 効果の發見から歴史的経過並にその研究の概略に關するその一斑として、Rigollot⁴⁾, Goldmann and Brodsky⁵⁾, Garrison¹⁾, 及び Dyck⁶⁾ 等の諸家の實驗測定結果及その理論の傾向を紹介したるに過ぎなかつたが今回はその Becquerel 効果⁷⁾ そのものゝ應用とも見るべき Photo-voltaic cell の研究についてその大要を紹介したいと思ふ次第である。隨て前回紹介の部はなるべく省略不足の部分を補足して光電池の種類現象の重要なものを列擧して分類ならびに理論の傾向を申し上げたいのである。固り斯如き分類は全く自分の讀んだ雑誌から勝手に分類したもので、あるひは不當であるかも知れぬ。扨て前述せる如く光電池は二大別し得るように思ふ。その第一は電解質を有するもの⁸⁾、第二が電解質を有せないもの⁹⁾、此の二種で前者が今執筆者の紹介せんとするものである。次にその感光性物質が電解質に存在するか、或は電極面上にあるかによつて分類されるのである。そこで感光状態質が溶液にあれば極の形は餘りに問題にならぬがその溶液の性質で普通の溶液状態とコロイダル状態との二種に分けられる。夫れから感光性物質の極面にある場合はこれが更に薄板型の電極かそれとも金網型の電極がその極の型で分けられるのである。

其の各型に於て例へば銅板上に酸化銅と云ふが如く母體金屬上にそ

のものゝ感光性物質を有する場合と他種金屬上に感光性物質を有する場合との二様の場合が各型の極にあり之を次に表示せば



此の表にて“第一種のもの”といふは前述の母體金屬上にそのものの感光性物質を有する場合である。その金屬板の厚さは各研究者によつて一様でない。又其の表面積も一定のものでなく $3 \times 3 \text{ cm}^2$ 、或は $8 \times 3 \text{ cm}^2$ といふが如きものである。其の外形も長方形正方形及圓形等である。一般に光を當てる部分を大きくしてあるのである。“第二種のもの”は直接に同一物質の感光性物を附着せるにあらずして例へば白金板上に酸化銅皮層をつけるが如きである。次に金網型 (gauze-type) のものは直径 0.5 mm の針金の網で金網の大きさ (gauze size) は 40 mesh/inch² 位のものである。一般にこの種の金網型 (gauze-type) のものも光を當てる都合上非常に針金の直径も小で従てその網の厚さも薄いのである。そうして之につける感光性物質は直接に電解にてつける場合と別に感光性物質のみを作つて其の精製してそれを乾燥を適當になして再び僅かの水分を供給して壓迫押込するのである。今一つ感光性物質を濃厚なるコロイド⁹⁾狀として、この中に純粋化された金網を挿込してそれを附着せしむるのである。併しこの種の型の極

(61)

(速水永夫) 光 電 池

はその取扱を餘程注意せぬと直ぐに落下する心配がある。Tucker⁹¹⁾及其他の研究によると餘りよく行かないようである。

扱て次に感光性物質について見るに Becquerel 氏が最初試みたものは銀のハライドであつた。それより銅の酸化物及び銅のハライド等の如く一般に金屬酸化物及金屬ハライド等が多く用ひられたのである。これ等を表示せば次の如くである。

1. 銀のハライド..... $\left\{ \begin{array}{l} \text{Becquerel}^{71)} (1839), \text{Luggin}^{102)} (1899, 1914) \text{ Minchin}^{111)} \\ (1891), \text{Wilderman}^{123)} (1907), \text{Garrison}^{17)} (1924). \end{array} \right.$
2. 銅の酸化物..... $\left\{ \begin{array}{l} \text{Rigollot}^{41)} (1897), \text{Wilderman}^{123)} (1907), \text{Goldmann} \\ \text{and Brodsky}^{5)} (1912), \text{Minchin} (1891) \text{ Case}^{13)} (1917), \\ \text{Samsonow}^{46)} \text{ Garrison} (1923, 1924) \text{ Dyck}^{6)} (1925, 1927), \\ \text{Tucker}^{91)} (1927). \end{array} \right.$
3. 銅のハライド.....Bequerel (1839), Rigollot (1897).
4. 亜鉛の酸化物.....Minchin (1891).
5. ウラニウム鹽.....Baur¹⁴²⁾ (1908—1911).
6. 鐵, 蓆酸鐵.....Schiller¹⁵³⁾ (1912).
7. セレニウム其他¹⁷⁷⁾

等種々あるが一般に感光性物質は光に對して非常に不安定である。之れ等のものが、即ち電極感光性物質ともなり溶液の感光性物質ともなり得るわけである。而して之れが作製には種々あるが次の諸法が其の主要なるものである。(イ)金屬ハライドは一般に普通の化學的行程を用ひ。(ロ)銅、亜鉛の如き是等金屬酸化物は化學的方法の外直接酸化又は電解法に依つて行はれてゐる。而して銀のハロゲン化物として鹽化銀、臭化銀、沃化銀等で銅のハロゲン化物は第一鹽と第二鹽とあり、又酸化物にも酸化第一銅と酸化第二銅とあり、同一種の金屬例へば

銅の如きでも其の第一或は第二銅で非常に光効果は異てゐるのである。そこで執筆者は感光性物質作製の一例として酸化銅皮層について述べるに其の目的により一様でないが Becquerel 効果の機構如何と云ふ問題を論ずる場合はその酸化銅そのものの純度が非常に關係して來るのである。又金屬板上にこれを附着せしむる時は之が一様性が必要でその厚さ等もその光効果に及ぼす所も少くないのである。故に如何にしてその目的に關して適當したる方法かと種々試られて居る。即ち Garrison は化學的方法を應用して鹽化第二銅溶液に純粹入れて、その表面に鹽化第一銅層を作りて次に之を加水分解して酸化の銅杖を第一銅の皮層を得て居る。又 Dyck は白金板上に銅皮層を先づ注意深く鍍金して然る後に之を電氣爐にて 400° — 500° に徐々酸化を行ふ。かくてその層の厚さ及完全の酸化第一銅層を得て居るのである。直接に酸化第一銅を金屬板上につける事は餘り行はれてゐない。しかし執筆者は之れが Fehling Solution を電解法によりて直接金屬板につけんことを試みて成功したのである。この方法は電解に際して電流及溶液の濃度及溫度を一定にすることによりて即ち同一條件によりて自由にしかも比較的容易に得らるゝのである。以上の方法によるものは一般に直接法として考へらる。

次に間接法を述べるに、この方法は例へば Fehling 溶液を高溫度に保ちてそれに蔗糖或ひは葡萄糖の如き糖類の水溶液を加へて攪拌すると直ちに赤紫色を帯びた美しい微細粉末狀の沈澱をなす之を濾過して熱湯で再三洗淨してかくて母液及其他不純物より出來得る限り遊離純粹にしたものを少量の水でペーストにし是れを目的の極板上或は金網型 (gauze type) の極面上に置くのである。

光電池溶液

最初 Becquerel 氏が感光性電極を稀薄硫酸中に入れて自らの見出した所謂 Becquerel 効果を試験したのである。所が Rigollot 氏に至ては稀薄鹽化ナトリウム (NaCl) 中性溶液で實驗し、更に種々の電解質に就いても試験して其の可能なる事を指摘したのである。Goldmann and Brodsky は Becquerel 効果の理論の研究の目的をもつて、先づ溶媒として水を用ひ食鹽の如き中性鹽の水溶液の濃度に於ける差によつて例へば NaCl の $\frac{N}{20}$, $\frac{N}{10}$, $\frac{N}{5}$ 及 1N 等として之が實驗をなした。其の他 $\text{Na}_2\text{S}-\text{O}_4$, CaCl_2 , SrCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Li_2SO_4 , K_2SO_4 , ZnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等の多數の中性鹽について試みられたのである。それから溶媒をメチル=アルコール、エチル=アルコール溶液でも同一實驗を繰返してゐる。Samsonow 氏は酸化剤たる鹽素酸カリウム, NaClO_3 , KClO_3 , NaBrO_3 , 及び NaJO_2 ... 等を電池溶液とした。Wilderman 氏は又 KOH の $\frac{1}{40}N$ の溶液特に感光性物質酸化第二銅 CuO を用ひ $\frac{N}{10}$, Hg_2SO_4 , LiBr , KJ , NaBr 等を、Dyck 氏などは ZnNO_3 , Na_3BrO_3 の如き種々あるも大別すれば酸化剤の如き舉動を取るものと還元剤の如き舉動を取るものとに分けて考へらる。しかし是種の電池溶液は凡て電解質なれば可能である。けれどもその効果の上には夫々その性質によつて特有す反響があるのである。

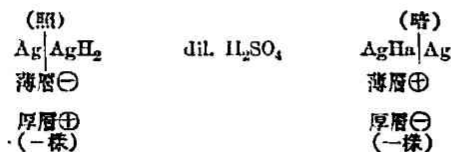
次に Tucker 一派の研究に此等電解質を單獨に使用しないで混合して使用するのである。例へば $(\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH})$, 或は $(\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ 等の如きものでその効果に及ぶ影響も一定してゐないのでしかもその割合等により多少の變化あり、單獨に使用された場合とはその傾向も自ら異つて來てゐるのである。

然らば其の溶液の性質によりて如何に異なるかといふに、若しその電池溶液が酸化剤であるならば光を當てる極は陰極性の傾向が著しく、若し又還元剤であるならばその感光性物質の電位は陽極性の傾向

を示めすのである。しかしかく云ふものゝ感光性物質の極面に於ける厚さ及一様性に依て決して同一でなくその状態によつてその影響もその程度を異にす従つて光電位の變化も不定である。殊に K_2SO_4 の水溶液に他の電解質 $NaOH$ の如きを混合する場合と $NaOH$ の代りに H_2SO_4 を混合する場合とは全くその働を異にしてゐるのである。所が若しも極の素地の金属が銅網上に感光性物質を用ふる場合は電解質に無關係に最初は陽性傾向あり或最高點に至りてそれより次第に陰極性傾向に轉るのである。それが銅薄板上にその酸化物を保存する時は最初は陰極性大にして或る最大に至て再び減少すること前者の場合と同様なるも前者よりも陰極性傾向が比較的大きいのである。

光電池の構造

前述の如く單に光電池といへば真空光電池を含むものなるも執筆者は電解質を持つ Photo-voltaic-cell のみに付いて特に述べたいのである。前者は真空硝子管内にセレンの薄板に光線を當てるようにして之れを極とするのであるが後者は感光性物質が極にある時はその極を電解質中に浸して一方に光を當てるようにし他方は暗所に安置するように電氣的に溶液にて連続すればよい。この時電解質溶液は透明なる事を要する。しかし感光性物質が溶液にある時は溶液は多くコロイド状を呈してゐるか或る特種の色を保有してゐる場合が少くないのである。扱て最初 Becquerel 氏が用いた型は次式で示さる。



—(紹介)—

(64)

(速水永夫) 光 電 池

でその曝照される極の陰陽は全くその感光性物質の状態にある事を指摘してゐるのである。かかる電池系に於いては曝照に於けると暗所に於けるとの電位差を知るのみにして、ある標準に對しての價は不明である故に若し一定標準電極に對する價を必要とする場合は、カロメル標準電極を並用する事が便である。そこで光電池は感光性物質を異にする場合と其の浸す所の電解質を異にする場合とにして殆どその主要部の構造は同一といつてよいのである。又多少曝照上の便益の爲めその部を平面にすると云ふ工夫は各々試みられ居るのである。しかし一般にこの種の系は小型に屬してゐる。殊に薄板の感光性物質そのもの曝照される量は非常に僅かしかないのである。この點から云ふと金網型 (gauze type) の電極は大いに改良せば有望なるものである。

光電位

光電位とは一般に各感光性電極は特有の自然電位を具備するものである。その電位が光を當てる事によつて變化するその光の原因によつて變化する電位差のみを特にこの場合光電位といふ。故に光電位は各の場合により正負兩様のあることを知る。此の際電位の變化に従ふて流れる電流を光電流と云ふ。次に光電池は感光性物質に蔽はれたる電極を電解質に浸して光を當てると急激に増加して或る最大値に達し再び降下して或る一定の價に達すると其後は次第に徐々減少す。故に之等の實驗の結果よりすると光電流の生命は非常に短いものである事が明かである。Case 氏の研究によると酸化第一銅の一樣なる層からなつてゐる 2 つの電極を大體 2.5% の蟻酸銅と 0.4% 蟻酸との混合液を用ふると光電位 0.11 volt に達すると記述されてある。しかるに之を繼續して電流を流すときは光電流は遂に零に降下

することになるのである。しからば光を當てる事によつて光電位の變化を生ずるこれは何に原因するのであらうか。Planck 及 Einstein¹⁹⁾等の唱導せる所謂真空光電池に於ける照光電極よりの電子を放出するといふ光電効果に歸すべきであらうか。乍併かくも錯雜せる感光性電極面上の變化を説明する事は困難である。殊に極の感光性物質の皮層の厚薄に依て照光電極が暗室電極に對して正極たる正効果と又負極たる負効果とはしからば如何に説明するか不明といはねばなるまい。故にこれに對抗して生れ出する説は光電氣化學的立場から在來の電氣化學的根本原理から誘導せんとする試みである。即ちNernstの理論よりの説明である。Garrison 及 Dyck 等は各獨立的に自己の實驗の結果から推論提唱せる説にして Garrison は照光電極の溶解度に關係を有すとせり。その關係は正しく感光性電性の溶解度はその供給照度に大體比例する傾向を有すと指摘してゐる。又 Goldmann and Brodsky は供給電位が 0.4 ボルトの時光電流は全く流れないこの時の電流を飽和電流と稱び如何なる電解質に於いても之れが存在を力説してゐる。Rigollot 氏の研究によると、0.1milli. amp/Cm² の光電流を銅板を焰で焼いてそれを NaCl の水溶液に浸して得て居る。これは寧ろ大きい電流といはねばならぬ。

次に各研究者の光電池及其その光電流の方向を示さん。

Becquerel (1839).

(照)		(暗)
Pt AgCl	dil. H ₂ SO ₄	AgCl Pt
⊖		⊕
(照)		(暗)
Ag AgCl	dil. H ₂ SO ₄	AgCl Ag
薄層 ⊖		⊕ (薄層)
厚層		厚層
(一様) ⊕		(一様) ⊖

—(紹介)—

(66)

(速水永夫) 光 電 池

Minchin (1891).

(照)		(暗)	(照)		(暗)
Sn AgHn	溶液	AgHn Sn	Ag AgJ	AgNO ₃	AgJ Ag
⊕		⊖	⊕		⊖
(照)		(暗)	(照)		(暗)
Ag AgCl	(溶液) NaCl	AgCl Ag	Ag AgBr	KBr	AgBr AgBr
⊖		⊕	⊖		⊕

Wildermann (1906).

(照)		(暗)	(照)		(暗)
Ag AgCl	0.1N, NaCl	AgCl Ag	Ag AgBr	0.1KBr	AgBr Ag
⊖(薄層)		(薄層)⊕	⊖(薄層)		(薄層)⊕
(照)		(暗)	(照)		(暗)
Ag AgBr	0.1N, NaBr	AgBr Ag	Ag AgBr	0.1N, LiBr	AgBr Ag
⊖(薄層)		(薄層)⊕	⊖(薄層)		(薄層)⊕
(照)		(暗)	(照)		(暗)
Ag AgJ	0.1N, KJ	AgJ Ag	Hg Hg ₂ SO ₄	0.1N, K ₂ SO ₄	Hg ₂ SO ₄ Hg
⊖(薄層)		(薄層)⊕	⊖(薄層)		(薄層)⊕
(照)		(暗)			
Cu CuO	$\frac{1}{40}$ N, NaOH	CuO Cu			
⊖(薄層)		(薄層)⊕			

H. Rigollot (1897).

(照)		(暗)
Cu Cu ₂ O	dil. NaCl	Cu ₂ O Cu
⊕		⊖

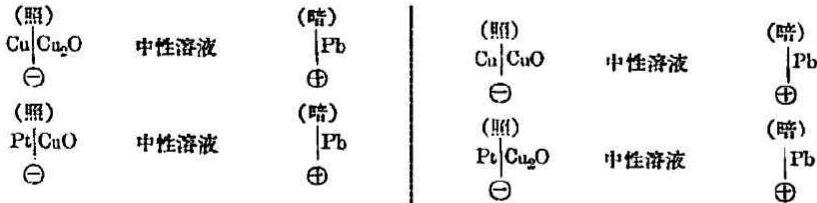
Goldmann and Brodsky (1912).

(照)		(暗)
Cu Cu ₂ O	中性溶液	Cu ₂ O Cu
⊕(皮層無關係)		⊖

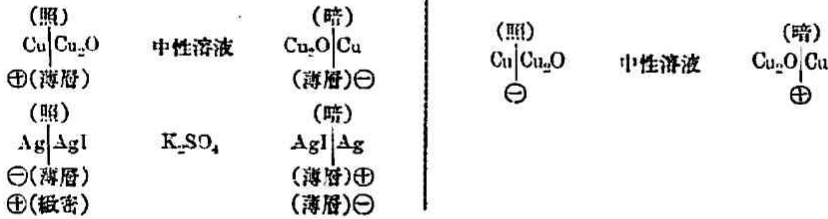
Samsonow (1918).

(照)		(暗)
Cu Cu ₂ O	溶液	Cu ₂ O Cu
⊕	硫酸鹽	⊖
⊖	鹽素酸鹽, 臭素酸鹽	⊕

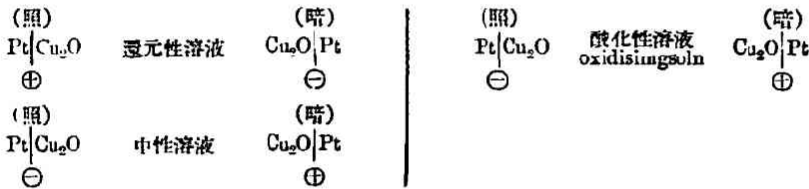
Dyck (1925).



Garrison (1923).



Bancraft (1908) は溶液の性質によることを示指し, Tucker は



Case (1917).



最後に Tucker 氏の研究の結果をかゝげると次の如くである。

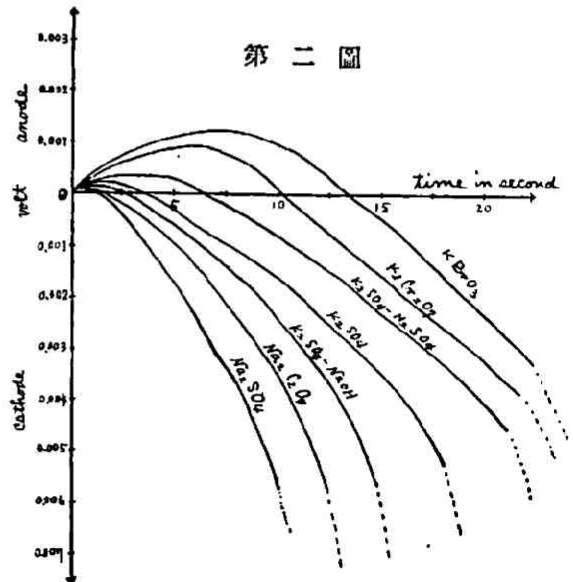
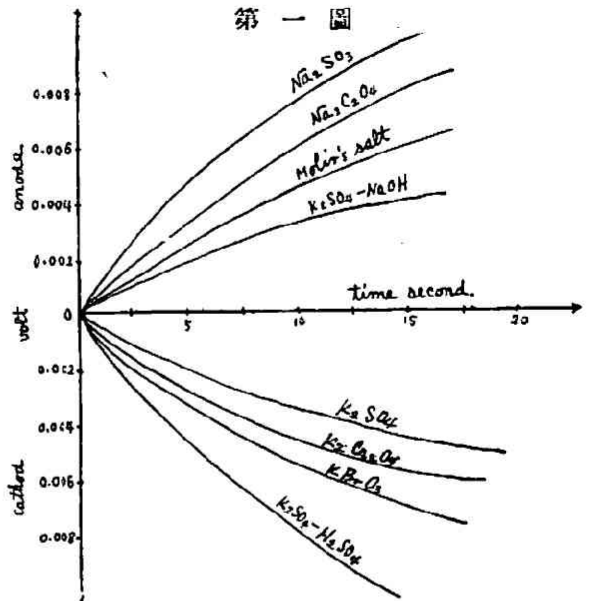
[第一圖]は暑い Fehling 溶液に葡萄糖を加へて Cu₂O を沈澱せしめて之れを暑い水でよく洗淨して得たものである。之を種々なる電解質

(68)

(速水永夫) 光 電 池

溶液で行つた結果で極は白金板上に酸化第一銅層をつけた場合である。之の曲線は決して定量的でなく其の傾向を示めすに過ぎないので以下示めす圖も同様である。

銅網上に酸化第一銅粉末をペーストにしてつけた極で其の酸化性溶液の場合と還元性溶液の場合との状態を示めす。其の電極性の程度及その傾向は實に面白い関係である。吾々は之等の結果からして次の事を總括する事が出来る。電極に銅金屬の存在は $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O}$ 電池で舉動上に特別の効果がある。銅の網からなつて居る電池は所謂

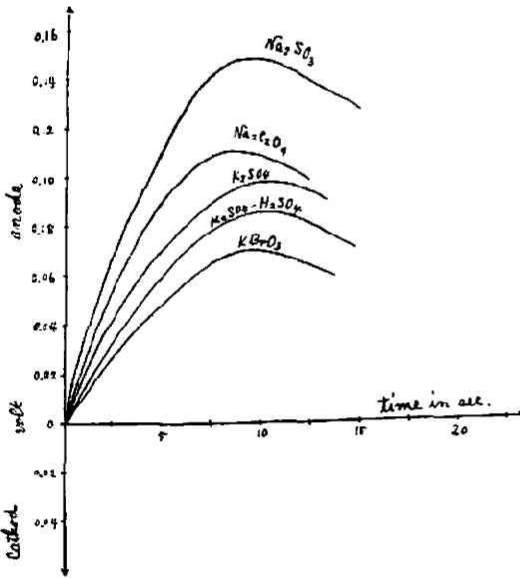


—(紹介)—

“Minchin” の効果をもつ即ち曝照電極が最初陽極性で連続的照光で最後は陰極性となる事である。最初の陽極性は酸化性溶液ではより以上に永久性であり若しも還元性であれば極く僅かである。それから凡ての場合光源を去つた後電極は陰極となる。かくて次第に兩極の電位差は零となる。氏は局部電流を最小にするには酸化第一銅の皮層を一様に且つ緻密にするにあり。

薄銅板上に於ける酸化第一銅の舉動を示めすものである。その結果を總括して見ると陽極性効果が局部電流を生ずる事に依て減少される。

第三圖



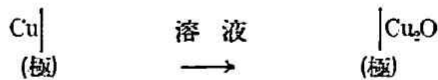
次に電位最高は局部電流の活動が現れて來た事を示めす。之れ等の電極に於いて若しも曝照を持続するならば符號が反對になつた事を示めす。又陽極効果は還元性液で最大であり、酸化性液で最小である。之等の電池で一般に時間と電壓との關係曲

線は薄銅板に酸化第一銅電極では用ひられた溶液には無關係である。そこで Tucker は銅網酸化第一銅電極と薄銅板酸化第一銅電極との舉動について次の事柄を述べたのである。之等凡ての實驗に於いて照光の許で電池の舉動は白金板上の照光酸化第一銅の舉動よりは遙かに著しいのである。後者の薄銅板の場合には用ひたる溶液には無關係

(70)

(遠水永夫) 光 電 池

である。夫れ故に金属銅極の舉動を前以てきめて置く必要がある。銅それ自身が照光電極上で光化學反應の過程に影響するのと局部電池作用に影響するのと何れが優勢なる要素であるか。其處で先づ銅の接觸する酸化第一銅の可能なる光化學的舉動を考へる若しも我々が電氣化學的電池を作り上げて居るとせば次の型のものである。



電流が此の電池に於いて銅から酸化第一銅極に流れる傾向ある事は理論上明かな事である。換言すれば金属銅は酸化第一銅を還元する傾向があるし銅其れ自身は酸化第一銅で酸化されようとする傾向があるのである。若しも之等二つの電極を一緒になすとすれば同じ傾向は尚も存在するのである。之等2つの電池の電極を接觸させて作つた系は確かに銅薄板上に酸化第一銅の緻密で且つ一様な皮層を附けた所の系である。即ち光化學傾向が觀察されて居る限りは酸化第一銅の還元性環境にあると丁度それは還元性溶液にあると同様である。Tuckerはだからして極板上の照光された酸化第一銅は光化學的に還元さるべき傾向がある。

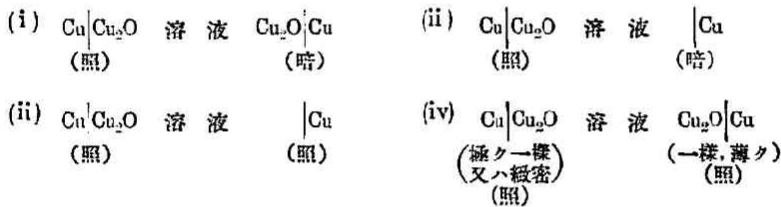
扱て理想的 $\text{Cu}_2\text{O}|\text{Cu}$ の光電池の電極を考へる。分子的に一様に配列された銅薄層から爲つてゐて完全に其の裏面即ち照光されて居る側と絶縁されて居るとする。そうしてこの面を一様に酸化第一銅の一分子の深さに連続的の層皮で全面を蔽ふてゐるとしませう。かゝる二つの電極をもつ光電池を作りあげて一極を一様に照光するとしませう。そうすると局部電池はその表面には存在し得ない事になる。此の銅と接觸して居る照光酸化第一銅は光化學的に還元される傾向があるのである。此の照光電池は平衡の外にある。そうして“ボテ

ンチオメーター”に照光電極は電池を平衡に引きもどさんとしての陽極性の傾向があらはれて来るのである。一定の光電位は銅板上の照光酸化第一銅板上の光化学的還元傾向の直接測定で得るものである。此の還元性傾向は電池溶液と共にそれに對應する光電位を増加するのである。又その還元性傾向は酸化性溶液と共に減少してそうしてそれに相應する光電位は減少されることになる。

$Cu|Cu_2O$ 電極はその照光上の舉動は(第三圖)で證明され漸次に理想極に接近しつつあるのである。局部電池の構成に依て陽極性光電位は弱められないで不定になるのである。だからして陽極性傾向は還元性溶液で最大であり又酸化性溶液で最小である。

厚薄電極の皮層型について最初に記載したのは Becquerel である。即ち金属板電極の表面に於ける感光性物質の層は一様である。

扱て照光電極の局部電池は次のようなる形式で存在する。



薄銅板上に酸化第一銅を一様に附着した場合は最も普通に(i)の局部電池が起ると考へられる。併し金網電極の場合は局部電池の何れの場合もあり得るのである。薄銅板電極の場合は局部電池は比較的小さいものと考へらる。その各局部電池に一つの大きい内抵抗がある。この場合は曝照電極の前後面間に流れつつある局部電流は電池溶液の見かけの長さ丈移動せなければならぬ。

之等の局部電池に於ける電流はそれで何れの方向に流れるかと云

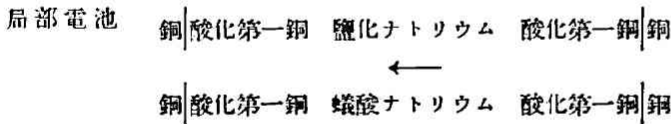
ふ事は同時に起つて来る疑問である。局部電流を除いた理想的電極をもつ光電池の舉動を考へるに於いて曝照電極は暗電極に比して負電荷をもつて居るからして電流は兩極が等電壓になる迄流れる。局部電流の二つの電極は1つものであり同じ極内にある。だからして局部電池の全存在は還元さるべき照光酸化第一銅の局部化された光化學的傾向を見らねばならぬ。電流は局部電池で銅上の照光酸化第一銅のある點から他の異なる點に流れる局部電流は常に銅によつて酸化第一銅の光化學還元が自然に適應さるべき傾向があるのである。

現在までに種々の電池に用ひた溶液を追憶せば局部電池は不可逆電極系に生ずる酸化第一銅は假定で局部電池陰極が多々あるのである。局部電池陽極で Cu^+ 又は Cu^{++} イオンの濃度を増す時は局部電池は唯分極化された陽極性のみである。かような電池溶液で照光された (酸化第一銅|銅) 電極は完全に表面で分極陽性を得らるゝであらう。若しも局部電池作用が十分に大きく且つ長時間であるならば Cu_2O |Cu(網) 電極の舉動を説明するそれは最初僅小の陽極傾向を示す夫れは直ちに局部電池の陽極的分極作用の増加で平均を失ふことになる。金網電極系の場合でさへ最初の陽極効果は例へ小と雖も見掛けのものでそして陽極性に分極化された局部電池によつて生じた陰極性効果を常に減少する傾向がある。光源が動かされる時は陰極効果で増大された陽極的分極作用が曝照された固体電極で見掛け上に増加の傾向ある。即ち照光固体電極の最初陽極効果が完全に移されたその瞬間に於いて之れは第二圖に於ける曲線の點線で示して居る。金網電極系の舉動を説明して居るわけである。照光電極上に此の局部電池作用の完全な理論のものが示さるべきであらう。局部電池に於いて溶液は不可逆電池系に變化されてしまつた所の理想的の

ものを以て作り上げることを注意すべきである。

完全可逆電池の種類に之れら局部電池を入れると云ふことは撰ばれた電池溶液で可能である。若しも之がなされ得たならば光電池の性質の完全な舉動は再び變化さるべく展開さるゝであらう。

かような溶液に最もよい概算は稀薄中性鹽化ナトリウム又は蟻酸ナトリウムである。かような溶液に銅陽極はたとへ直ぐ様鹽化第一銅又は蟻酸第一銅を構成すると雖も酸化第一銅として溶液中には入りこむ傾向がある。

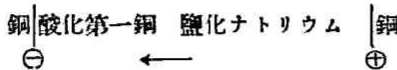


完全に可逆であると考へらる。又殆どそうである。

酸化第一銅で包被した銅網電極及び薄銅板電極との兩者を之れを特別の溶液中で曝照を行ふとその結果は(第四,五圖)で示される。

酸化第一銅で包被した銅網電極をもつてそうして光電池中で照光する。此の曝照された極面上の凡ての局部電池作用は鹽化ナトリウム又は蟻酸ナトリウム電池溶液で増加さるべき傾向がある。併し分極作用は起らぬのである。曝照上の最初の陽極効果は省略してもよい位に起るであらう。若しも局部電池が完全に可逆電池であるならば2つの電池の固體電極間には電壓の差違は何時も起らぬわけである。

局部電池は特別の條件のもとに



固體電極の表面の凡ての曝照された銅は酸化第一銅を生ずるそうし

(74)

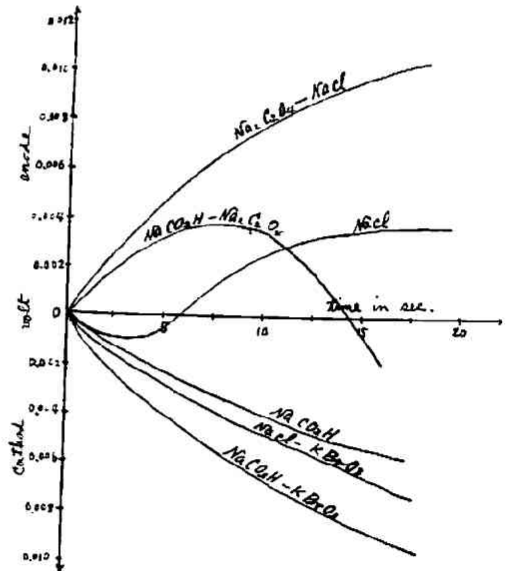
(蓮水永夫) 光 電 池

て固体電極の銅板は一樣なる酸化第一銅をもつて蔽はれる之れが曝照で斯様な行爲をなすわけである。若しもかゝる場合が實在するならば照光電極は之れ等特別電池溶液に於いて陽極となる。殊に還元溶液でこの効果は最も可能である。だからして酸化第一銅の構成の効率は其處で局部電池の銅陽極に於いて増加さるべく期待されるわけである。酸化溶液に於いては前者の場合と全く反對に起ると考へられる局部電池陽極に於いて酸化第一銅構成の効率は減少されるだらう。若干の Cu^{++} イオンが曝照固体電極に現はれる一つの結果として陰極性傾向と共に陽極性傾向がこの系に入りこんで来るのである。だからして溶解した酸素氣壓は中性溶液に於いて酸化傾向をなすわけである。丁度中性硫酸カリウム (K_2SO_4) 溶液で照光された。

白金電極上の酸化第一銅の舉動を考へる事で假定さるべきである。理想的完全可逆局部電池では之等中性特別溶液を得る事が出来ない。だからして曝照電極は夫れ故に中性特別溶液では陰極として舉動するであらう。

上の論議の凡ては金網電極の場合を詳述したが第四圖で示される實驗曲線の調査は之れ等の特別光電池の作用を理論に示

第四圖



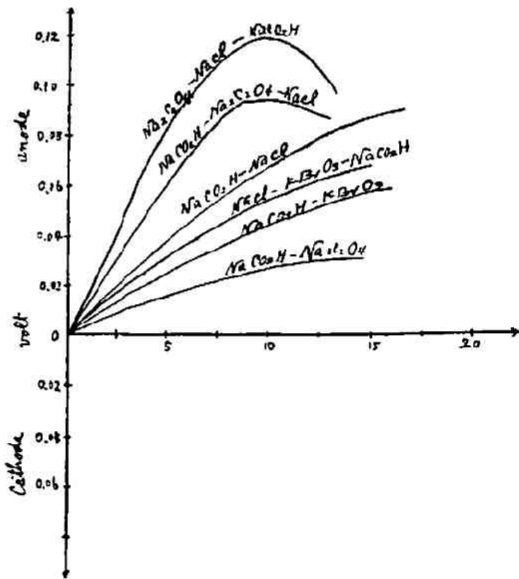
—(紹介)—

されて居る。一般の實驗結果とよく一致して居るのである。

次に一様に酸化第一銅をつけた薄銅板電極で局部電池効果は一般にあまり大切なものでない。なんとなれば例へその局部電池がその曝照電極表面に存在するとしても夫れは殆どのこの種の電池に於いては分極して仕舞ふからである。けれども之れ等特別電池溶液で薄銅板上の局部電池の作用は非常に増加された。そうして直接結果は曝照固体電極の原始の陽極傾向は相應に減少されるこの事實は第五圖に示めざる種々の實驗で明かである。

酸化第一銅銅の光電池の局部電池をもたぬ場合に最後に最も信ぜられる様子にもたらさん爲めに局部電池の効果は酸化第一銅で一様に包被されて照光銅電極の陽極傾向を減少することは次の實驗でなされた。薄銅板上に蟻酸銅法で酸化第一銅の一様に包被した光電池の照光電極はかくして作つた。そうして同じ電極で電池溶液を種々にかへて先づ裏面は光を當てないで測定し次にその極の裏に光を當てない部をパラフィンで蔽て再び同様の測定をした結果が次のよう

第五圖



(76)

(遠水永夫) 光 電 池

ある。

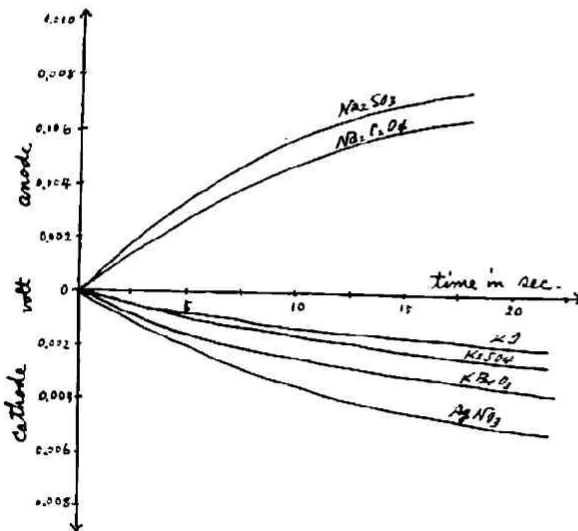
溶 液	絶縁されぬ電極	絶縁された電極
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$	0.133 ^μ olt(陽極)	0.230 ^μ olt(陽極)
K_2SO_4	0.118 " (")	0.215 " (")
KBrO_3	0.105 " (")	0.210 " (")

薄銅板上の酸化第一銅が照光された事によつて生じた種々の光電位の價が局部電池を防ぐと云ふ事で非常に光電位を變化し得る事が明かである。

銀の造鹽化物の光電池

之れも前者の場合と全く同様であるから之等の實驗結果の曲線のみを示めず事にする。電池溶液は $\frac{N}{10}$ のもので電極素地は(1)銀網、(2)薄銀板、(3)白金網、(4)薄白金板、

第六圖



[第六圖]は銀ハライドとして沃化銀を白金板上につけた場合である。[第七圖]は臭化銀を白金板上に附けた電極を用ひた場合である。[第八圖]は鹽化銀を白金板上に附けた電極を用ひた場合である。

銀板上に一樣に沃化銀、臭化銀及び鹽化銀などで包被した電

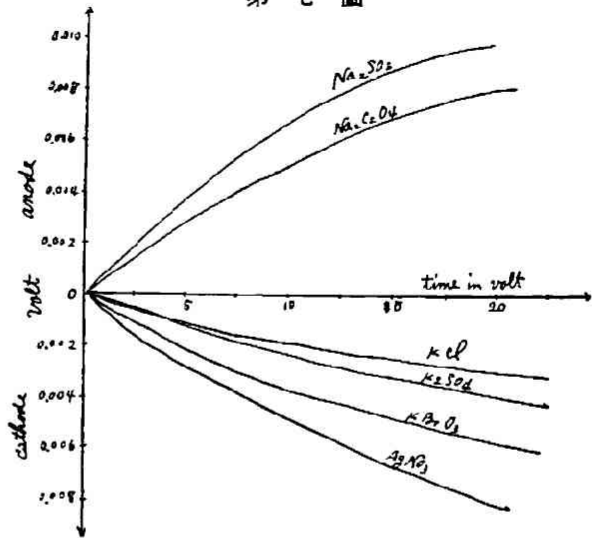
極を用ひて異なる溶液に於ける舉動を示めず。

銀板上に一様でなしに(丁度銀網の場合に相當する)銀のハライドで化被した場合の照光による電位差を示すものである。

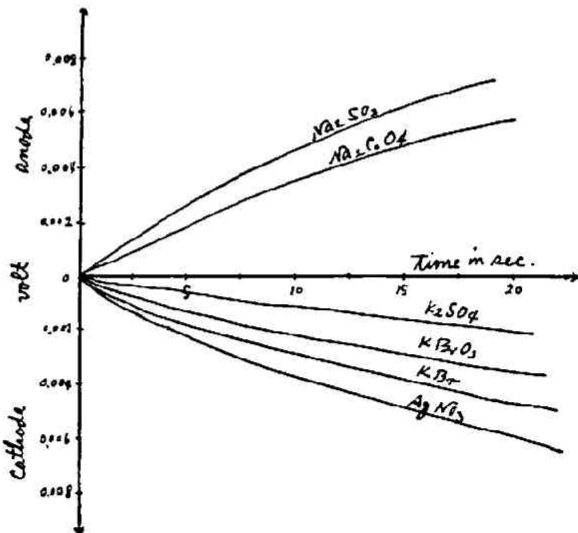
銀板上に不均一に鹽化銀をつけて、それを電極とし、それを溶液に鹽化物を混じて照光せる場合である。

以上は Tucker の結果を大略示したのであるが氏はこれからして次の結果を導いたのである。即ち彼はこの理論的討議及酸化第一銅及銀のハライドの光電池との

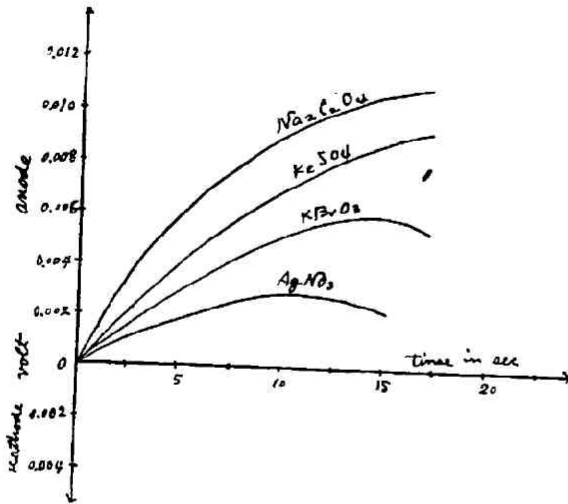
第七圖



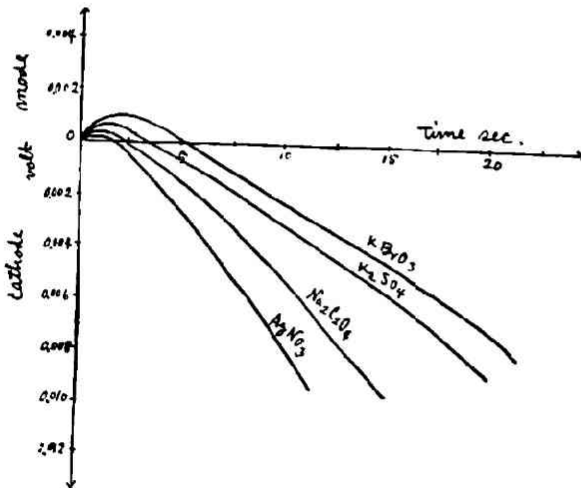
第八圖



第九圖



第十圖



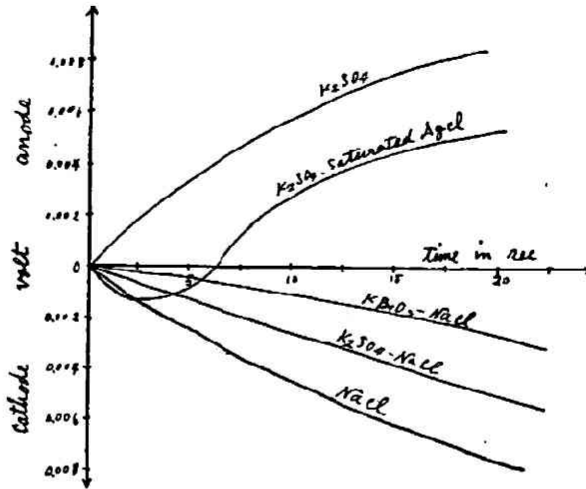
舉動の研究からして次のような一般的結論に到達して居るのである。

(1) 白金板上に感光性物質を包被した2つの電極からなつて居る光電池で酸化溶液に浸した場合光を當てた極は陰極の舉動をなす之は此の際存在する感光性物質が同じ酸化溶液と接し照光される時化學的に酸化される傾向に歸因するのである。若しこの同一電極が還元溶液に浸してある場合は感光性物質が同じ還元溶液と接觸して光を當てる時化學的に還元される傾向ある

第十一圖

時は照光電極は陽極としての舉動をなす。

(2) 若しも感光性物質がその母體金屬上に附けられた場合は感光性物質中からその金屬が追出されるから、して光にあてた極の感光性物質は還元傾向がある。



(3) 若しも感光性物質が均一皮層として照光電極上にあるならば照光表面に於ける局部電池の構成は最小である。そうして照光電極は陽極である。

(4) 若しも感光性物質が反對に不均一皮層であるならば局部電池が曝照電極上に起る。併し若しも之等の局部電池が分極する傾向があるならば照光電極は連続的に照光後陰極となる。之れ等の局部電池が分極せないならば完全に可逆的である。之等の照光電極の電氣的舉動は電池溶液の酸化又は還元性質によつてきめられる。酸化溶液及中性溶液では陰極になり、還元溶液では陽極になる。又若しも之れ等の局部電池が完全に可逆でなかつたならば酸性及中性溶液では照光電極は陰極になり、又還元溶液では陰極であつたり、陽極であつたり不定である。

文 献

- 1) Garrison, A. D., *J. Phys. Chem.*, 27, 601—622 (1923). *ibid* 28, 279—284 (1924).
- 2) Lenard, P., *Über Kathoden*, p. 30 Leipzig. T. A. Parth (1906). vgl. auch T. Joly, *Nature*, 72, 309 (1905).
- 3) 本誌第四輯, 134 (1927).
- 4) Rigollot, M. H., *Journ. de Pluquie* (3) 6, 520—525 (1897).
- 5) Goldmann, A., *Ann. d. Phys.*, 24, 534 (1908), *ibid* [1], 44, 880 (1914),
- 6) Dyck, W. J. D., *Trans. Faraday Soci.*, [63], 21, 3 (1925). *Zeit. Phys. Chem.*, 190, 15. (1926).
- 7) Becquerel, E., *C. R.*, 9, 561 (1839).
- 8) Schaum, K., u. Scheupner, W., *Zeit. Wiss. Phot.*, 23, 319 (1925), Plotonikow, J., *ibid* 22, 110, (1922—24).
- 9) Tucker, W. C., *Journ. Phys. Chem.*, 31, 1356—1380 (1927).
- 10) Luggin, H., *Zeit. Phys. Chem.*, 23, 577 (1897). *Eer.*, 25, (1899). *Ann. d. Phys.*, 44, 901 (1914).
- 11) Minchin., *Phil. Mag.*, (5) 31, 207 (1891).
- 12) Wilderman, M., *Zeit. Phys. Chem.*, 59, 708—755 (1906). *ibid* 42, 316—335 (1903). *ibid* 52, 209—223 (1905). *ibid* 62, 70—86 (1907).
- 13) Case., *Trans. Amer. Ele. Chem. Soc.*, 31, 351 (1917).
- 14) Baur, E., *Zeit. Phys. Chem.*, 66, 700 (1907). *ibid.*, 72, 328 (1910).
- 15) Schiller, H., *Zeit. Phys. Chem.*, 80, 641, (1912).
- 16) Samsonow, A., *Zeit. Wiss. Phot.*, 18, 141 (1918).
- 17) Baur, E., *Zeit. Phys. Chem.* 72, 330 (1910). *ibid* 77, 62 (1911), *ibid* 77, 58 (1911).
- 18) Einstein, A., *Ann. de. Phys.*, 37, 832 (1912).