チャンネルフロー電極における複数検出極の捕捉率

佐伯 雅之*, 西方 篤, 水流 徹

Collection Efficiencies of Channel Flow Multi-electrode System

Masayuki SAEKI*, Atsushi NISHIKATA and Tooru TSURU

Received March 4, 1996; Accepted May 1, 1996

Collection efficiencies N of channel flow multi-electrode (CFME) have been studied in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ redox system under steady state condition. Two different types of CFME consisting of a working electrode and three collector electrodes were employed. One was a serial type, wherein the collector electrodes were placed in series in the direction of the solution stream, and the other was a parallel type, wherein the collector electrodes were placed in parallel to the direction of the solution stream. For the serial type electrode, the N value was decreased due to a shielding effect imposed by the other collector electrodes located at the upper stream. The results confirmed that the collection efficiencies for both types are independent of solution velocity and only depend upon the dimension of the electrodes.

1 緒言

チャンネルフロー二重電極^{1,2)} (Channel Flow Double Electrode; CFDE) は、チャンネル内に溶液を層流状態で流すことで溶液内の物質移動を制御することができ、作用極の下流に設置した検出極により作用極で生成したイオンの定性・定量分析が可能となる電気化学測定法である。CFDE の拡散限界電流³⁾ および作用極で生成したイオンを下流の検出極で検出する割合である捕捉率⁴⁾ は理論的に解析されており、実験的にも確認⁵⁾ されている。

CFDE はこれまでに $\text{Fe}^{6-8)}$, $\text{Cu}^{9-12)}$, Fe-Cr 合金¹³⁾ のアノード溶解機構の研究に応用され、その有効性が示されている。金属・合金のアノード溶解には溶液中の物質移動が関与する場合があります、溶液中の物質移動を制御することが重要となる。

本報は、CFDE の発展型として、検出極の複数化を試みたものである。チャンネルフロー電極の測定システムは自作が可能であり、複数検出極の作製もそれほど困難ではない。CFDE は検出極が一極であるため種類の溶出イオンしか検出することができないが、検出極を複数にすることにより溶出イオンが多種類の場合でも同時に検出することができ、詳細な検討が行える。このような複数電極による溶出イオン検出は、CFDE と同様の測定法である回転リング-ディスク電極 (RRDE) において、リング電極を二つに分割した回転スプリットリングディスク電極 (RSRDE)¹⁴⁻¹⁷⁾、ディスク電極の外側にリング電極を同心円状に二つ設置した Rotating Two Ring Disk Electrode¹⁸⁾ がある。

東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)
Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology (2-12-1
O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152 Japan)

Key Words : Channel Flow Electrode, Multi-Collector Electrode, Collection Efficiency

チャンネルフロー複数電極 (Channel Flow Multi-Electrode; CFME) の特徴としては、同時に多種類のイオンを検出できることから、純金属から異なる価数のイオンが同時に溶出する場合や合金から多種類のイオンが同時に溶出する場合に溶出イオンを分離して検出することができる。また、検出極を溶液の流れの上流から下流に連続的に設置することで、作用極から溶解したイオンが溶液中で化学反応し、他の物質になる場合でも速度論的解析が可能である。本報では二つの異なるタイプの CFME を作製し、それぞれの捕捉率を測定し、その計算方法について考察した。

2 チャンネルフロー電極の捕捉率

2.1 チャンネルフロー二重電極の捕捉率

チャンネルフロー二重電極の模式図を Fig.1 に示す。b はチャンネルの深さの 1/2、 d_w は作用極の長さ、 d_c は検出極の長さ、 d_g は電極間ギャップ、w は作用極および検出極の幅を表す。作用極でアノード反応により n_w 価の金属イオン $M(n_w)$ が溶出し、その下流に設置した検出極で $M(n_w)$ を $(n_w + n_c)$ 価の金属イオン $M(n_w + n_c)$ にさらに酸化させて検出する場合を考える。

Fig.1 Scheme of channel flow double electrode.

定常状態での作用極電流を i_w 、検出極電流を i_c とすると次式が成り立つ。

$$i_w = (n_w/n_c) i_c / N \quad (1)$$

N は捕捉率 (collection efficiency) と呼ばれ、作用極で生成するイオンのフラックスに対する検出極で反応するイオンのフラックスの割合である。

定常状態での理論的捕捉率 N_{cl} は松田ら⁹⁾ により、

$$N_{cl} = 1 + \lambda^{2/3} [1 - F(0)] - (1 + \lambda)^{2/3} [1 - F\{(\theta/\lambda)(1 + \theta + \lambda)\}] - F(\theta/\lambda) \quad (2)$$

$$\theta = (x_2 - x_1) / x_1, \quad \lambda = (x_3 - x_2) / x_1$$

$$F(0) = (3^{1/2}/4\pi) \ln\{(1 + \theta^{1/3})^3 / (1 + \theta)\} + (3/2\pi) \arctan\{(2\theta^{1/3} - 1)/3^{1/2}\} + 1/4$$

と導かれている。 N_{cl} は一次元で解析されており、溶液の流れ方向におけるそれぞれの電極の長さおよび電極間ギャップ (x_1, x_2, x_3) だけの関数であり、溶液の平均流速、生成種の拡散係数、チャンネルの形状などに依存しない。

2.2 チャンネルフロー複数電極の捕捉率

チャンネルフロー電極において、検出極を複数にする場合、検出極の配置として2通り考えられ、その模式図を Fig.2 に示す。Electrode 1 は作用極であり、Electrode 2, 3, 4 は検出極である。(a) は検出極を溶液の流れの方向 (作用極に対して平行) に連続的に並べる配置 (以下シリアル電極と呼ぶ) であり、(b) は検出極を溶液の流れの方向に平行 (作用極に対して垂直) に並べる配置 (以下パラレル電極と呼ぶ) である。

Fig.2 Scheme of channel flow multi electrode. Electrode 1 and electrode 2, 3, 4 represent the working electrode and the collector electrodes, respectively.

2.2.1 シリアル電極の捕捉率 最も上流の検出極における捕捉率は、(2) 式により計算することができる。しかし、それより下流の検出極では上流の検出極の影響を考えなければならない。すべての検出極電位を同電位に

した場合には、作用極で生成したイオンが上流の検出極で反応するため、下流の検出極まで到達するイオンは、上流の検出極の影響がない場合に比べ減少する。この現象は回転リングディスク電極 (RRDE) におけるシールド効果¹⁰⁾ と同様の現象である。

RRDE においてディスク電極とリング電極で同じ反応を起こさせた場合、リング電極の限界電流は単独の場合よりディスク電流と捕捉率の積だけ減少することがわかっている。これはシールド効果と呼ばれ、そのときのリング電流 $i_{r,sh}$ は次式で表すことができる。

$$i_{r,sh} = i_{r,L} - N i_D \quad (3)$$

$i_{r,L}$ はリング電極単独場合の限界電流、 i_D はディスク電流を表す。RRDE においてディスク電極とリング電極の限界電流は異なるが、チャンネルフロー電極においては、作用極、検出極の形状が等しければ限界電流が等しいため、2 番目より下流の検出極ではシールド効果により捕捉率の割合だけ検出電流が減少することになる。

ここで、作用極、検出極での反応を以下のように仮定する。

(1) 作用極での反応はアノード反応とし、検出極での反応はカソード反応とする。

(2) 作用極反応および検出極反応は、1 電子反応とする。

作用極に流れる電流を i_1 とすると最も上流の検出極 (Electrode 2) に流れる電流 i_2 は (1) 式より

$$i_2 = -N_{1,2} i_1 \quad (4)$$

となる。 $N_{1,2}$ は Electrode 1 に対する Electrode 2 の捕捉率を表す。また、マイナス符号がついているのは i_1 がアノード電流であるのに対して i_2 はカソード電流であるためである。

Electrode 3 の捕捉率について考える。Electrode 2 での反応がない (Electrode 1 と Electrode 3 の間をすべて一様なギャップとする) としたときの Electrode 3 の電流 i_3 は (1) 式より、

$$i_3 = -N_{1,3} i_1 \quad (5)$$

となる。ここでシールド効果を考慮した Electrode 3 の電流を $i_{3,sh}$ とすると、 i_2 と Electrode 2 に対する Electrode 3 の捕捉率との積だけ i_3 から減少するので、

$$i_{3,sh} = i_3 - N_{2,3} i_2 \quad (6)$$

となる。さらに (6) 式に (4), (5) 式を代入すると

$$i_{3,sh} = -(N_{1,3} - N_{1,2} N_{2,3}) i_1 \quad (7)$$

となる。

次に Electrode 4 の捕捉率について考える。この場合、Electrode 4 に流れる電流は、それより上流にある検出極 Electrode 2, 3 の影響を考えなければならない。まず、上流側の Electrode 2 と 3 で反応が起こらないとしたときに Electrode 4 に流れる電流を i_4 とすると (1) 式から

$$i_4 = -N_{1,4} i_1 \quad (8)$$

となる。次に Electrode 2 によるシールド効果のみを考慮したときの電流を $i_{4,sh}$ とすると (6) 式と同様に考えられる

ので、

$$i_{4,sh} = i_4 - N_{2,4} i_2 \quad (9)$$

となる。さらにこの電流に対する Electrode 3 によるシールド効果を考慮したときの電流、即ち全体のシールド効果を考慮した電流を $i_{4,sh}$ とすると

$$i_{4,sh} = i_{4,sh} - N_{3,4} i_{3,sh} = i_4 - N_{2,4} i_2 - N_{3,4} i_{3,sh} \quad (10)$$

となり、(7),(9) 式を (10) 式に代入して整理すると

$$i_{4,sh} = -(N_{1,4} - N_{1,2} N_{2,4} - N_{1,3} N_{3,4} + N_{1,2} N_{2,3} N_{3,4}) i_1 \quad (11)$$

となる。

m 番目の電極に対するシールド効果の一般的な表現は次のように表すことができる。m 番目の電極 ($m > 2$) が、他の電極の干渉を受けない場合の Electrode 1 と m の間の捕捉率と電流をそれぞれ $N_{1,m}$ と i_m ($i_m = -N_{1,m} i_1$) とおき、 i_2 を $i_{2,sh}$ と表すことにすれば、シールド効果を考慮した m 番目の電極の電流 $i_{m,sh}$ は次式で表される。

$$i_{m,sh} = i_m - \sum_{n=2}^{m-1} N_{n,m} i_{n,sh} \quad (12)$$

ここで、 i_m と $i_{m,sh}$ は各捕捉率と i_1 で表されるので、当然 $i_{m,sh}$ は i_1 の関数となる。

2.2.2 パラレル電極の捕捉率 (2) 式の CFDE の理論的捕捉率は作用極と検出極の幅が等しいため、溶液の流れ方向の一次元で解析されている。

パラレル電極における理論的捕捉率は、作用極の幅 w_w と検出極の幅 w_e が異なることを考慮して捕捉率を求めればよい。

作用極長さ d_w 、検出極長さ d_e および電極間ギャップ d_g から (2) 式を用いて、溶液の流れ方向における 1 次元で求めた捕捉率が N_{cal} であるとする、電極幅が異なることを考慮した捕捉率 $N_{p,cal}$ は、 $w_e \leq w_w$ の電極系について次式で表すことができる。

$$N_{p,cal} = N_{cal} \cdot (w_e/w_w) \quad (13)$$

3 実験方法

3.1 電極およびセル

Fig. 2 に示したシリアル電極およびパラレル電極を作製した。作用極および検出極はすべて Au 板 ($4 \times 1 \text{ mm}^2$) 電極間の絶縁部 (ギャップ) の長さ約 0.2 mm である。Au 板の間に絶縁性マイラーシートを挟みギャップとし常温硬化型樹脂に埋め込み、アクリル板に設置した。両電極とも作用極 (Electrode 1) と 3 つの検出極 (Electrode 2, 3, 4) から構成されている。シリアル電極及びパラレル電極において、(2) 式を用いて計算した理論的捕捉率をそれぞれ Table 1 および 2 に示す。添字の s, p はそれぞれシリアル電極、パラレル電極を表す。シリアル電極で捕捉率を求める場合、作用極と検出極の間に他の検出極が存在する場合は、その検出極長さも電極間距離に含め一様なギャップとして計算した。理論的捕捉率を計算する際には、それぞれの電極の形状および電極間距離を光学顕微鏡により測り、その値を用いた。

Table 1 Collection efficiencies calculated by the dimension of the serial type CFME.

Working Electrode	Collector Electrode		
	Electrode2	Electrode3	Electrode4
Electrode1	$N_{1,2} : 0.350$	$N_{1,3} : 0.236$	$N_{1,4} : 0.171$
Electrode2		$N_{2,3} : 0.369$	$N_{2,4} : 0.218$
Electrode3			$N_{3,4} : 0.344$

Table 2 Collection efficiencies calculated by the dimension of the parallel type.

Working Electrode	Collector Electrode		
	Electrode2	Electrode3	Electrode4
Electrode1	0.574	0.581	0.588

対極は Pt 板を用いチャンネルの溶液出口に設置し、参照極は飽和 KCl/AgCl/Ag 電極 (SSE) を用い、キャピラリー先端が作用極の真上になるように設置した。以下電位はすべて SSE 基準で示す。対極および参照極は、作用極およびすべての検出極で共有した。

幅 10 mm、深さ 0.5 mm のチャンネル、溶液の出入口、参照極の穴をもつアクリル板と作用極および検出極を設置したアクリル板の間に液漏れ防止のためシリコンゴムシートを挟み、万力で両アクリル板を強く押さえつけ、セルとした⁷⁾。チャンネル内でポアズイユの流れが十分に成長した位置に作用極および検出極を設置する必要があり、本実験では青木²⁰⁾らが流体力学的に解析した条件にしたがって、セルを作製した。

3.2 溶液

分極、捕捉率測定には $0.01 \text{ kmol/m}^3 \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、拡散限界電流測定には $0.01 \text{ kmol/m}^3 \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を含む $0.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ をそれぞれ用いた。両溶液とも NaOH により pH11 に調整し、高純度窒素ガスにより 48 時間以上脱気し測定に用いた。試薬はすべて特級試薬を用い、2 回蒸留水で所定の濃度に調整した。

水路装置⁷⁾はチャンネルフロー電極セル、溶液リザーバー、ギアポンプおよびフロー・メーターから構成されており、ギアポンプにより 2~50 cm/s の範囲に溶液の平均流速を調整し実験を行った。

3.3 測定方法

マルチチャンネルポテンシオ/ガルバノスタット (PS-08: 東方技研製)、ファンクションジェネレーター (HB-104: 北斗電工製) を用いて測定を行った。このポテンシオ/ガルバノスタットは各チャンネル独立に電位および電流を制御することができ、また対極および参照極を共有することができる。

分極および捕捉率測定における作用極、検出極の反応はそれぞれ (14), (15) 式である。

作用極で生成する Fe(CN)_6^{3-} の検出極における拡散限界電流領域である -0.3V に各検出極の電位を保持した。作用極の分極測定は浸漬電位から電位走査速度 2mV/s で行った。任意のアノード電流を作用極に流し、そのとき流れる検出極電流を測定し、その割合から捕捉率を決定した。実験結果の電流値はすべて測定値であり、残余電流の影響は考慮していない。

4 結果および考察

4.1 シリアル電極

チャンネル内の溶液が層流状態であることを確認するために、シリアル電極を用いて $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 溶液中で、各電極単独での拡散限界電流を測定した結果を Fig.3 に示す。

Fig.3 Plots of limiting current vs. cubic root of electrolyte velocity in 0.25kmol/m^3 Na_2SO_4 solution containing 0.01kmol/m^3 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$.

Fig.4 Potential - current curves of the working electrode(Electrode 1) and the collector electrode(Electrode 2, 3, 4) currents at -0.3V during anodic potentiodynamic polarization of the working electrode in 0.25kmol/m^3 Na_2SO_4 solution containing 0.01kmol/m^3 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$. $V_m = 10\text{cm/s}$. The solid and broken lines represent simultaneous and independent collection at collector electrodes, respectively.

それぞれの流速における限界電流は電極によらず等しい。また、チャンネル内の溶液が層流状態の場合、チャンネルフロー電極における拡散限界電流 i_L と流速の関係は Levich³⁾ により次式で表されている。

$$i_L = 1.165nF C^b w (V_m D^2 x_1^2 / b)^{1/3} \quad (16)$$

ここで、 n は電極反応電子数、 C^b は反応種のバルク濃度、 D はその拡散係数、 V_m は溶液の平均流速、 F はファラデー定数である。

実験結果は、各電極ともに i_L が V_m の $1/3$ 乗に比例しており、本実験の条件におけるチャンネル内の溶液は層流状態であることが確認された。

シリアル電極を用い、 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ 溶液中で作用極をアノード分極し、各検出極の電位を -0.3V の定電位に保持して測定した結果を Fig.4 に示す。平均流速は 10cm/s である。図中の実線は、3つの検出極を同時に用いた場合であり、点線はそれぞれの検出極を単独で用いた場合の検出極電流を示している。作用極電流は作用極の電位が約 0.2V から増加し、約 0.4V より貴な電位で一定の電流値を示す。それに伴い検出極電流も作用極の電位が約 0.2V から増加し、約 0.4V より貴な電位で限界電流を示す。3つの検出極を同時に用いた場合、Electrode 3の検出電流は、上流の検出極である Electrode 2の影響を受け、単独の場合より検出電流が減少している。同様に、Electrode 4の検出電流はElectrode 2, 3の影響で単独の場合よりも減少している。それぞれの検出極における捕捉率を同時に測定した結果を Fig.5 に示す。

$$i_{3,sh} = -0.110 i_1 \quad (17)$$

となり、シールド効果を考慮した Electrode 3の捕捉率は 0.110 と計算され、Fig.5 から求めた捕捉率 0.120 とよい

Fig.5 Plots of currents on the working electrode(Electrode 1) vs. the collector electrodes(Electrode 2, 3, 4) in 0.25kmol/m^3 Na_2SO_4 solution containing 0.01kmol/m^3 $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ at various electrolyte velocity.

一致を示す。また、検出極の組み合わせを Electrode 2, 4 または Electrode 3, 4 にした場合の実験結果から求めた捕捉率を Table 3 に示すが、これらの場合でもシールド効果を考慮した理論的捕捉率と実験値とはよい一致を示し、チャンネルフロー電極においても RRDE と同様のシールド効果があり、この効果を考慮することにより捕捉率を計算できることが示された。

同様に、(11) 式に Table 1 の理論的捕捉率を代入し、最も下流の検出極の捕捉率を計算すると

$$i_{a,sh} = -0.057 i_l \quad (18)$$

となり実験値 0.061 とよい一致を示し、検出極が 3 極の場合にも 2 極の場合と同様に考えられることがわかった。また、流速の影響がないことが確認できた。

このタイプの電極は、単に多種類のイオンを検出できるだけでなく、作用極での電極反応に後続して溶液中で化学反応が起こる場合でも、各検出極の理論的捕捉率から計算される電流値と測定される電流値との差から速度論的解析を行うことができる。

また、作用極から溶解したイオンを上流の検出極で反応させ、その生成したイオンをさらに下流の検出極で反応させ検出することで上流の検出極の反応を確認することができる。

Table 3 Experimental collection efficiencies N and calculated $N_{s,cal}$ of the serial type CFME.

Type of Electrode System	Collector Electrode	$N_{s,cal}$	N
Double Electrode	Electrode2	0.350	0.345
	Electrode3	0.236	0.242
	Electrode4	0.171	0.171
Triple Electrode	Electrode2	0.350	0.346
	Electrode3	0.110	0.120
	Electrode2	0.350	0.347
	Electrode4	0.096	0.099
	Electrode3	0.236	0.242
	Electrode4	0.090	0.094
Quadruple Electrode	Electrode2	0.350	0.345
	Electrode3	0.110	0.120
	Electrode4	0.057	0.061

4.2 パラレル電極

パラレル電極を用いて、シリアル電極の場合と同様に作用極をアノード分極した時の作用極電流及び検出極電流を Fig.6 に示す。平均流速は 10cm/s である。0.2V 付近から作用極電流は増加し、約 0.4V より貴な電位では拡散限界電流を示し、電流値は電位によらずほぼ一定となる。それに伴い、作用極の電位が約 0.2V から検出極電流も増加し、0.4V より貴な電位では一定となり、各検出極電流はほぼ等しい値となった。

それぞれの検出極における捕捉率を同時に測定した結果を Fig.7 に示す。パラレル電極の電極幅の比 w_w/w_c 、理論的捕捉率 N_{cal} 、 $N_{p,cal}$ および Fig.7 から求めた捕捉率 N を Table 4 に示す。 $N_{p,cal}$ と実測値の N はほぼ等しく、電極幅を考慮した捕捉率を用いることにより、パラレル電極の捕捉率を計算できることが示された。

このタイプの電極によるイオンの検出は、作用極で均一に反応が起こることが前提であり、純金属から異なる価数のイオンが同時に溶出する場合、あるいは合金溶解における各合金成分イオンの検出などに有効である。

Fig.6 Potential - current curves of the working electrode (Electrode 1) and the collector electrode (Electrodes 2, 3, 4) currents at -0.3V during anodic potentiodynamic (2mV/s) polarization of the working electrode in 0.25kmol/m³ Na₂SO₄ solution containing 0.01kmol/m³ K₄Fe(CN)₆. $V_m = 10\text{cm/s}$.

Fig.7 Plots of currents on the working electrode (Electrode 1) and the collector electrodes (Electrodes 2, 3, 4) in 0.25kmol/m³ Na₂SO₄ solution containing 0.01kmol/m³ K₄Fe(CN)₆.

Table 4 Experimental collection efficiencies N and calculated $N_{p,cal}$ of the parallel type CFME.

Collector Electrode	w_c/w_w	N_{cal}	$N_{p,cal}$	N
Electrode2	1.08/4.00	0.574	0.155	0.144
Electrode3	1.06/4.00	0.581	0.154	0.140
Electrode4	1.09/4.00	0.588	0.160	0.146

5 結論

シリアル電極とパラレル電極の二つの異なるタイプのチャンネルフロー複数電極を作製し、 $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ レドックス反応を用いて各検出極の捕捉率を測定した。シリアル電極における捕捉率は、上流にある検出極によるシールド効果を受け、上流の検出極に対する捕捉率の割合だけ減少する。パラレル電極では、作用極幅と検出極幅の比を考慮することにより各検出極の捕捉率を求めることができる。また、両電極の捕捉率は流速に依存しないことが確認できた。これらの電極は、作用極から溶出する異なるイオンを同時に検出できることから、純金属・合金のアノード溶解の研究等に有効であり、応用が期待できる。

文 献

- 1) H.Gerischer, I.Mattes and R.Braun, *J. Electroanal. Chem.*, **10**, 553(1965).
- 2) 水流 徹, 電気化学, **61**, 197(1993).
- 3) V.G.Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. p112(1962).
- 4) H.Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **16**, 153(1968).
- 5) K.Aoki and H.Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, **94**, 157(1978).
- 6) 水流 徹, 西村俊弥, 青木幸一, 春山志郎, 電気化学, **50**, 712(1982).
- 7) T.Tsuru, T. Nishimura and S. Haruyama, *Mat. Sci. Forum*, **8**, 429(1986).
- 8) 板垣昌幸, 水流 徹, 日本金属学会誌, **57**, 1412(1993).
- 9) 西方 篤, 板垣昌幸, 水流 徹, 春山志郎, 藤井栄一郎, 防食技術, **39**, 10(1990).
- 10) 西方 篤, 板垣昌幸, 水流 徹, 春山志郎, 藤井栄一郎, 防食技術, **39**, 17(1990).
- 11) A.Nishikata, M. Itagaki, T. Tsuru and S. Haruyama, *Corrosion Sci.*, **31**, 287(1990).
- 12) 板垣昌幸, 西方 篤, 水流 徹, 電気化学, **60**, 32(1992).
- 13) T.Tsuru, *Mater. Sci. Eng.*, **A146**, 1(1991).
- 14) B.Miller, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1675(1969).
- 15) 奥山 優, 電気化学, **49**, 149(1981).
- 16) 奥山 優, 電気化学, **50**, 320(1982).
- 17) 奥山 優, 糸井泰彦, 神戸 哲, 電気化学, **57**, 1081(1989).
- 18) S.Haupt and H.-H. Strehlow, *J. Electroanal. Chem.*, **216**, 229(1987).
- 19) S.Bruckenstein and P.R.Gifford, *Anal.Chem.*, **51**, 250(1979).
- 20) 青木幸一, 東京工業大学学位論文(1978).