

懸濁半導体触媒による水素電解

大阪大学工学部
原子力工学科教授

品川 睦 明

ここ15年ほどの間に、私どもの研究室で、表題のように、半導体の粉体を電解液の中に浮べておいて水素電解を行う方法を開発して来た。それは、機構の複雑なブルディッカ (Brdicka) 効果の解明に志したことにはじまり、半導体の概念の導入によっていろいろの疑問が解消し、ほとんど同効果の機構もわかってくるようになり、さらにその応用として重水素の電解濃縮による製造にも有効であることを認めるに至った一連の経過である。ここでは、それを裏話的に紹介させてもらう。

ポーラログラフ法

ポーラログラフ法については、以前本誌で略述したことがあるので、ここに詳しく繰り返さないが、要するに毛細管から4秒に1滴づつほど滴下している水銀を電極とし、対電極として 1 cm^2 以上程度の広い面積のものをを用いて、電解電圧を0から2 Vすぎまで10分ほどかけてスキャンしながら電解を行う方法のことである。そのとき滴下水銀極側の電位を0から-2 Vにとるとき、これを横軸とし、流れた電流を縦軸にすると、電流電圧曲線が得られる。これはポーラログラムといって、滴下水銀電極のところで起った酸化還元過程をしらべるのに非常に都合のよい特性がある。その最も大きい特長の一つは、第一に、水銀滴がまだ落ちないうちが問題で、その面積が対極に比して大変小さいから電流密度が矢鱈と大きい点にある。そのためスキャンしていく電圧に応じた自由エネルギーによって電解放電したイオン種が滴面に近いところで空虚になる。この空虚な界面と液内のそのイオン種濃度の落差によって、滴界面に向って

液からそのイオンの拡散がおきる。しかし電解が行われている限り界面まで来たイオンは、つぎつぎ消費されるから、電流は拡散による補給のみによって持続される。そのため、その拡散層が存在する限り電流は拡散律速となって定常に達する。図1の(a)はその典型的な模式的ポーラログラフ波(グラム)である。

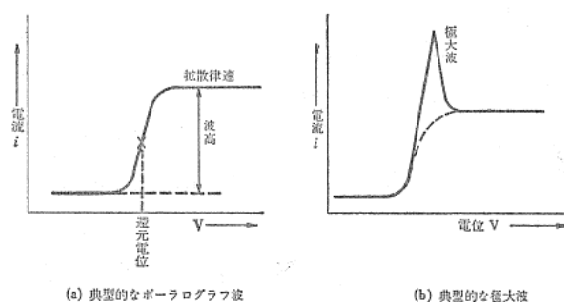


図1 ポーラログラム

ところでポーラログラフ波の波高は、拡散の原因となった濃度落差に比例しているから、つまりは溶液内のそのイオンの濃度に比例する。すなわち、そのイオンの定量分析ができる。そしてその波の位置を、中央のところで横軸に読みとると、その電位がそのイオンの還元のための自由エネルギーを示すからその電位の値で定性分析ができるわけである。

上に、そのイオンの空虚層が滴のまわりに出来るといったが、何のイオンもなくただの水であつたら、抵抗が大きくて、電流が流れにくくなる。だから電解されにくく、そのイオンの電解の電位では何の変化も起こらない塩類を適当に溶かしておくと、その心配はない。それを支持電解質という。よく KCl とか NH_4Cl が用いられ、0.1 M 濃度の程度である。これに対し、上で「そのイオン」といった電解されるべきイ

オンの濃度は $10^{-2} \sim 10^{-5}$ M くらいが都合のよいところである。これは復極剤 (Depolarizer) ともいわれ、拡散層のため濃度分極をし、与えられた電位を保っている (分極している, polarization) 電極の電位を解消させる (放電させる) 役目をするものである。そのような云い方ですと、分極させておいて、それを復極剤がどのように復極するかを見る装置をポーラログラフということになる。本法の名称の起りはそこにあり、志方教授が、1923年チェッコのヘイロフスキー教授と共に装置を考案され、かつこの名前の提案をされたのである。ヘイロフスキー教授は1960年ノーベル賞を本法により受賞された。

さて、本稿の話が長くなるが、も一つ付け加えなければならない。図1の(b)に見るように、しばしばポーラログラフ波には本来点線で示したように(a)に見るのと同じ形があらわれるべきであり、波の前後の定常電流の移り変りは、湾曲方向のちがう二つの指数曲線からなるはずであるが、後定常に移る直前に急に上って急に下る極大波を伴うことがある。これは尖ったピークであることもあり、丸い頂をしていることもある。

また単純な一山でなく複式であったり、だらだらと上り下りするものもある。これらは、それぞれ電極のところでの反応過程や、吸着、水銀界面の表面張力などに起因する複雑な事情によるものである。電解液に少しゼラチンや他の表面活性剤を加えることにより極大を断絶させることができる場合も多いが、必ずしもできない場合もある。

ブルディッカ効果

塩化アンモニウムとアンモニアの各0.1Mないし1Mの溶液中に、コバルトのイオンを 10^{-3} ないし 10^{-4} M 程度入れたときのポーラログラフ波は、 -1.0 Vないし 1.2 -Vのあたりで $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co}$ の還元波があり、普通これに極大波をとまう。ブルディッカは1933年に、これに血清蛋白を少し加えると、コバルトの極大は抑制されるが、それに代って約 -1.6 Vと約 -1.8 V

に二重の波が大きく出ること認めた(図2-a参照)。¹もし血清にあらかじめアルコールまたはKOHを少し加えて蛋白を変性し、スルフォサリチル酸を加えて蛋白の大部分を白い沈でんとし、この汙液についてポーラログラムをとると、 -1.4 Vないし -1.6 Vと -1.6 Vないし -1.8 Vの位置に頂の丸みを帯びた二重の極大があらわれる。(図2-b参照)これを汙液反応という。先の加水分解と除蛋白をしなかった方を生反応という。これらはブルディッカ効果と呼ばれる。いずれもコバルトと蛋白が錯体を形成し、それが触媒となって水素を電解的に発生するための波であるということは、比較的早くからわかった。なお汉液反応は、除蛋白したあとではあるが、糖蛋白は汉液の方に残っていてこれが作用するというのも一般に認められている。そして一方、アミノ酸のうち、シスチンまたはシステインは、 -1.8 Vのあたりに一重のピーク波(図2-c参照)を出すことが間もなく知られるようになってからは、蛋白中のこのようなイオウ化合物が効果をもたらす根源として着目されるようになった。

しかし、 -1.6 Vの第一のピークは、それだけでは説明されないもので、それに対応する物質深しがその後盛んになったが、ミューラーは、アルギニンやリジンのアミノ基によるものと考えた。それとても確かではなく、未だに両ピーク共に明確に物質種との対応はついていない。

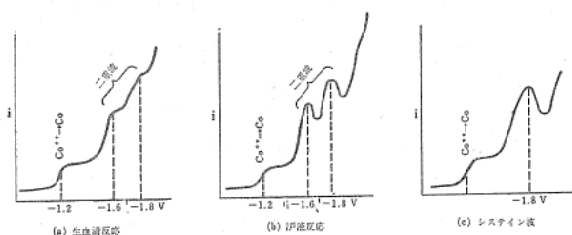


図2 蛋白二重波とシステイン波

ガンとのつながり

このような蛋白波は、蛋白それ自体の酸化や還元に基づく波ではなく、コバルトと蛋白の錯体が触媒となっているものである。ブルディッカより先に、1930年に、ヘイロフスキー・パビッカがコバルトのない系でやはり蛋白の触媒に

よって NH_4^+ から水素の波が出ることを見出している。しかしコバルトのあるブルディッカの系の方が、再現性や限定性に富むので、血清蛋白の個性を知る上の研究手段になった。

ところが、この二重波が、ガンの患者と正常人とで相違することがブルディッカらによって見出された。すなわち生血清反応では、第一波と第二波の全体の波高がガンや結核では正常人よりも小さい。そして汨液反応では、第一ピークが第二ピークより低いのはガンで、正常人では両者はほぼ同じ高さである。なおのちに笹井博士が、肝硬変では第二ピークが第一ピークより下ることを見出した。

このガン反応をしらべるには汨液反応の方が明瞭であるので、それによる統計的な調査が諸家によって行われた。ブルディッカは初期に多くの例について調査し、ガンの的中率が90%程度であることを報告している。私は1956年に200例ほどの組織検査済みの患者について85%的中率のあることを知った。これは諸報告のうちでは低率であるが、米国における入院患者は、化学療法、放射線療法の程度が高く、肝臓をいためて笹井効果がはたらいて率を下げているのではないかと考えている。

このほか私たちは広島原爆患者について砂原博士らと共に調査し、白血病との関係性を報告したことがある。

機構解明への意志

私は、医者ではないので、病気との関係よりも、そのような各種の蛋白がもたらす触媒能を電極反応と結びつけて機構解明をすることに興味を覚えていた。そしてブルディッカ効果では、この蛋白とコバルトとの錯体が中心的役割であることは、金属と有機試薬の化合物が様々な興味ある行動をすることを印象づけられている分析化学者として、当然のこととして蛋白コバルト錯体の挙動に着目していた。そして一方生体の老廃物質、たとえばウミや排泄物などと金属イオンが面白い色反応や沈でん反応をすることも、第四級アンモニウムその他のオニウムを専門に有機試薬化する研究の途上、いたずら

気味の実験をすることによって知っていた。そのような1955年頃、広島のアBCC関係や井田博士にひかれて米国のMD・アンダーソン・ガン研究所へ行くことになった。存分にウミなどを扱うつもりであったが、ガンと血清のブルディッカ反応を診断に実用されることをすすめているうち、豊富な資料に恵まれて、それに専心することになってしまった。

そうして、これから述べる各過程を経て、半導体が、触媒となることにまで一般化した上で事を考えられるようになった。今にして思えば、この蛋白が半導体であり、ガン患者、肝硬変患者、正常人さらにはそれらの病状に必ずる血清の特性が半導体の特性と対応しないか、するとすれば、それらの病状を半導体性で規定できはしないかと思う。あとで云う放射線効果などを加味すれば、治療面でも新しい放射線治療の道が開けそうでもある。

なお放射線障害と血清の問題、ブルディッカ反応の放射線障害的ドジメトリーとしての応用、血清ならざる半導体を用いてする放射線ドジメトリーの開発など試すべき問題は実に多い。

さらにまた、放談はつきない。生体の驚異には、いろいろの角度から見る見方があるだろうが、私がもっとも着眼しているのは、生体有機物と電解質の合作ということである。ここに電気化学がひそんでいる。そこで、さきほどのように蛋白が半導体であることを思い出せば、さらに面白味が加わる。この話を延長すれば、すっかり話が横道にそれてしまうから、これくらいにして、書くにしても稿を改めたい。

あたりをつける実験

さて機構解明といっても、何から手をつけるか。問題点の解析と打つべき手がなければならぬ。

ポーラログラフ法では、先に云った拡散律速の電流が最も典型的なものであるが、電流を左右するものに反応律速がある。これは物質が拡散によって移動して電極界面に達しても、電解の本質である電子のやりとり、すなわち酸化や

還元反応の速さが問題となる。それには、電子の受け渡しに好都合の化学形に変化する過程が含まれることがある。さらには、電子が電極、中間体、復極剤などの中を伝わる容易さも加わる。そのほか電極界面の電気二重層や物質が界面に吸着してコンデンサー容量をもつことによる電流変化もある。さらにこの吸着の場合は水銀滴の流出の難易に影響するような機械的な作用もある。そのための表面張力の問題、電極の有効面積からくる問題などが含まれるようになる。

蛋白波のように、コバルトと蛋白が錯体をつくっていて、界面吸着も十分に起る可能性のある大きい分子を形成しているものが問題となっているといった。見るからに複雑な系について、解析をすることは、上述のような電極界面での特種な事情のすべてが、入り組んで関係していることは想像に難くない。

蛋白波は、先述のようにガハ診断手段となったものだから、その機構研究の主要な歴史は、波形と有効物質との対応づける探究が主であった。その有効物質探しは、血清のアルブミン、グロブリン、あるいはイオウを含むアミノ酸などと生化学的研究は多く積み重ねられたが、汙液反応における糖蛋白、シスチンまたはシステインなどの成分のほかは決定的ではなかったようである。そしてそれらが有効成分とわかってからも電極反応の解明としては進展を示していない。

そうしているうちに生化学者でない人達によって関心が払われるようになってきた。スタッケルベルグやカラウス、それに私たちのグループがそうであるが、研究のローヤルロードを握ろうとして「あたりをつける実験」といった試みが多かったように思う。そしてそこで取り上げられた態度は、生化学者の有効物質探しに対し、波の形を問題にする態度、すなわち「波のモルフォロジー」であったと私は思っている。

もっともこのほかに、物理化学的関心の研究者もあり、電極界面の吸着を中心にマイラノフスキー、フルムキン、ボックリスのように、なるべく簡単な系からほどこいて行くといった態度

の人達がある。これはポーラログラフ全般にわたる基礎的發展の一環で、とくに蛋白波の問題というわけではない。しかしこのように脇から攻める方法が系統的にやがては本域の陥落を見る方式であることもうなづける。もっとも蛋白波を本域と目しているモルフォロギストがつねに指をさしておかねば、理論家の各流も忘れられる恐れがあるにはある。

モルフォロギストの次の行き方としては、他物質による蛋白波のシュミレーションと、その他物質の分類と帰納である。私はそれを後述のように行って、半導体一般に帰納した。その線で云うと蛋白波でなくて半導体波と云うことになる。もっともまだ完全な類型化には達していないが、たしかにそういう見方で支配できる現象面があることは確信的となった。

蛋白から硫化コバルトへ

波の形の上で蛋白波の疑問を解くべき点は、
(1)何故二重になるか。

(2)何故とくに汙液反応ではピーク波となるか。
第一の問題は未だに解けていないことではあるが、水銀表面の吸着状態によることは見当がついている。システイン波は一重のピークを示すが、根津博士と共にこの一重ピークの出る液にメチルセルロースを加えることによって二重化させることに成功した。これによって界面活性による二重化であることはいなづけるが、吸着の難易に差のある二物質が出来たとは考えられない。この点のほどこき方は問題となって残っている。

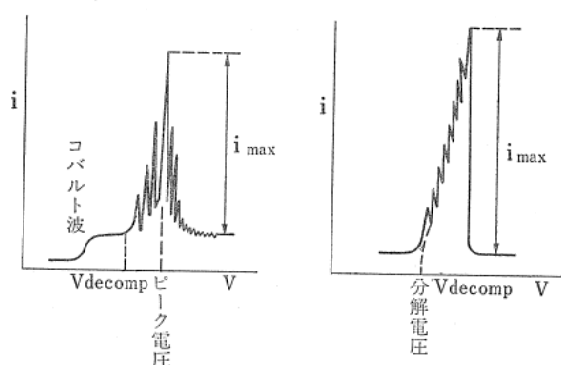
第二の疑問の、電流が何故に一旦上ってまた下るかという問題はどうかであろうか。普通ポーラログラムはS字型ののびたような階段波である。極大波と云われるものはピークを示す。それに交流ポーラログラムでS字波を微分すればやはりピークとなる。オッシロポーラログラムで電圧軸を一秒に数回以上早く掃引するときもピークとなる。このように形の似ているケースは他にあるが、直流ポーラロでは極大波のみが考えられる。しかし表面活性剤で容易に断絶させられるような極大波とはちがって、蛋白波お

よびその類型は、非断絶性である。そこで私は初期には、電極過程に参加している化学物質が電位軸上の掃引と共に生成と消滅をくり返し、つまり酸化と還元をくり返して、観測電流としては両者の相殺の結果、微分波となったものと考え、化学微分過程と称する仮説を立ててみたが、その線に沿う実験事実は握めなかったので否定的となった。

上述の交流法やオッシログラフ法は、酸化または還元の波のほか、吸着や脱着時の電極界面のコンデンサー容量の急変時にもピークを示す。なるほど蛋白波およびその類型波は、ラングミュアの吸着を伴っていることが知られている。しかしこれが直ちにピーク波を直流ポーラログラフ法においても形成する原因にはなり得ない。

こういうことから一応は、モルフォロギー的な波の見方には限界のあることを知った。そうだとすれば、何か要素的な物質にシュミレートさせてみるという方法に移らざるを得なくなった。

そこで蛋白、そのうちの架橋イオウ、すなわちシスチン、これが還元したシステインこれらはみな類型的である。そのようにイオウをもつものの最小分子として、ここに H_2S が浮ぶ。そういうわけで H_2S を Co^{++} 含有 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液に通じた。すると図3のようなガタガタの



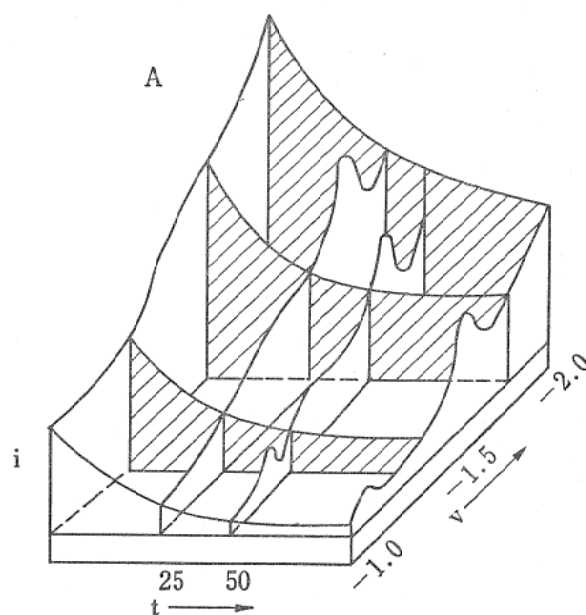
(a) CoS 波

(b) 典型的な半導体波

図3 半導体波

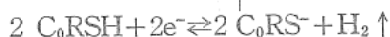
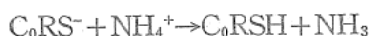
波がとれた。これは失望的なほど荒れ狂うような電流であったが、その電位辺りに何かがあることを雄弁に物語っていた。これを逃がしてはならない。そこでは、明らかに CoS の黒い沈

でんとして見えていたので、沈でんがそろそろと生ずる過程を見定めるために、チオアセトアミドを加えて経時的に加水分解によって H_2S が供給される均一沈でん法を選んでみた。そして時間と共にやはりピーク波が増大するのを知った。ただしこれは10分おきくらいの経時事情である。いまもしこの時間を1000分の1秒 (msec) から100msec くらいまでの時過、電流曲線を -1.0 から -2.0V までの各電位に定めたものについて、ポテンシャルステップ法でとり、時間・電流・電位の立体で示すとシステイン波につき図4のようになる。図4は室松博士らと共に測定により作製したものであり、粘土による模型もつくった。これによると電位が高いほどピークが早く出ることがわかる。そして100msec くらいで一般に観測しているポーラログラフ波と同じようなところまでになる。

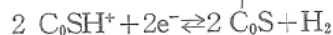
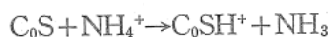
図4 システイン波の $i-t-V$ 曲線立体

それ故、初期過程での遷移状態が図でよく察知できる。

上のようなところまでの実験でわかることは、接触水素波の電極過程は、蛋白やシスチンを $\text{R}\cdot\text{S}$ で、またシステインは RSH (NH_2 , SH の両基で C_0 に配位する) で示すと、ブルディッカの仮定したところによると、



のようになり、これに対応して H_2S で C_0S を沈でんさせたときは、



となると考えられる。すなわち、ここにおけるイオウは第二級のサルファイドと、第三級サルフォニウムとの両者を往復しながら、それに対応する第三級アミンと第四級アンモニウムと相補的にプロトン補給をし、かつそのプロトンの電解還元が起っていて、そのため水素が発生している。

この発生ガスを分析すると約90%は水素で、あとは H_2S を含有している。その H_2S の混入はこの段階では疑問として残るが、後述の解釈では了解できるものとなる。

そこでこれらの波の性質のことであるが、クータの方法を適用すれば、各電位における電流が拡散律速か、反応律速か、または極大かが次式

$$i = kt^n$$

の電流時間曲線の n の値によって見分けがつく。すなわちそれぞれ順に $n = \frac{1}{6}$, $\frac{4}{6}$ 又は $\frac{2}{6}$ となる。この $i-t$ 曲線は、滴下水銀の1滴について瞬時的¹²ポテンシオスタットを用いて測定する。

この方法によると C_0S 波のときピーク波の辺りで $n = \frac{3.6}{6}$ の程度で反応律速の部類に属するものと考えられる。なおシスティン波では $n = \frac{3.4}{6} \sim \frac{5.2}{6}$ の程度でやはり反応律速の特長を示す。

このように C_0S 波が蛋白類型波として認めることができた。それなら C_0S を別に作って置いて、その粉を $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ の液に浮かせてもピーク波が出るかということであるが、これについては、われわれの研究室でも、ミーカによっても可能であることが報告された(1957)。

硫化コバルトから半導体へ

上述のように、硫化コバルトが有効であるとすれば、それに類似なものはやはり有効であろう。その類似を何に求めるかという問題である。そこで私は、 C_0S を半導体と読んだ。それなら、なるべく多種の半導体に当る要がある。すなわち、Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Te, Bi_2Te_3 , PbS, InAs , CdSb, CdTe, Sb_2S_3 , ZnS などについて試みたところ、多少なりともすべて活性であった。つまりそれらの粉を NH_4Cl の1M液に入れ攪拌状態でポーラログラムをとるのが通則法である。攪拌を停止しても活性である場合とそうでないものもある。そしてこれらはみなピーク波の位置は $-1.0 \sim -2.0\text{V}$ のあたりである。それに対し定電位電解(水銀プール電極)での分解電圧は $-0.8 \sim -1.8\text{V}$ のあたりである。つまり水銀の水素過電圧を低下させる程度にいろいろあるというわけである。クータの n 値とその実測した電位の数例は、表1のようである。

表1

半導体	測定電位(V)	n 値	性 質
Ge	-1.70	$\frac{2}{6} \sim \frac{6.2}{6}$	極大, 反応律速
As	-1.80	$\frac{4}{6}$	反応律速
Se	-1.11	$\frac{4}{6}$	反応律速
Te	-1.20	$\frac{2}{6} \sim \frac{10.5}{6}$	極大, 反応律速
Bi_2Te_3	-1.30	$\frac{3.5}{6}$	反応律速
In As	-1.60	$\frac{4.5}{6} \sim \frac{5}{6}$	反応律速

そして定電位電解時に集めた発生ガス中の水素含有量は Ge, As, Te, Sb_2S_3 につき各 88.0, 74.5, 76.5, 76.5%であった。またこれら半導体の伝導帯と価電帯のエネルギーギャップと水素発生分解電圧(析出電位)の関係は図5のようであった。これを見ると電解と半導体の特性の間にある程度の規則性がうかがえるが、エネルギーギャップが明快な関係をもっているというわけではなさそうである。

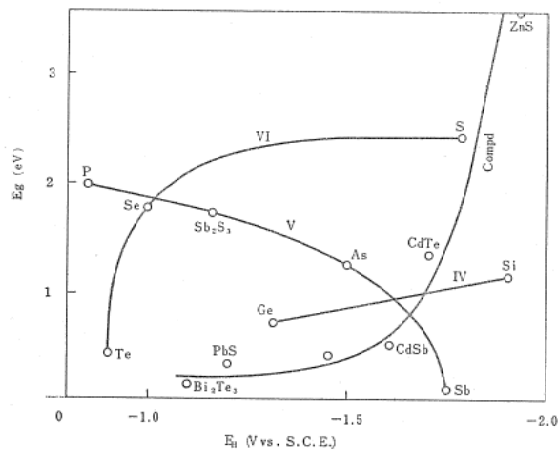


図5 分解電圧とエネルギーギャップ

あとでわかったところによると仕事関数は、その点、非常によい関連をもっている。1M NH_4Cl 中の 150~200 メツシ粉として諸種の半導体や金属電極を用いた場合の分解電圧と仕事関数の関係は、図6のようである。

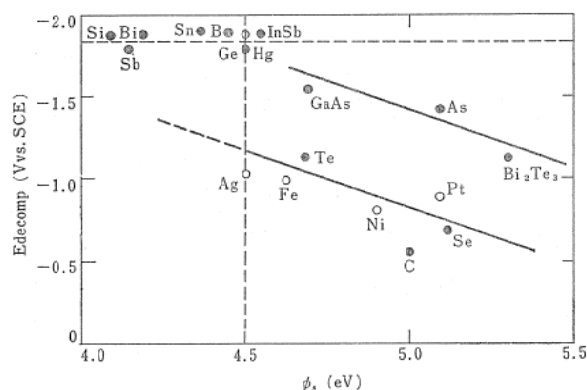


図6 分解電圧と仕事関数

これにより、当教室の矢野博士の指摘によると、水銀と同等またはそれより低い仕事関数のものの分解電圧はすべて水銀とほぼ同等となり、水銀電極上の触媒としては不適当であるが、仕事関数が大きいものほど分解電圧はより正側において水素電解の触媒能がよくわかる。このことは、 p 、 n 両型を通じて云えることである。なお n 型で電気抵抗が大きいほど、伝導帯における電子密度が小さいほど仕事関数が大きく、従って分解電圧はより正である。分解電圧がより正であるということは、水素過電圧がより小さいということである。このことは金属電極における水素過電圧とその金属の仕事関数の関係と全く同じ傾向である。

また、仕事関数と $\log i_{\max}$ の間にも直線関係があり、仕事関数が大きいほど $\log i_{\max}$ は小さい。ただしこの関係は金属では逆転する。そのわけは、たとえば n 型の場合、伝導帯の電子密度が半導体では少なく、金属では非常に多いことに基づく。

このようなことから、われわれは、図7のような、水銀とそれに触れた時の半導体粒との界面及びその粒と溶液との界面に帯構造のモデルを考えた。

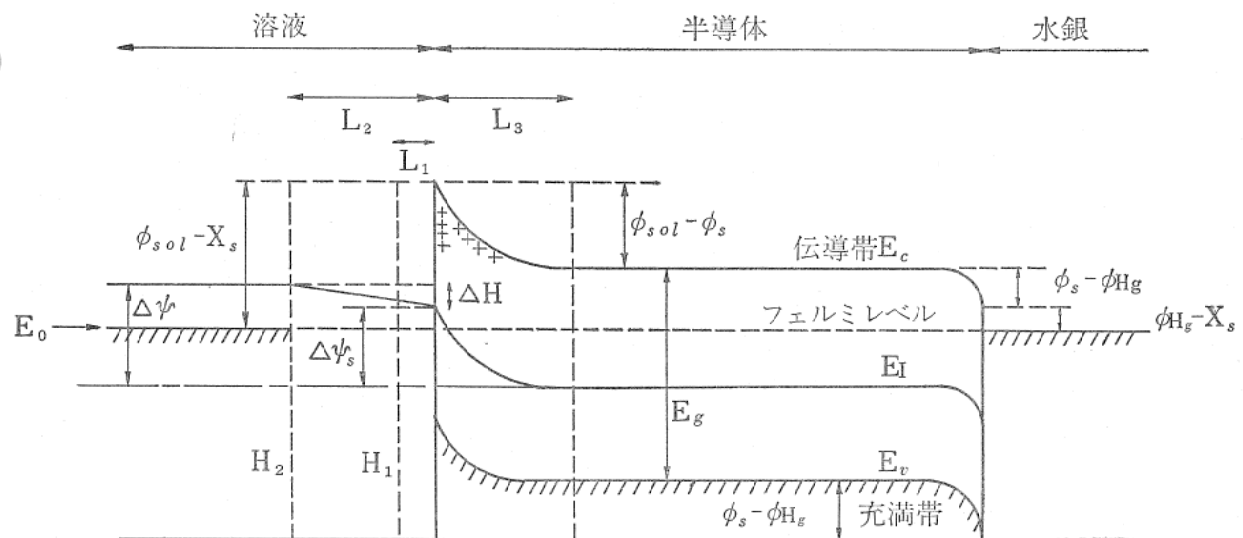


図7 溶液・半導体・水銀の帯構造

図7で L_1 は溶液中イオンが最近接する層で内部ヘルムホルツ層であり、これを含む L_2 はヘルムホルツ層と云われ約 $4 \text{ \AA}^0$ の厚みを有し H_2H_2 間が外部ヘルムホルツ層である。 L_2 層で電位差 ΔH だけあり吸着物などはこの層のうちにあるから、その影響はここの電位に及ぶが半導体と溶液の接触電位差にくらべると、ほとんど無視してよい。接触電位差は図に見るように半導体表層（空間電荷層）に溶液と半導体の仕事関数の差だけの山があり、溶液側から見ると溶液の仕事関数と半導体の電子親和力の差だけの壁になっている。この山を越えて（トンネル効果もありうる）電子が半導体から溶液側へ、あるいはその逆といった流れがあり、両向きの電流値が等しいとき平衡状態と考える。いま水銀側に負荷電を与えると、水銀のフェルミレベルが上るから、半導体の水平な帯はすべて右上りとなり、図7を右上りにねじたようになり、電子は半導体より溶液に向かって流れ易くなる。

$(E_c + E_v)/2$ のレベル E_I を起点に測った $\Delta\psi_s$ は半導体の表面電位であり、それがヘルムホルツ層の電位差だけ増した $\Delta\psi$ は内部電位差といわれるもので、普通云うガルバニ電位差である。これに対し溶液のフェルミレベル E_0 は標準酸化還元電位であり、電解をうける溶質の酸化型と還元型の濃度が等しいときの電子授受の自由エネルギーである。もしこの濃度比が1よりずれ、酸化型が10倍、100倍……となると25℃で $+0.059 \text{ V}$ づつの補正をほどこしただけの自由エネルギーで電解がおきる。（これが分解電圧）

実は水素過電圧 η は、上記のガルバニ電位差の変化分である。 $\eta = \Delta\Delta\psi$

図7でもわかるように、このガルバニ電位差の大きさは半導体の空間電荷層の電位の大きさ、すなわち $\phi_{sol} - \phi_s$ に関係する。云い直すと半導体の仕事関数 ϕ_s が大きいほど空間電荷層電位は小さいから表面電位 $\Delta\psi_s$ も小さくなり、 $\Delta\psi$ も小さくなる。そして仕事関数の違ったものをくらべたときその差が大きいほど $\Delta\Delta\psi$ すなわち η 過電圧の程度も大きくなる。水素の電解で

はより正の方へずれることとなる。

以上のように、半導体の仕事関数を中心に、エネルギー帯のモデルを導入し、水素電解の機構を説明することができ、実験上出喰わす諸現象に対して説明を加えることもできるようになった。

それから、さらに

上のような発展は、さらに色々の面白い発展を見せつつある。

- (1) 半導体粉を浮遊させて、攪拌しながら水銀極で電解するか、ポーログラムをとるとき、水銀と粉が接触する機会が多いほど水素ガスがよく発生する。すなわち、粒の数を増すほどよい。粒が細かすぎるよりやや大き目で運動量が大きい方が表面張力に負けないでよく衝突してよく水素が出る。
- (2) 粉にしないで、ブロックを水銀におしつけると、普通のピーク電位以後でも電流が流れ、水素ガスが発生する。
- (3) ポーログラフ波の下りは、半導体の脱着による。そのことと同じ事柄が、テルルイオンのポーログラフ極大でもいえる。すなわち T_2^0 が界面に出来たあとは、半導体電極となる。それが脱着するわけは、水銀の表面荷電による表面張力が、ある電位に達すると急に脱着電位となる。水銀滴電極では陽極に対面した尖端からこの電位に達する。プール電極では、陽極と最も近い箇所からこの電位に達し美しい水銀面を示す。これはスタッケルベルグの極大時の渦動説とは根本的に違うもので、ポーログラフ法における極大の説明に訂正を加えるものである。
- (4) すると蛋白波（二重になる機構は別として）及び類型波は、水銀・半導体・溶液の三者併存時におきることとなる。ただし C_0^{++} 含有の液であるブルディッカ効果のときは、水銀コバルトアマルガム電極・半導体・溶液といった陣立である。
- (5) この溶液側の電極反応はさらに、サイクリックでなければならない。すなわち、プロトンドナーから H^+ をとるアクセプターが、電極・半導体を経て来た電子で H^+ を水素と

し、 H^+ のないアクセプター基質にもどり、また水素から H^+ をとるといった循環である。その基質自体が半導体であればよい。

- (6) 蛋白波やシスチン波のときは、上述の半導体の役割は、コバルト錯体（ブルディッカの場合）または蛋白自体（ヘイロフスキー・バビッカの場合）がしていて、攪拌で水銀または水銀コバルトアマルガム表面に衝突させられなくても、自から吸着して電子伝導の役割すなわち過電圧低下の役割をしている。汙液反応時の沈でんが異常に高い波を示すことを私はかつて認めたが、それはこの衝突方式に相当する。
- (7) それなら、具体的サンプルの蛋白の仕事関数をポーラログラフ法で知ることにより、診断上の類型別が可能ではないか。
- (8) このように、水素の電解促進をする半導体触媒電解は、水素発生にどのような同位体効果を及ぼすか。すなわち重水素濃縮上の軽水素との分離係数はどうか。事実われわれの研究室で水崎修士や斉藤修士などの研究によれば、重水生産の可能性のある電解特性が得られている。

(9) LET の小さい γ 線では左程ではないが、LET が β 線では大きいから、 β 放射体を液に混入することにより、半導体の触媒効果を上昇せしめうることをわれわれの研究室で鈴木学士などによって見出した。これも半導体のエネルギー帯モデルにより説明がつく。

(10) (5) のサイクルに関係することであるが、電極反応サイクルを紫外線照射などにより左右できる。われわれの研究室の黒須修士などにより紫外線照射は H_2Te を分解しサイクルを絶つため水素発生を極端に減少させることがわかった。照射を止めるとすぐ水素電解が回復する。このような光ポーラログラフ効果が見られる。

(11) なお以上のような、電解質の水溶液、蛋白のような高分子でかつ金属錯体（酸素など）をつくり、吸着に関係の深いものをつくるもの、光化学反応、放射線に影響される反応に関係のあるもの、すなわち生体の反応を本稿の随所からヒントをとって見なおす必要がある。差し当って実用的には放射線障害の問題にも、基礎的には生体反応の特性把握にも、問題はつきない。

