白金を被覆した二酸化スズ被覆シリコン電極上での酸素の電解還元反応

武井 たつ子*, H.A. LAITINEN**

Electrolytic Reduction Reaction of Oxygen on a Pt-Coated SnO₂-Si Electrode

Tatsuko TAKEI*, H.A. LAITINEN**

The reduction reaction of O₂ on a Pt-coated SnO₂-Si electrode in 0.1 M NaOH solution was studied by means of the potential sweep method. The peak potential and the valence of O₂ reduction on the electrode were different from those on electrodes of Pt or SnO₂-Si. There was a synergistic effect between the SnO₂ of the electrode and the Pt film. It was presumed from the Tafel slope that the reaction $O_2 + H_2O + e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ was the rate determining step.

1 結 言

二酸化スズ被覆シリコン電極を作成して、この電極上で酸素を還元する反応をアルカリ溶液中で検討した結果、この電極では酸素は2電子還元を受け、生成した過酸化水素は還元電位が非常に負であるため還元されにくく、自己分解して酸素を供給することがわかった¹⁾。一方、アルカリ溶液中、白金電極では酸素は4電子還元を受けるが、その還元電位は二酸化スズ被覆シリコン電極の場合に比べて非常に正な電位であることがわかった²⁾。そこで、本実験では二酸化スズ被覆シリコン電極に少量の白金を被覆することにより、アルカリ溶液中の酸素の電解還元反応が受ける影響を調べた。

2 実験方法

つぎの3種類の方法で白金を二酸化スズ被覆シリコン電極上に被覆した。

i) 電析: Pt(C₆H₅O₂) (PtAA と略す) 溶液中で、アノードおよび参照電極 (Pt/PtAA, 以下 Pt と略す) にはそれぞれ白金板 (10×10 mm) および白金棒 (直径 0.3 mm) を用い、定電位 (-1.0~-1.5 V vs. Pt) 下で白金を電析した。

ii) 熱分解: PtAA 溶液の一滴 (白金含有量 8, 0.4, 0.004 μg) をマイクロシリンジで落とし、自然乾そう後、200°C で 30 分間加熱し、その後 400°C まで温度を上げた。

iii) 化学吸着: 塩化白金酸 (4%) - メタノール溶液中に浸せき (浸せき時間: 30 分, 1 時間, 4 時間, 5 日)

後、水洗し、それを 200°C で 30 分間加熱し、その後 400°C まで温度を上げた。

PtAA は水、アルコール類およびアセトンなどの一般的な溶媒には難溶なので、PtAA 0.200 g を 100°C に加熱したエチレンジアミン 7 cm³ 中で溶解後メタノールで希釈して、PtAA 溶液を作成した。白金電析浴としては 0.8% PtAA 溶液を用いた。

3 種類の方法で白金を被覆した二酸化スズ被覆シリコン電極を用いて、空気を飽和または除いた 0.1 M NaOH 溶液中で電位走査法^{1,2)}により酸素の電解還元反応を検討した。

なお、白金を被覆した表面を走査電子顕微鏡で観察した。

3 実験結果および考察

3.1 電析により白金を被覆した電極による酸素の電解還元

PtAA 溶液中で掃引速度 (v) を 200 mV/s とし、0 から -1.6 V vs. Pt まで電位を掃引して電流 (i) - 電位 (E) 曲線を測定すると Fig. 1 が得られ、-0.5 V vs. Pt 付近から i が急上昇するのが観察された。そこで、-1.0 または -1.5 V vs. Pt の定電位で白金の電析を通電時間を変化して行ない、得られた電極を用いて空気を飽和した 0.1 M NaOH 溶液中で酸素の電解還元反応を検討した。その結果、PtAA 溶液中で -1.0 V vs. Pt の定電位で 1 時間通電した電極を用いてもアルカリ溶液中の酸素の電解還元に対する影響がみられなかったが、-1.5 V vs. Pt の定電位では通電時間の変化にともない電極表面への白金被覆の影響が酸素の電解還元反応に Fig. 2 に例示したように現われた。また、通電時間の増加とともに -0.6 V vs. SCE よりも正な電位に被覆白金による酸素の還元ピーク電流 (i_{pcl}) が観察されるようになり、同時に素地の二酸化スズ被覆シリコン電極表面での酸素還元電位は正方向に移動し、そのビ

* 信州大学工学部 (〒380 長野市若里 500) Faculty of Engineering, Shinshu University (Wakasato 500, Nagano)

** Department of Chemistry, University of Florida (Gainesville, Florida 32611, U.S.A.)

Key Words: Oxygen Electroreduction, Supported Pt Electrode, Surface Morphology, Synergistic Effect

Fig. 1 Current (i)-potential (E) relation of SnO_2 -Si electrode in PtAA solution
Sweep rate: 200 mV/s

Fig. 2 Effect of the time of Pt electrodeposition on i - E curve in aerated 0.1 M NaOH solution

Sweep rate: 200 mV/s, $w=0$
Holding time (min) in PtAA bath at -0.5 V:
0; —, 5; ---, 80; ----

ーク電流 (i_{pcII}) も増大した。Fig. 2 において、ある電位範囲内で酸素の還元に使われた電気量 (すなわち、酸素を電解した量) は、各電位における酸素の還元電流値の積分 (便宜上、Fig. 2 からその面積 cm^2) として表わすことができる。この方法で、被覆白金が酸素を電解した量 ($0 \sim -0.75$ V vs. SCE) と素地が酸素を電解した量も含めた酸素の全電解量 ($0 \sim -1.0$ V vs. SCE) とを求めて Fig. 3 に示した。Fig. 3 より、 -1.5 V vs. Pt で約 50 分程度通電して白金を被覆した電極では被覆白金が酸素を電解した量および素地が酸素を電解した量も含めた酸素の全電解量の両方とも最高値であり、その全電解量は白金を被覆していない電極 (二酸化スズ被覆シリコン電極) の場合の 2 倍の値であることがわかる。

Fig. 3 Relationship between the time of Pt electrodeposition at 1.5 V vs. Pt and O_2 reduction value in aerated 0.1 M NaOH solution

○ : $0 > \text{Sweep potential (V)} \geq -0.75$
△ : $0 > \text{Sweep potential (V)} \geq -1.0$
Sweep rate: 200 mV/s

以後の実験は -1.5 V vs. Pt で 80 分間通電して白金を被覆した電極を用いて行なった。

空気で飽和した 0.1 M NaOH 溶液中で、まず v を変化して i - E 曲線を測定した (Fig. 4)。 v の増加にともない i_{pcI} と i_{pcII} は増大し、それらの電位 (E_{pcI} , E_{pcII}) は負方向にずれた。Fig. 4 から v に対応する i_{pcI} と i_{pcII} を求めて、 i_{pc} と $v^{1/2}$ の関係を作図すると Fig. 5 が得られる。 i_{pcI} と $v^{1/2}$ および i_{pcII} と $v^{1/2}$

Fig. 4 i - E curves on Pt electrodeposited electrode at various sweep rates (v : mV/s) in aerated 0.1 M NaOH solution, $w=0$

Fig. 5 Relationship between $v^{1/2}$ and i_{pc} on Pt electrodeposited electrode in aerated 0.1 M NaOH solution

Rotating rate : 0

○ : i_{pcI} , △ : i_{pcII}

Table 1 The values of $i_{pc}/v^{1/2}$ and $i_L^{-1}/w^{-1/2}$

Pt coating	$i_{pcI}/v^{1/2}$ ($\mu A/v^{1/2} \cdot s^{-1/2}$)	$i_{pcII}/v^{1/2}$ ($\mu A/v^{1/2} \cdot s^{-1/2}$)	$i_{LI}^{-1}/w^{-1/2}$ ($\times 10^4 A^{-1} \cdot rad^{-1/2} \cdot s^{1/2}$)	$i_{LII}^{-1}/w^{-1/2}$ ($\times 10^4 A^{-1} \cdot rad^{-1/2} \cdot s^{1/2}$)
Electrodeposition	227 (2.1)	300 (2.7)	10.0 (2.0)*	6.1 (1.2)*
Pyro- (Pt) lysis 8 μg	193 (1.5)	286 (2.6)	7.4 (1.5)*	5.5 (1.1)*
0.4	107 (0.97)	93 (0.84)	10.0 (2.0)*	8.3 (1.6)*
0.004	60 (0.54)	100 (0.90)		8.1 (1.5)*
Chemical adsorption			10.0 (2.0)*	6.0 (1.2)*

() : Relative magnitude to SnO_2 -Si electrode

()* : Relative magnitude to Pt electrode

の間には直線関係がみられ、被覆白金上の酸素還元反応および素地電極上の酸素還元反応がともに拡散支配であることがわかる。これらの直線のこう配 $i_{pc}/v^{1/2}$ の値を Table 1 に示した。

また、電極の回転速度 (w) を変化させて、空気で飽和した 0.1 M NaOH 溶液中で i - E 曲線を測定すると Fig. 6 が得られ、2つの限界電流 (i_{LI} , i_{LII}) が観察された。そこで、 w に対する i_{LI} および i_{LII} を Fig. 6 から求めて $i_{LI}^{-1} \cdot w^{-1/2}$ 曲線および $i_{LII}^{-1} \cdot w^{-1/2}$ 曲線を作図すると Fig. 7 に示すようにいずれも直線関係を示し、Levich 式が成立っている。これらの直線のこう配 $i_L^{-1}/w^{-1/2}$ の値も Table 1 に示した。

Fig. 6 i - E curves on Pt electrodeposited electrode in aerated 0.1 M NaOH solution

$v=20$ mV/s, w : rad/s

Fig. 7 Relationship between i_L^{-1} and $w^{-1/2}$ on Pt electrodeposited electrode in aerated 0.1 M NaOH solution

Sweep rate : 200 mV/s

I : i_{LI} ○ : -0.500 V, △ : -0.525 V

× : -0.550 V

II : i_{LII} ○ : -0.925 V, △ : -0.950 V

× : -0.975 V

Table 1 で、 $i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu A \cdot V^{-1/2} \cdot s^{1/2}$) の値は被覆白金上で 227、素地の表面で 300 を示した。これらの値は酸素の 2 電子還元反応を行なう二酸化スズ被覆シリコン電極上での値 (111)¹⁾ のそれぞれ 2.0 倍および 2.7 倍、酸素の 4 電子還元反応を行なう白金電極上での値 (300)²⁾ のそれぞれ 0.76 倍および 1 倍であった。また、 $i_L^{-1}/w^{-1/2}$ ($\times 10^4 A^{-1} \cdot rad^{-1/2} \cdot s^{1/2}$) の値は被覆白金上 ($i_{LI}^{-1}/w^{-1/2}$) で 10.0、素地の表面上 ($i_{LII}^{-1}/w^{-1/2}$) で 6.1 を示した。これらの値は白金電極上での値 (5.1)²⁾ のそれぞれ 2.0 倍および 1.2 倍であった。したがって、被覆

白金上では酸素の4電子還元反応と2電子還元反応の両反応が起っているが2電子還元反応がとりわけ優勢であることおよび素地の表面では酸素の4電子還元反応だけが起っていることを示している。この結果は予想(被覆白金上では白金電極と同じように酸素の4電子還元反応が起こり、白金で被覆されていない素地の表面では酸素の2電子還元反応が起こる)と異なる。これらの事実から、被覆白金と素地との間に相互作用があって、酸素の電解還元反応に影響をおよぼすものと推定される。

空気で飽和した 0.1 M NaOH 溶液中で $v=1\text{ mV/s}$, $w=124\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ の条件下で得た $\log i$ と E の関係を Fig. 8 に示した。 $E > -0.4\text{ V vs. SCE}$ の範囲内でこの配が -0.120 V の直線関係 (Tafel 関係) が成立っているので、電荷移動過程が律速になっているものと思われる。このこう配は白金電極の場合の値と一致しており、白金の被覆により二酸化スズ被覆電極 (Tafel こう配: -0.230 V) より酸素の電解還元反応が容易になったことを示している。そして、白金電極の場合と同じように、 $\text{O}_2 + e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ の電荷移動反応が律速であると考えられる。

Fig. 8 Relationship between $\log i$ and E on Pt electrodeposited electrode in aerated 0.1 M NaOH solution

Sweep rate: 1 mV/s, Rotating rate: 124 rad/s

3.2 熱分解により白金を被覆した電極による酸素の電解還元

PtAA 溶液の1滴に白金が $8\text{ }\mu\text{g}$ 含有されているとき、これを熱分解して白金被覆を行なうと被覆面に長さ約 5 mm の白金のヒゲを生成したが、回転円盤電極を作成する際に折れて落ち、その後の白金被覆面は見た眼には平滑であった。1滴の PtAA 溶液中の白金含有量が 0.4 および $0.004\text{ }\mu\text{g}$ と低い場合は、その熱分解に

Fig. 9 i - E curves on Pt coated ($8\text{ }\mu\text{g}$) electrode at various v (mV/s) in aerated 0.1 M NaOH solution, $w=0$

Fig. 10 i - E curves on Pt coated ($0.4\text{ }\mu\text{g}$) electrode at various v (mV/s) in aerated 0.1 M NaOH solution, $w=0$

Fig. 11 i - E curves on Pt coated ($0.004\text{ }\mu\text{g}$) electrode at various v (mV/s) in aerated 0.1 M NaOH solution, $w=0$

より白金のヒゲは生成しなかった。

熱分解により白金を被覆した電極を用いて、空気で飽和した 0.1 M NaOH 溶液中で v の値を変化して、 i - E 曲線を測定すると Fig. 9 から Fig. 11 が得られた。

いずれの場合も被覆白金による酸素の還元ピーク (i_{pcI}) と素地による酸素の還元ピーク (i_{pcII}) が観察された。白金の被覆量が多い Fig. 9 および Fig. 10 の E_{pcI} は白金被覆量の少ない Fig. 11 の E_{pcI} より正な電位にあり、 E_{pcII} に関しては逆の関係がみられた。Fig. 11 の場合の E_{pcI} と E_{pcII} は、電析により白金を被覆した電極上でのそれらの値 (Fig. 4) に近かった。Fig. 9 から Fig. 11 において、 v の増加とともに i_{pcI} および i_{pcII} の値が増大し、 E_{pcI} および E_{pcII} の値が負方向にずれた。

Fig. 9 から Fig. 11 より v と i_{pcI} および i_{pcII} の関係を求めて $i_{pc} \cdot v^{1/2}$ 曲線を作図すると、いずれの場合も Fig. 5 と同じように直線関係となり、酸素の還元反応は被覆白金の上および素地の上で拡散支配であることがわかった。この直線のこう配 $i_{pc}/v^{1/2}$ の値を Table 1 に示した。

また、 w を変化して i - E 曲線を測定すると、被覆白金量が多い (8, 0.4 μg) 電極の場合は Fig. 6 と同じように 2 つの限界電流 (i_{LI} , i_{LII}) が観察されたが、被覆白金量が少ない (0.004 μg) 場合は Fig. 12 に示したように i_{LI} は不明確となった。得られた i_{LI} および i_{LII} と w の関係から $i_{LI}^{-1} \cdot w^{-1/2}$ 曲線および $i_{LII}^{-1} \cdot w^{-1/2}$ 曲線を作図するといずれも Fig. 7 と同じように直線関係がみられ、Levich 式が成立っていた。これらの直線のこう配 $i_L^{-1}/w^{-1/2}$ の値を Table 1 に示した。

Fig. 12 i - E curves on Pt coated (0.004 μg) electrode with various w (rad/s) in aerated 0.1 M NaOH solution, $v=20$ mV/s

Table 1 で、白金被覆量の多い (8 μg) 電極では、 $i_{pc}/v^{1/2}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$) の値が被覆白金の上で 193、素地の上で 286 で、酸素を 2 電子還元する二酸化スズ被覆シリコン電極の場合 (III) のそれぞれ 1.5 倍 および 2.6 倍であった。また、この電極では $i_L^{-1}/w^{-1/2}$ ($\times 10^4 \text{ A}^{-1} \cdot \text{rad}^{-1/2} \cdot \text{s}^{1/2}$) の値が被覆白金の上で 7.4、素地の上で 5.5 で、酸素を 4 電子還元する白金電極の場合 (5.1)

のそれぞれ 1.5 倍、1.1 倍であった。これらのことから、被覆白金の上では酸素を 4 電子還元する反応と 2 電子還元する反応の両反応が起っており、素地の表面では酸素を 4 電子還元する反応だけが起っているものと考えられる。

白金被覆量の少ない (0.4, 0.004 μg) 電極では、 $i_{pc}/v^{1/2}$ の値が被覆白金の上および素地の上でともに二酸化スズ被覆シリコン電極の場合の 1 倍に近い値であり、また $i_L^{-1}/w^{-1/2}$ の値が被覆白金の上および素地の上でそれぞれ白金電極の場合の 2.0 倍および 1.5~1.6 倍であることから、白金被覆量の少ない電極の被覆白金の上では酸素を 2 電子還元する反応しか起こらないことおよび、素地の上では酸素を 4 電子還元する反応と 2 電子還元する反応の両方が起っているものと考えられる。

熱分解することにより白金を被覆した電極はいずれも $E > -0.4$ V vs. SCE の範囲内で Tafel 関係がみられ、Tafel こう配は -0.120 V で白金電極の場合と一致した。

3.3 化学吸着により白金を被覆した電極による酸素の電解還元

塩化白金酸溶液に 30 分または 1 時間浸せきして作製した電極を用いて酸素還元 の i - E 曲線を測定したが、被覆白金による影響がみられなかった。4 時間または 5 日間浸せきして作製した電極を用いると Fig. 13 の i - E 曲線が得られ、酸素還元電流に 2 つのピーク (i_{pcI} , i_{pcII}) が観察された。浸せき期間の長い (5 日) 電極を用いた Fig. 13 (b) では i_{pcI} が i_{pcII} よりも大きくなり白金の被覆が相当進んでいることがわかる。この電極を用いて、 w を変化して i - E 曲線を測定すると Fig. 6 と同じように 2 つの限界電流 (i_{LI} , i_{LII}) が観察され、この i_L の値と w の関係から $i_{LI}^{-1} \cdot w^{-1/2}$ 曲線および $i_{LII}^{-1} \cdot w^{-1/2}$ 曲線を作図すると Fig. 7 と同じように直線関係がみられ Levich 式が成立っていた。この直線のこう配の値 (Table 1) から、被覆白金上では酸素が 2 電子還元反応し、素地の上では酸素が 4 電子還元反応していると考えられる。

以上の結果を整理すると、白金電極および二酸化スズ被覆シリコン電極はそれぞれ酸素を 4 電子および 2 電子還元する性質があったが、二酸化スズ被覆シリコン電極に少量の白金を被覆すると、白金電極および二酸化スズ被覆シリコン電極でみられなかった酸素の還元反応を行なうことがわかった。すなわち、Fig. 14-1 に示したごとく、二酸化スズの表面にごく少量の白金を被覆すると、その白金と素地との間に相互作用が生じて、その白金は白金電極が酸素を還元する電位よりも負な電位で酸素を還元し、しかも 2 電子還元反応しかできない。一方、被覆白金と相互作用が生じた二酸化スズは二酸化スズ被覆シリコン電極が酸素を還元する電位よりも正の電

(a)

(b)

Fig. 13 i - E curves on the electrode coated Pt by chemical deposition at various v (mV/s) in aerated 0.1 M NaOH solution, $w=0$

(a): The electrode coated Pt by chemical deposition for 4 h

(b): The electrode coated Pt by chemical deposition for 5 days

Fig. 14-1 Schematic model of Pt-coated SnO_2 -Si electrode and valency for oxygen reduction

Fig. 14-2 Relationship between E_{pc} and valency for oxygen reduction

位で酸素を還元し、しかも 4 電子還元反応をする。

二酸化スズ被覆シリコン電極に白金を被覆した場合を大別すると Fig. 14-2 の略図のように、多層白金の部分、白金と素地が相互作用している部分、および白金のまったく二酸化スズの部分にわけられる。多層白金の表面では白金電極の場合と同じように酸素の 4 電子還元反応が起こり、白金と素地が相互作用している部分では白金上で酸素の 2 電子還元反応が起こり二酸化スズの上で酸素の 4 電子還元反応が起こる。そして、白金の被覆がなく白金との相互作用のない二酸化スズの表面では二酸化スズ被覆シリコン電極の場合と同じように酸素の 2 電子還元反応が起こる。

化学吸着（5 日間浸せき）で白金を被覆した電極では、被覆白金の上で酸素が 2 電子還元され、素地の上で酸素が 4 電子還元されたので、この電極上の白金は多層でなく、均一な状態で被覆されているのであろう。電析

(1)

(2)

Fig. 15 SEM observations of Pt-coated SnO_2 -Si electrode surface

(1): Electrodeposition, (2): Pyrolysis

あるいは熱分解により比較的多量の白金が被覆された電極では、被覆白金の上で酸素の2電子と4電子の両還元反応が起こり、素地の上で酸素の4電子還元反応が起っている、この電極上に多層白金も存在していると推定される。また、熱分解により少量の白金が被覆した電極では、白金が被覆していない部分があることが推定され、この部分で酸素の2電子還元反応が起っているのであろう。

3.4 被覆白金の表面観察

電析および熱分解により比較的多量に白金が被覆した表面を観察した結果を Fig. 15 に示した。

これらの表面には白金のブロック(多層白金)が観察される。そのブロックの形状は調整法により大きく異な

り、電析の場合は粒状でブドウの房のようにみえるが、熱分解の場合は板状で花びらのようにみえる。

熱分解により白金が被覆した電極の表面は、白金の被覆量が少なくなると平滑になるとともに、白金の被覆していないと思われる黒色部分が増した。

これらの白金被覆状態は3.3で推定した状態に大略一致していた。

本研究の一部は昭和56年度科学研究費補助金(一般研究C)で行なった。

文 献

- 1) 武井たつ子, H.A. Laitinen, 電気化学 **50**, 162 (1982).
 - 2) 武井たつ子, H.A. Laitinen, 電気化学 **50**, 252 (1982).
- (Received Sep. 10, 1981; Accepted Dec. 22, 1981)

基礎電気化学についての文献紹介(11)

1981年7~12月のAnalytical Chemistry誌から電気化学的手法についての報文を紹介する:(1981年1~6月は本誌12月号で紹介した)

(11-1) "Theory of Differential Normal Pulse Voltammetry in the Alternating Pulse Mode for Totally Irreversible Electrode Reactions", T.R. Brumleve and J. Osteryoung, *Anal. Chem.*, **53**, 988 (1981).

(11-2) "Automated Determination of Ammonia with a Potentiometric Gas Sensor and Flowing Internal Electrolyte", Y.M. Fraticelli and M.E. Meyerhoff, *ibid.*, 992.

(11-3) "Absorption Spectroelectrochemistry with Microelectrodes", R.S. Robinson and R.L. McCreery, *ibid.*, 997.

(11-4) "Determination of Rate Constant of Quasi-Reversible Electrode Reaction by Mechanical Square Wave Polarography", F. Qiang-sheng and L. Sin-rhu, *ibid.*, 1006.

(11-5) "Explicit Finite Difference Method in Simulating Electrode Processes", R. Seeber, *ibid.*, 1011.

(11-6) "Differential Pulse Polarography at the Static Mercury Drop Electrode", J.E. Anderson, A.M. Bond and R.D. Jones, *ibid.*, 1016.

(11-7) "Ion-Selective Electrodes for Determination of Thermodynamic pK Values of Weak Bases", K. Tanaka and R.G. Bates, *ibid.*, 1021.

(11-8) "Preliminary Screening of Mutagens with a Microbial Sensor", I. Karube, T. Matsunaga, T.

Nakahara and S. Suzuki, *ibid.*, 1024.

(11-9) "Measurement of Surface Excess at a Dropping Mercury Electrode by Normal Pulse Polarography with Coulometry", W.T. Bresnahan and P.J. Elving, *ibid.*, 1118.

(11-10) "Silver/Silver Chloride Electrodes Coated with Cellulose Acetate for the Elimination of Bromide and Uric Acid Interferences", J.R. Sandifer, *ibid.*, 1164.

(11-11) "Comparison of X-ray Photoelectron Spectroscopy and Cyclic Voltammetry for the Determination of Polymeric Film Thickness of Ruthenium Vinylbipyridine and Vinylferrocene Deposited on Electrodes", M. Umana, P. Denisevich, R.D. Rolison, S. Nakamura and R.W. Murray, *ibid.*, 1170.

(11-12) "Membrane Polarographic Detectors for Determination of Hydrogen and Oxygen Produced by the Photodissociation of Water", A. Mills, A. Harriman and G. Porter, *ibid.*, 1254.

(11-13) "Spurious Peaks in Rapid-Scan Square-Wave Polarography", A.L. Feder and C. Yarnitzky, J.J. O'Dea and J. Osteryoung, *ibid.*, 1383.

(11-14) "Electrochemical Treatment of Pyrolytic Carbon Fiber Electrodes", F.G. Gonon, C.M. Fombarlet, M.J. Buda and J.F. Pujol, *ibid.*, 1386.

(11-15) "Derivative Linear Sweep and Derivative Cyclic Voltabsorptometry", E.E. Bancroft, J.S. Sidwell and H.N. Blount, *ibid.*, 1390.

(11-16) "Digital Alternating Current Polarography with Microprocessor-Based Instrumentation", J.E. Anderson and A.M. Bond, *ibid.*, 1394.