講演要旨集

電気化学協会

1983年・電気化学合同秋季大会

筑波研究学園都市

1983年・電気化学合同秋季大会

講演要旨集

昭和58年11月29日(火)，30日(水)

筑波大学第3学群（茨城県新治郡桜村天王台）

表面・界面の電気化学……〈A〉
計測の電気化学……〈A〉
エレクトロニクスと電気化学の接点……〈B〉
プラズマ化学……〈B〉
機能材料の化学……〈B〉
電気化学反応……〈C〉
エレクトロオーガニックケミストリー……〈C〉
ライフサイエンスと電気化学の接点……〈D〉
光電気化学……〈D・E〉
エネルギー貯蔵・変換の化学……〈F〉
招待講演「関連領域に学ぶ」……〈G〉

主催　電気化学協会

共催
電気化学協会光電気化学研究懇談会
電気化学協会低温プラズマ化学懇談会
電気化学協会エレクトロオーガニックケミストリー研究懇談会

1983年・電気化学合同秋季大会実行委員会

委員長　竹盛欣男（化技研）

副委員長　相澤益男（筑波大）

委員　青柿良一（職訓大）
上田寿（化技研）
太田健一郎（横浜国大）
小澤丈夫（電総研）
熊代幸伸（電総研）
鋤柄光則（東　大）
高橋勝緒（理　研）
土器屋正之（化技研）
徳丸克己（筑波大）
野中勉（東工大）
平澤泠（東　大）
藤嶋昭（東　大）
松本修（青山学院大）
水谷文雄（繊高研）
山田約瑟（化技研）
碇山義人（筑波大）
内島俊雄（筑波大）
岡田雅年（金材研）
小山昇（東農工大）
庄野達哉（京　大）
鈴木邁（千葉大）
手塚還（埼玉工大）
徳田耕一（東工大）
野崎健（電総研）
馬場利一（公害資源研）
福富勝夫（金材研）
本多健一（東　大）
美浦隆（慶　大）
村山勝男（公害資源研）

'83年 電気化学合同秋季大会プログラム

1983年11月29日(火), 30日(水)　筑波大学3学群(茨城県新治郡桜村天王台1-1-1)

	第1日・11月29日(火)	第2日・11月30日(水)
A会場	表面・界面の電気化学 A101～A125 (9:00～18:00)	計測の電気化学 A201～A210 (9:00～12:20)
B会場	エレクトロニクスと電気化学の接点 BS-1, B101～B110 (9:00～12:20) プラズマ化学 BS-2, B113～B125 (13:00～18:00)	機能材料の化学　B201～B224 (9:00～17:40)
C会場	電気化学反応 C101～C124 (9:00～17:40)	エレクトロオーガニックケミストリー CS-1, C203～C219 (9:00～16:00)
D会場	ライフサイエンスと電気化学の接点 D101～D123 (9:00～17:20)	ライフサイエンスと電気化学の接点 D203～D209 (9:00～12:00) 光電気化学　D211～D220 (13:00～16:20)
E会場	光電気化学 ES-1, E101～E124 (9:00～17:40)	光電気化学　E201～E224 (9:00～17:40)
F会場	エネルギー貯蔵・変換の化学 F101～F124 (9:00～17:40)	エネルギー貯蔵・変換の化学 F201～F224 (9:00～17:40)
G会場	招待講演「関連領域に学ぶ」　(13:00～17:00)	
H会場	展　示　会	展　示　会
I会場	懇　親　会 (大学会館レストラン) (18:20～20:00)	

一般講演(A～F):20分, 依頼講演(S):40分, 招待講演(L):60分

表面・界面の電気化学

第1日・11月29日(火)

【A　会　場】

(9:00～10:00)　座長　古　屋　長　一

A101. 水溶液および非水溶液からのチタンの電析 (広島大工) °木谷　晧, 加藤克昭, 佐々木和夫

A102. 核生成における不安定性(1)理論的検討 (AHSジャパン, 職訓大) °牧野　徹, 青柿良一

A103. 核生成における不安定性(2)実験的検討 (AHSジャパン, 職訓大) °牧野　徹, 青柿良一

(10:00～11:00)　座長　木　谷　　晧

A104. ニッケルと電導性粒子の初期共析過程 (阪府大工) °古川直治, 林　忠夫

A105. 異常共析に関する研究－ニッケル－チタン合金の電着 (東理大理工) 小浦延幸, °加藤雅敏

A106. 白金単結晶の方位による水素, 酸素波の波形変化 (山梨大工) °古屋長一, 本尾　哲

(11:00～12:00)　座長　佐々木　　健

A107. 電極表面吸着種のSERSによる検討 －銀上でのニトロベンゼンのサイクリックボルタンメトリーに関連して－ (化技研) °新藤　斎, 平石次郎, 西原千鶴子

A108. 水素透過法によるヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応機構の解析 (その3) 合金電極触媒活性について (同志社大工) °山下正通, 福永孝夫, 竹村英昭

A109. ミセル溶液中におけるジュロキノンとそのアニオンラジカル間の電子交換反応速度 (東工大工) °前村好士, 菅　耕作, 青柳　茂

A110. グラッシーカーボン電極上での電子移動速度に及ぼす表面状態の影響 (広島大工) °Rafael E. Vasquez, 木谷　晧, 佐々木和夫

(13:00～14:00)　座長　古　川　直　治

A111. 希薄硫酸銅溶液の電解速度に対する電極上析出金属の蓄積効果 (北大工) °佐々木　健, 石川達雄

A112. 溶融Na_2S_3中におけるMo, W被膜の耐食性 (京大工) 渡辺信淳, °菅　伸治, 鄭　容宝, 中島　剛

A113. 低融点溶融塩浴からの高融点金属被膜の生成(II) (山梨大工, 昭和女子大) °平山成生, 坂本俊樹, 初鹿敏明, 鈴木喬, 早川保昌

(14:00～15:00)　座長　鈴　木　　喬

A114. 無電解めっきニッケル合金皮膜のアルカリ溶液中における酸素発生反応 (早大理工) °谷ツ田雄司, 酒井浩志, 逢坂哲弥

A115. ボーラロ極大波 ── 液－液界面における対流パターン生成（職訓大，AHSジャパン） 石川圭介，°松尾俊郎，牧野徹，青柿良一

A116. SnO_2薄膜電極のインピーダンス特性（東工大工，東工大付属工高）°高野晋一，中村豊久，春山志郎

（15:00～16:00） 座長 山下正通

A117. GaAs/溶液界面での電子移動反応と表面準位 （東大生研）°桜田雅久，會川義寛，鋤柄光則

A118. 無電解ニッケル合金皮膜および触媒層のRBS（Rutherford Backscattering Spectroscopy）による非破壊解析（早大理工，Aqrhus大）逢坂哲彌，°小岩一郎，L. G. Svendsen

A119. ラザフォード後方散乱による鉄の酸化挙動の研究（名大工）°酒井 均，辻 利秀，内藤奎爾

（16:00～17:00） 座長 鈴木雅行

A120. RS DEによる酸性塩化物中のFe-Cr合金の不働態・過不働態溶解の研究（小山高専）°奥山 優，糸井康彦

A121. エリプソメトリーによる銅電極の不働態生成機構の解析（同志社大工）°山下正通，加藤正実，井上伸也，竹村英昭

A122. チャンネル・フロー・電極法による鉄およびクロムのアノード溶解の研究（東工大）°西村俊弥，湯浅俊哉，水流徹，春山志郎

（17:00～18:00） 座長 奥山 優

A123. 腐食評価へのFFTの応用（東芝総研）°鈴木雅行，長谷部裕之，高林純一，佐藤祐一

A124. 腐食反応における不安定性－(1) 理論的検討（職訓大，AHSジャパン）°青柿良一，綱島篤夫，牧野 徹

A125. 腐食反応における不安定性(2)実験的検討 （職訓大，AHSジャパン）°綱島篤夫，牧野 徹，青柿良一

計測の電気化学

第2日・11月30日(水)

【A 会 場】

（9:00～10:20） 座長 青木幸一

A201. イオン交換膜による電気泳動の検討（山梨大工，関東学院大工，神奈川工試）鈴木 喬，本間英夫，村井省二，°川口明廣

A202. ゲル状液膜型クロム酸イオン選択性電極の試作とその特性（神奈川工試）分銅良直

A203. 塩水溶液中の酸素の拡散係数の測定（上智大理工）°池内温子，鹿野千春，白井良仁，佐藤 弦

A204. 精密なクロノアンペロメトリーデータ取得・解析用システムの組立て（上智大理工，扶桑製作）°白井良仁，池内温子，佐藤 弦，唐津優勝

（10:20～11:20） 座長 池内温子

A205. 電極電位測定におけるルギン毛細管近傍の電位電流分布（東工大総合理工）下司辰郎，青木幸一，°徳田耕一，松田博明

A206. 高調波解析による電極インピーダンスの研究（東工大工）°水流 徹，三谷洋二，春山志郎

A207. 均一系酸化還元反応の回転リングーディスク電極による研究－N, N, N′, N′－テトラメチル－p－ フェニレンジアミンラジカルのアスコルビン酸による還元（千葉大工）°小林裕幸，山内信治，大野隆司，水澤伸也

（11:20～12:20） 座長 水流 徹

A208. 螢光プローブ法の電気化学系への応用（東大工）°伊藤公紀，倉橋浩造，本多健一

A209. イオン注入したグラシーカーボン電極の特性（理研，東レ開発研）°高橋勝緒，吉田和夫，岩木正哉

A210. セラミック湿度センサーの細孔分布と感湿特性（九大総合理工）°清水康博，一ノ瀬治紀，荒井弘通，清山哲郎

エレクトロニクスと電気化学の接点

第1日・11月29日(火)

【B 会 場】

（9:00～10:00） 座長 逢坂哲弥

B101. CVD法によるBP単結晶の作成（電総研）°熊代幸伸，権田俊一

B102. エレクトロニクスと電気化学の接点，単一温度域法によるGaAsの気相成長（東京農工大工）°纐纈明伯，関 寿

B103. 光CVDによる半導体薄膜の作製（東京電機大工）°佐藤 伸，六倉信喜，町 好雄

（10:00～11:00） 座長 中村勝光

B104. $CuInSe_2$イオンプレーティング膜の電気特性（横浜国大工）°井田俊之，湯田坂雅子，中西和美

B105. インジウムセレナイド膜の生成とその特性（横浜国大工）°湯田坂雅子，中西和美

B106. 垂直磁気記録媒体の為の無電解コバルト合金薄膜の磁気特性（早大理工，日本電気）逢坂哲彌，小岩一郎，°岡部豊，松原 浩，和田昭英，後藤文男

（11:00～12:20） 座長 中西和美

BS－1. MF-CVD法によるホウ素およびホウ素化合物薄膜（日大文理）中村勝光

B109. 透過電子線回折を用いたFe_3O_4－γ-Fe_2O_3中間酸化磁性膜の解析（東工大総合理工）°花渕 治，山崎陽太郎，並河 建，佐藤 実

B110. 各種ガスプラズマによるプラスチック基板のエッチング現象（名城大理工，日本板硝子）°森田慎三，河村 一，石橋新太郎，滝川章雄，吉田元昭

プラズマ化学

第1日・11月29日(火)

【B 会 場】

（13:00～14:00） 座長 長田義仁

BS-2. プラズマにより誘起される水溶液内有機化学反応（筑波大）原田 馨

B113. 脂肪族カルボン酸の接触グロー放電電解反応（筑波大）国府田悦男，°柴崎高実，袖山 享，中村以正，藤森 憲，原田 馨

（14:00～15:00） 座長 葛谷昌之

B114. ビス（ジメチルアミノ）メチルシランのグロー放電重合（静岡大工）稲垣訓宏，°大石邦彦

B 115. テトラメチルチン(TMT)/NH_3混合系のグロー放電重合（静岡大工）稲垣訓宏，°橋本行正

B 116. 有機溶媒上での接触グロー放電電解反応（埼玉工大工）°手塚　還，矢島龍彦，土屋敦彦

（15:00～16:00）　座長　稲　垣　訓　宏

B 117. プラズマ開始重合による水溶性超高分子量重合体の合成と長寿命活性種の挙動（茨城大教養）°水本　明，高瀬三男，長田義仁

B 118. プラズマ開始重合の適用範囲と限界に対するPMO法的考察（岐阜薬大）°葛谷昌之，大居稔弥，河口　徹，奥田高千代

B 119. プラズマ開始グラフト重合による表面修飾と機能高分子膜の合成（茨城大教養）°本田克典，太田　克，長田義仁

（16:00～17:00）　座長　森　田　慎　三

B 120. オゾナイザにおけるオゾン定常濃度（上智大理工）°杉光英俊，岡崎幸子，森脇隆夫

B 121. メタンプラズマからの急冷炭素質物質の物性（電通大，東大理）°坂田　朗，和田節子，瀬野尾修二，尾中　敬，田辺俊彦

B 122. マイクロ波放電プラズマによるダイヤモンドライクカーボン薄膜の生成（青山学院大理工）°戸嶋博昭，神崎　愷，松本　修

（17:00～18:00）　座長　坂　田　　朗

B 123. マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化，Ⅲアフターグローにおける窒化（青山学院大理工）°渋田見哲夫，神崎　愷，松本　修

B 124. 減圧窒素プラズマジェットによるニオブの窒化（青山学院大理工）°古滝敏郎，神崎　愷，松本　修

B 125. プラズマアークによる酸化アルミニウムの炭素還元（青山学院大理工）°小松　勉，神崎　愷，松本　修

機能材料の化学

第2日・11月30日(水)

【B　会　場】

（9:00～10:00）　座長　佐　治　哲　夫

B 201. 高分子被覆電極によるレドックス対間の電子交換反応の速度論的研究－$Co(tpy)_2^{3+/2+}$/$Mo(CN)_8^{3-/4-}$系（東京農工大工，カリフォルニア工科大，パリ大）°大坂武男，F. C. Anson，J. M. Saveant

B 202. 高分子被覆電極によるレドックス対間の電子交換反応の速度論的研究－$Co(tpy)_2^{3+/2+}$/$W(CN)_8^{3-/4-}$系（東京農工大工，カリフォルニア工科大，パリ大）°大坂武男，F. C. Anson，J. M. Saveant

B 203. ポリ(ビオローゲン)膜被覆電極を用いた溶存化学種の触媒的酸化・還元反応（東京農工大工，東工大総合理工，日本女子大）°小山　昇，広川友明，大坂武男，大貫由紀夫，松田博明，中村節子，中村美智子，大林和子，山岸益美

（10:00～11:00）　座長　山　瀬　利　博

B 204. ポリアニリン薄膜の電気化学特性とエレクトロクロミックディスプレイへの応用（阪大工）°小林哲彦，米山　宏，田村英雄

B 205. ポリアニリン薄膜のエレクトロクロミズム着脱色機構（阪大工）°小林哲彦，米山　宏，田村英雄

B 206. アニリン誘導体電解重合膜の電気化学的挙動（東京農工大工，東工大総合理工）°大貫由紀夫，松田博明，大坂武男，小山　昇

（11:00～12:00）　座長　森　島　洋太郎

B 207. ポリ(アニリン)およびその誘導体被覆電極の溶存レドックス化学種のレドックス反応に対する選択性（東京農工大工）°千葉和幸，大坂武男，小山　昇，大貫由紀夫

B 208. ポリピロール薄膜の水溶液中高アノード電位下での電気化学挙動（阪大工）°桑畑　進，米山　宏，田村英雄

B 209. ポリピロールの電極反応と応用（東工大資源研，凸版印刷）°井上　徹，細谷郁雄，佐々木緑男，山瀬利博

（13:00～14:00）　座長　児　島　弘　直

B 211. 安定化ジルコニア/Pt，O_2(g)系の電極反応（東大工）°天野耕治，水崎純一郎，山内　繁，笛木和雄

B 212. 融点近傍における硝酸バリウムと二酸化チタンとの反応（横浜国大環境科学研）°大橋淳一，田川博章

B 213. 水素－ハフニウム系状態曲線（京大原子エネルギー）端野朝康，内藤静雄，°由良慶太，馬渕直人

（14:00～14:40）　座長　由　良　慶　太

B 214. β-LiAlのLi空格子点の電子構造（阪大産研，兵庫教自然）°中松博英，東　裕子，河合七雄，足立裕彦

B 215. ニオブ酸リチウム固溶体単結晶の合成とその性質（山梨大工）児島弘直，°佐野一広

（14:40～15:40）　座長　井　上　　徹

B 216. アミノピレン電解重合膜の電気化学的挙動（東京農工大工）°平林和彦，大坂武男，小山　昇

B 217. ポリチエニレン膜の電気化学的カチオンドーピング（筑波大）相澤益男，°渡辺　滋，篠原寛明，白川英樹

B 218. N－メチルフェノチアジンを含む高分子膜のエレクトロクロミズム（阪大理）°森島洋太郎，小八木淳文，伊藤恵啓，野桜俊一

（15:40～16:40）　座長　水　崎　純一郎

B 219. 高分子膜内での$Fe(CN)_2(phen)_2^0$の不均化反応の電気化学的検討（東京農工大工，カリフォルニア工科大）°大坂武男，F. C. Anson

B 220. レドックス化学種を固定した高分子膜被覆電極－膜内での電荷輸送機構（東京農工大工，カリフォルニア工科大）°大坂武男，F. C. Anson

B 221. 液晶を被覆した電極上での溶存レドックス化学種の電気化学的挙動（東京農工大工）°丸山　剛，大坂武男，小山　昇

（16:40～17:40）　座長　小　山　　昇

B 222. 液膜修飾電極（東工大工）藤平正道，°小倉仁志，佐治哲夫，青柳　茂

B 223. モザイク荷電膜中のイオン移動現象－溶質流速(Js)の直接測定（東北大工）°板谷謹悟，管原静郎，新井邦夫，斉藤正三郎

B 224. ゼオライト薄膜Prussian blues中の電子移動反応速度（東北大工）°板谷謹悟，貴堂宏和，内田　勇，外島　忍

電気化学反応

第1日・11月29日(火)

【C　会　場】

（9:00～10:00）　座長　小　倉　興太郎

C101. 五酸化バナジウムの電極挙動(19)（慶大理工）°杉浦英太郎，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

C102. 硫酸水溶液中における鉛合金のアノード酸化挙動（武蔵野通研）°武　哲夫，阿久戸敬治

C103. 熱分解法による酸化イリジウム被覆チタンアノードの電極特性に及ぼす添加物効果（石福金属，埼玉大工）°荒井幸雄，亀ケ谷洋一，梅園　豊，野口文雄，飯田武揚，三田村孝

（10:00～11:00）　座長　三田村　孝

C104. 黒鉛電極への硫酸のインターカレーション（豊橋技科大）°前田康久，稲垣道夫

C105. 溶融NH_4F-HF系電解浴中における炭素電極上でのアノード反応（同志社大工）°田坂明政，山元　司，川村一男，寺田忠史

C106. 溶融フッ化物中でのジルコニアセンサー（京大工）伊藤靖彦，°中井俊之，江間恵子，大石　純

（11:00～12:00）　座長　田　坂　明　政

C107. 溶融フッ化物中での酸化物生成反応（京大工）°江間恵子，伊藤靖彦，中井俊之，大石　純

C108. 溶融塩系での温度差質量移行(1)現象論的考察（京大工）伊藤靖彦，°鎌田正裕，堀川俊治，大石　純

C109. 溶融塩系での温度差質量移行(2)理論的考察（京大工）伊藤靖彦，°堀川俊治，大石　純

（13:00～14:00）　座長　板　谷　謹　悟

C111. リン酸ヘキサメチルトリアミド（HMPA）中における溶媒和電子の電気化学的研究（東工大工）°佐藤浩一，佐治哲夫，青柳　茂

C112. Pd電極における低級オレフィンの還元機構（室蘭工大，北大理）°冨士川計吉，小野美忠，嶋津克明，喜多英明

C113. n型GaAs単結晶電極の水素発生挙動と貴金属メッキの影響（室蘭工大，北大理）°飛騨俊秀，冨士川計吉，魚崎浩平，金塚高次，喜多英明

（14:00～15:00）　座長　松　井　弘

C114. 白金属電極上メタノール電解酸化反応に対する陰イオンの効果について（北大触研）荒又明子

C115. 白金属電極によるベンゼンの電解酸化反応について（北大触研）荒又明子

C116. n-プロパノール酸化反応に対する白金電極上のad-atomの効果（山梨大工）°柴田正実，本尾　哲

（15:00～16:20）　座長　荒　又　明　子

C117. アルカリ性水溶液中でのメタノール酸化に対する鉛ad-atomで修飾した白金電極の触媒活性（徳島大工）°松井弘，久野武夫，寺沢敏夫

C118. スズad-atomで修飾した白金電極によるメタノールの陽極酸化生成物（徳島大工）°松井　弘，久野武夫，寺沢敏夫

C119. 有限要素法による2次元電解槽モデルの電流分布解析（東工大総合理工）錦　善則，°青木幸一，徳田耕一，松田博明

C120. 界面活性ポリビリジン金属錯体を吸着させたSnO_2回転円盤電極における電極反応（東工大総合理工）°平田　功，大福英治，青木幸一，徳田耕一，松田博明

（16:20～17:40）　座長　西　原　千鶴子

C121. 電極上のナフイオン被覆膜に固定されたメチルビオローゲンの電極反応（東京農工大工）°山本久生，大坂武男，小山　昇

C122. 溶存および膜固定金属錯体の電極反応の相違（東京農工大工）°後河内透，大坂武男，小山　昇

C123. 電極上に固定されたビオローゲン誘導体ポリマーの電極反応（東京農工大工，日本女子大）°中村美智子，中村節子，大坂武男，小山　昇

C124. 電極上に固定されたビオローゲン誘導体ポリマーの電極反応に対する支持塩の影響（東京農工大工，東工大総合理工）°佐藤馨一，松田博明，大坂武男，小山　昇

エレクトロオーガニックケミストリー

第2日・11月30日（水）

【C　会　場】

（9:00～10:00）　座長　山　村　庄　亮

CS-1. FGBおよびその関連活性種を用いる有機合成（京大工）庄野達哉

C203. ジアルキル硫酸類の陰極反応（東工大総合理工，カリフォルニア大）°木原秀太，渕上寿雄，野中　勉，Manuel M. Baizer

（10:00～11:00）　座長　渕　上　寿　雄

C204. β-ヒドロキシスルホキシドの電解還元（阪市大工）°武藤明徳，椚　章

C205. トリカルボニルベンゼン類の電気化学（東北工試，ノルウェー工科大）°池庄司民夫，V. D. Parker

C206. フェントン試薬による低級脂肪酸の分解Ⅱ（芝浦工大，奈良高専）°山田隆行，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎，泉生一郎

（11:00～12:00）　座長　泉　生　一　郎

C207. ヘテロポリ酸のエレクトロキャタリシス（東北工大，東北大工）°目黒真作，内田　勇，板谷謹悟，緋田泰宏，外島忍，高木　修

C208. スーパーオキサイドイオンが関与したジベンゾフランの電解還元反応（東京農工大工）°広川友明，大坂武男，秋山雅安，小山　昇

C209. 異なる電解条件から作製されたポリ（アニリン）膜の分光学的キャラクタリゼーションと電導性（東京農工大工，東工大総合理工，東レリサーチ）小山　昇，大坂武男，上迫浩一，°大貫由紀夫，松田博明，片桐　元

（13:00～14:00）　座長　椚　章

C211. 電極反応を利用した生理活性天然物の合成（慶大理工）志津里芳一，西山　繁，°山村庄亮

C212. 硫酸水溶液中の白金のアノード損耗に対するアセトニトリルの影響（横浜国大工）°梶原さをり，苅込時夫，太田健一郎，高橋正雄

C213. アルカリ性水溶液中でのニトロベンゼンの還元について（化技研）西原千鶴子

（14:00～15:00）　座長　平　野　克比古

C214. Pt-SPEの改質による有機電解の反応選択性の向上（京大工）小久見善八，°溝江利之，大橋信一，竹原善一郎，吉沢四郎

C215. チモールの電解ハロゲン化（熊本大工）山口博子，高田耕造，°谷口　功，安河内一夫

C216. 亜硝酸水溶液中でのオレフィン類の電解ニトロ化（広島大工）°九内淳堯，柳　康夫，佐々木和夫

（15:00～16:00）　座長　小久見　善　八

C217. カルボニル化合物のメディエーターを用いた間接酸化反応（京大工）庄野達哉，松村功啓，°井上健二，岩崎史哲

C218. 陽極酸化開裂による2,3－ブタンジオールのアセトアルデヒドへの変換（東工大総合理工，カリフォルニア大）°吉山明子，野中　勉，関根太郎，Manuel M. Baizer

C219. キラルなポリマー被覆電極によるスルフィド類の不斉陽極酸化（東工大総合理工）°小森哲夫，野中　勉，渕上寿雄

ライフサイエンスと電気化学の接点

第1日・11月29日（火）

【D　会　場】

（9:00～10:00）　座長　水　谷　文　雄

D101. グラッシーカーボンビーズによるメチルビオローゲンD，Lーディボ酸の電解還元およびメチルビオローゲンー電子還元体と酵素によるLーリンゴ酸の生成（微工研）前田英勝

D102. ビオロゲン構造を有する電子輸送高分子膜の電気化学キャラクタリゼーション（筑波大，東工大資源研）°相澤益男，矢吹聰一，遠藤　剛，田代　宏，南部洋子，大河原信

D103. 酵素反応中間体の電気化学的検出（筑波大）°碇山義人，相澤益男

（10:00～11:00）　座長　松　永　　是

D104. 光反射法でとらえた電極／溶液界面における微量薬物の吸着（東京薬大）°楠　文代，高村喜代子

D105. テトラヘム蛋白質ーチトクロムC_3ーの真の酸化還元電位とヘム間の相互作用について（横浜国大工）仁木克己

D106. 油水界面電気二重層とイオン移動反応（京大農）大堺利行，角谷忠昭，垣内　隆，°千田　貢

（11:00～12:00）　座長　千　田　　貢

D107. 人工神経シナプス(4)ポリピロール膜を用いた神経トランスミッターの電気放出（筑波大）相澤益男，°篠原寛明，白川英樹

D108. 生物化学燃料電池における mediator の研究（理研）°田中和子，玉虫伶太

D109. 藻類を用いる光合成微生物電極の光応答と基質特異性（東京農工大工）°鈴木俊彦，友田隆造，松永　是

（13:00～14:00）　座長　池　田　章一郎

D111. ＡＤＰ検出用電極とその応用（繊高研）°水谷文雄，津田圭四郎

D112. 複合酵素センサーを用いたＧＰＴ－ＧＯＴ同時分析（三菱油化中研）°木原圀男，安川栄起

D113. 好熱性細菌のトレオニン・デアミナーゼを用いたＬ－トレオニンセンサー（埼玉大工）°飯島　昇，飯田武揚，町田茂，三田村孝

（14:00～15:00）　座長　飯　田　武　揚

D114. 固定化酵素膜／ビース複合系による電気化学的な血清酵素の測定（東芝総研，東工大資源研）°小山昌夫，野附正子，石森義雄，軽部征夫，鈴木周一

D115. 多機能型酵素センサーによる脂質測定（東洋醸造）°松本邦男，泉　緑郎，水口広幸

D116. 人工膵臓－グルコースセンサー用選択透過膜の特性（名工大，名大医）°池田章一郎，石田　睦，成瀬寛俊，浅井　薫，伊藤　要，市川健次，近藤達平

（15:00～16:00）　座長　田　中　和　子

D117. 人工臓器用乳酸センサーの試作（名工大，名大医）°池田章一郎，増田重敏，成瀬寛俊，石田　睦，浅井　薫，伊藤要，近藤達平

D118. ビタミンB_{12}センサー(東工大資源研，京大農）°軽部征夫，王　永祥，鈴木周一，松野隆一

D119. パルスイムノアッセイによるIgGの測定（東工大資源研）°松岡英明，渡辺伸之，軽部征夫，鈴木周一

（16:00～17:20）　座長　軽　部　征　夫

D120. 光合成細菌を用いる硫化物イオンセンサー（東京農工大工）°松田秀三，友田隆造，松永　是

D121. バイオフォトダイオードによる生体関連物質の計測（筑波大）相澤益男，°碇山義人，公納秀幸

D122. HPLC－ECDによる生体物質の微量分析（慈恵医大）°入山啓治，吉浦昌彦，岩本武夫

D123. 緩衝能曲線のライフサイエンスへの応用の可能性（理研）辻　啓一

第2日・11月30日（水）

【D　会　場】

（9:40～11:00）　座長　松　岡　英　明

D203. 電気化学的方法による微生物の資化性試験（味の素中研）°引馬基彦，鈴木　浩，安田武夫

D204. バイオロジカルサスペンジョンの電気特性計測システムの応用（理研，電波研，東芝）°柿沼貞徳，坂斎　誠，山中正昭，床波　誠，菊地敏幸

D205. リンパ球の電気化学的応答（東京農工大工，東京女子医大）°友藤　誠，大坂武男，小山　昇，早坂勇太郎，太田和夫

D206. 電極による細菌の識別（東京農工大工）°中島寿昭，松永　是

（11:00～12:00）　座長　引　馬　基　彦

D207. 細胞活性の電気化学的制御（東京農工大工）°南波洋一，松永　是

D208. ハイブリドーマ培養における電気パルスの効果（東工大資源研，ヤマサ醤油研）軽部征夫，松岡英明，°鈴木正康，鈴木周一，杉　正人

D209. 細胞吸着の電気化学制御（筑波大）相澤益男，°豊島武博

光電気化学

第1日・11月29日（火）

【E　会　場】

（9:00～10:00）　座長　金　子　正　夫

E101. 光励起ZnO電極上におけるブドウ糖の酸化（名工大，東大工）°加藤民彦，前川悦朗，藤嶋　昭，本多健一

E102. p-GaAs 光カソードにおける芳香族ニトロ化合物の光電気化学挙動（神奈川大工，東大工）°小早川紘一，加藤栄一，山辺武郎，藤嶋　昭

E103. TiO_2 電極を用いたニトロキシドラジカルの光電気化学反応（東大教養・東大生研）°中村吉伸，会川義寛，鋤柄光則，平澤　泠

（10:00〜11:00）　座長　中　戸　義　礼

E104. OMCVD酸化チタン薄膜の結晶形態とその光電気化学的挙動（岐阜大工）°那須峰次，高橋康隆，箕浦秀樹

E105. CVD法により作成した配向性二硫化モリブデン（MoS_2）薄膜の光電気化学（京大工）渡辺信淳，°鄭　容宝

E106. 溶融塩電解により得られるCdSeの膜の析出形態と光電気化学的特性（岐阜大工）°根来宝昭，箕浦秀樹，上野康定

（11:00〜12:00）　座長　坂　田　忠　良

E107. 電気泳動析出CdSe薄膜電極の表面処理と光電気化学特性（岐阜大工）°杉浦　隆，箕浦秀樹，上野康定

E108. InSe単結晶電極の光電気化学的挙動（北大理）°魚崎浩平，喜多英明

E109. 表面近傍にpn接合を形成したGaPの光電極特性（豊橋技科大，湯浅電池）°立木秀康，増渕和央，小寺嘉秀

（13:00〜14:00）　座長　加　藤　民　彦

E111. 白金被覆p-n接合シリコン電極によるヨウ化水素の光分解の太陽エネルギー変換効率（阪大基礎工，三菱電機中研）°津村　顕，栄木祥裕，村橋俊明，中戸義礼，坪村　宏

E112. 酸化チタン／酸化ルテニウム薄膜被覆によるp-n接合シリコン電極の安定化とヨウ化水素の光分解（阪大基礎工）°平本昌宏，矢野博之，中戸義礼，坪村　宏

E113. In situ発光測定法によるGaPおよびCdS電極の光アノード反応前駆体の検出（阪大基礎工）°森田清之，中戸義礼，坪村　宏

（14:00〜15:00）　座長　小早川　紘　一

E114. 粒状金属薄膜をコートしたSi電極の光電気化学的性質（電通大）°森崎　弘，佐藤めぐみ，小野　洋，矢沢一彦

E115. 高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体膜被覆n-GaAsの光アノード特性（理研，コロラド州大）°金子正夫，山田　英，K. Rajeshwar

E116. SnO_2 薄膜電極の光電極挙動（芝浦工大）°庭田孝司，高木亮一郎，浅見雄作，平野克比古

（15:00〜16:20）　座長　山　下　和　男

ES-1. 光触媒反応の合成的利用

（筑波大化学）徳丸克己

E119. 積層型薄膜 Fe_2O_3 光アノード（東大工，Texas A&M大）°伊藤公紀，J. O'M. Bockris

E120. 酸化鉄水溶液界面のインピーダンス解析（長岡技科大）°小林健吉郎，吉田重雄，高田雅介，岡本祥一

（16:20〜17:40）　座長　箕　浦　秀　樹

E121. Fe_2O_3/n-Si 複合電極系の光電流に及ぼすレドックス剤効果および有機物分解反応（早大理工）°弘田成弥，林　豪敏，仲森智博，逢坂哲彌

E122. 半導体／溶液界面の表面伝導と光の効果（東大生研・教養）会川義寛，°中村吉伸，平澤　泠，鋤柄光則

E123. 酸化物半導体／溶液界面における表面準位の光による生成と電子による消滅（東大生研）°相楽隆正，会川義寛，鋤柄光則

E124. レーザー光パルスにたいする半導体ー電解質溶液界面の過渡応答の解析（分子科研）R. H. Wilson，°坂田忠良，川合知二，橋本和仁

第2日・11月30日(水)

【E　会　場】

（9:00〜10:00）　座長　藤　嶋　　昭

E201. P型GaAs，P型GaP光電極反応による CO_2 の還元（東工大資源研）°井上　徹，北島正成，山瀬利博

E202. p-CdTe光陰極上での CO_2 のCOへの還元（熊本大工，Texas A&M大）°谷口　功，B. Aurian-Blajeni，J. O'M. Bockris

E203. p-CdTe上での CO_2 の光陰極還元に及ぼす NH_4^+ イオンの効果（熊本大工，Texas A&M大）°谷口　功，B. Aurian-Blajeni，J. O'M. Bockris

（10:00〜11:00）　座長　川　合　知　二

E204 非水溶媒を用いた CO_2 の半導体光陰極還元（熊本大工，Texas A&M大）°谷口　功，B. Aurian-Blajeni，J. O'M. Bockris

E205. 炭酸ガスの光電気化学的還元に対するp-GaP電極への被覆法の影響（名工大）°池田章一郎，吉田　睦，伊藤　要

E206. 均一金属錯体触媒の存在における NO の NH_3 への光カソード還元（山口大工）°小倉興太郎，田中靖夫，高木　貢

（11:00〜12:00）　座長　佐　藤　博　保

E207. Pt/TiO_2 の光触媒反応機構II ー気相 エタノールー水からの水素，アルデヒド生成（大工試，阪大産研，東大理）°川合真紀，川合知二，内藤周弐，田丸謙二，中村　治

E208. 光触媒反応の動的過程(3)（分子科研，阪大産研）°橋本和仁，川合知二，坂田忠良

E209. 光照射下におけるn型半導体上の RuO_2 の触媒作用（分子科研，阪大産研）°坂田忠良，橋本和仁，川合知二

（13:00〜14:00）　座長　柳　田　祥　三

E211. 可視光増感半導体粉末触媒による水からの水素生成（京大）清水剛夫，°彌田智一，小出芳弘

E212. Time Domain Reflectometery の光触媒反応の Dynamics への適用（東大工）°中林誠一郎，藤嶋　昭，本多健一

E213. 光触媒活性を支配する要因ーCd(S, Se) 固溶体微粒子と可視光による水素発生（阪大産研，太工試）°神戸士郎，藤井政俊，川合知二，河合七雄，中原藤也

（14:00〜15:00）　座長　清　水　剛　夫

E214. 光触媒反応と発酵の反応（阪大産研）°川合知二，藤井政俊，神戸士郎，河合七雄

E215. 半導体微粒子の電子物性と光触媒効果（阪大産研）°藤井政俊，川合知二，中松博英，河合七雄

E216. 金属／半導体粉末触媒による水の光分解(4)水蒸気圧依存，NaOH量依存および波長依存性（北大触媒研）°山口経一，佐藤真理

（15:00〜16:00）　座長　谷　口　　功

E217. 光電着法による半導体光触媒の調整とその触媒特性

(北大触媒研)°佐藤真理，山口経一

E 218. チタン・酸素ポリマーの可視光照射効果と反応性（化技研）°上田　壽，関根忠雄，米村道子

E 219. 酸化チタン粉末上での光誘起反応の温度依存性（阪大工)°松本信之，古沢俊哉，米山　宏，田村英雄

（16:00～17:00）　　座長　佐　藤　真　理

E 220. 硫化亜鉛の光触媒反応（阪大工)°柳田祥三，川上　浩　木津本博俊，緑　好英，桜井　洸，東　隆行

E 221. 酸化チタン微粒子系のイルミネーションステップクロノアンペロメトリー（東工大工）藤平正道，°村木広次，佐治哲夫，青柳　茂

E 222. ミセル可溶化系のイルミネーションステップクロノアンペロメトリー（東大工）藤平正道，°山田　浩，佐治哲夫，青柳　茂

（17:00～17:40）　　座長　南　　信　次

E 223. 半導体粉末上に担持された金属および金属酸化物の酸化還元能の検討（東大工)°馬場　凉，中林誠一郎，藤嶋　昭，本多健一

E 224. 2種の金属を担持した半導体粉末上でのオレフィンの光水添反応（東大工)°藤嶋　昭，馬場　凉，中林誠一郎，本多健一

第2日・11月30日(水)

【D　会　場】

（13:00～14:00）　　座長　大　倉　一　郎

D 211. 光電気化学ドービング（筑波大)°相澤益男，渡辺　滋　篠原寛明，白川英樹

D 212. 色素の会合体によるカソーディックな増感挙動（都立大工)°志村美知子，赤代清明，馬場英夫

D 213. メロシアニンLangmuir-Blodgett膜被覆SnO_2電極の光電気化学的挙動（慈恵医大)°入山啓治，吉浦昌彦

（14:00～15:00）　　座長　渡　辺　　正

D 214. メロシアニンを側鎖にもつ高分子色素被膜半導体電極の可視光応答（阪大理)°森島洋太郎，福島康正，磯野正直，野桜俊一

D 215. ZnO 単結晶電極における色素増感光電流のパルスレーザーによる研究（三重大)°佐藤博保，川崎昌博，笠谷和男，吉田健一郎，萩原千年

D 216. フタロシアニン粒子分散膜における光キャリア発生効率の向上（繊高研）南　信次

（15:00～16:20）　　座長　志　村　美知子

D 217. 水溶性亜鉛ポルフィリンを光増感剤とする各種ビオロゲンの光還元反応（東工大工，理研)°青野重利，北　達哉，大倉一郎，星野幹雄，山田　英

D 218. メソ位に窒素複素環をもつポルフィリンの光電気的性質（広島大総合科学，愛媛大理）山下和男，°播磨　裕，松村雄平，三浦昌三，鈴木仁美

D 219. SnO_2/中心金属置換クロロフィルa単分子膜電極のアノード光応答(2)量子収率の再検討（東大工)°町田克一，渡辺　正，本多健一

D 220. クロロフィル電極のアノード光応答に対する脂質・液晶の効果（名城大理工)°河村　一，高倍昭洋，石川　浩，丹羽さつき

エネルギー貯蔵・変換の化学

第1日・11月29日(火)

【F　会　場】

（9:00～10:00）　　座長　野　崎　　健

F 101. Mg-S-I系熱化学法水素製造サイクルの運転における反応工学的検討（化技研)°熊谷俊弥，岡本千絵，水田　進

F 102. 硫酸の熱分解による酸素発生（横浜国大環境研)°田川博章，°遠藤貴之

F 103. ハイブリッドサルファーサイクルによる熱分解水素製造プロセスの電解反応の研究（京大工）竹原善一郎，°清水義浩

（10:00～11:00）　　座長　渡　辺　政　広

F 104. 電気化学的手法による熱電発電（東北工試）池庄司民夫

F 105. Mn-MnO_2一次電池におけるMnアノードの放電特性と自己腐食の抑制（都立大工)°森崎重喜，生山清一，馬場宣良

F 106. 活性炭繊維による電気二重層キャパシタ（松下電器中研)°棚橋一郎，西野　敦，吉田昭彦，竹内康弘，田島　巖

（11:00～12:00）　　座長　水　田　　進

F 107. V_2O_5-TeO_2系電子伝導性ガラスのPC溶液中における電極挙動（慶大理工)°山縣繁樹，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

F 108. リチウムバナジウムブロンズのPC溶液中における電極挙動（慶大理工)°村主欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

F 109. Li電池用ジアルコキシエタン系電解液の特性（茨城通研)°鳶島真一，山木準一，岡田武司

（13:00～14:00）　　座長　美　浦　　隆

F 111. リチウム固体電解質電池における粉末Li負極の挙動（日立マクセル技研)°長井　龍，和田秀一，川上　章，梶田耕三，真辺俊勝

F 112. リチウム二次電池のガス発生特性（茨城通研)°荒川正泰，山木準一，岡田武司

F 113. 据置用鉛蓄電池のパターン電力による充放電（第2報）（大工試)°樋口俊一，高橋祥夫

（14:00～15:00）　　座長　小　浦　延　幸

F 114. レドックス・フロー型電池のシャント電流損失（電総研)°金成克彦，伊沢英孝，浜本　修，野崎　健，小澤丈夫

F 115. 金属クロム溶解によるレドックス・フロー型電池負極液の調整（荏原製作，電総研)°三根孝一，金子浩子，野崎　健，小澤丈夫

F 116. 炭素繊維電極の表面解析（電総研)°関田吉泰，根岸　明，小林俊介，野崎　健，小澤丈夫

（15:00～16:20）　　座長　持　永　純　一

F 117. レドックス・フロー型電池用炭素繊維電極のキャラクタリゼーション（電総研)°根岸　明，関田吉泰，小林俊介，野崎　健，小澤丈夫

F 118. レドックスフロー電池用炭素電極の性能評価（横浜国大工)°八田直樹，太田健一郎

F 119. 常温作動のAl/FeS_2型有機溶媒系二次電池（第5報）－正極の改良（東理大理工)°由井俊毅，小浦延幸

F 120. Al/FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発（第8報）

溶融塩浴について（東理大理工）°高橋節子，小浦延幸

（16:20～17:40）　座長　石　川　達　雄

F121. $NaNO_3$-NaOHおよび$NaNO_2$-NaOH系潜熱蓄熱材料の熱分析による評価（電総研）°高橋義夫，坂本龍二，阿部宜之，神本正行，金成克彦，小澤丈夫

F122. 溶融硝酸タリウムのX線回折法による構造解析（千葉大工）°室伏光寿，五十嵐一男，持永純一

F123. 溶融チオシアン酸塩の電気伝導度（千葉大工）°阿部秀人，五十嵐一男，持永純一

F124. 溶融フッ化物中での水素電極反応（京大工）伊藤靖彦，°石川孝康，竹中俊英，大石　純

第2日・11月30日（水）

【F　会　場】

（9:00～10:00）　座長　岩　原　弘　育

F201. 高温塩化物溶融塩中における塩化アルミニウムの分解電圧（北大工）°田中大之，近田昭一，石川達雄

F202. 二重電極電解槽によるアルミニウム電解プロセスの開発（第3報）二重電極電解槽壁の構築法に関する実験的検討（北大工）°石川達雄，近田昭一

F203. 二重電極電解槽によるアルミニウム電解プロセスの開発（第4報）内熱式二重電極電解槽の試作および電解実験（北大工）°近田昭一，石川達雄

（10:00～11:20）　座長　太　田　健一郎

F204. 溶融炭酸塩中でのNi電極の電気化学的挙動（鈴鹿高専，東芝総研）°小倉弘幸，伊藤八十四，村田謙二，城上　保

F205. リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックス(1)（三菱電機中研・神戸）光田憲朗，°三好英明，松本正昭，村橋俊明，平田郁之

F206. リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックス(2)（三菱電機中研）°光田憲朗，三好英明，村橋俊明，平田郁之

F207. リン酸型燃料電池用電極触媒のシンタリング特性(1)（三菱電機中研）°荒金　淳，古林依寿美，三好英明，村橋俊明，平田郁之

（11:20～12:20）　座長　村　田　謙　二

F208. ガス拡散電極（塗布プレス法，H_2SO_4，O_2，Pt-CB）の高電流密度化（山梨大工）本尾　哲，°藤原一生，古屋長一

F209. ガス拡散電極（粉末プレス法，H_2SO_4，KOH，H_2，O_2，イオン交換法Pt-CB）の高電流密度化（山梨大工）本尾　哲，°佐野昭彦，古屋長一

F210. 甲斐Ⅱ型ガス拡散電極（高出力密度移動用）の大型化（山梨大工）°本尾　哲，山田周平，柴原彰広，古屋長一

（13:00～14:00）　座長　平　田　郁　之

F211. トリフロロエタンスルホン酸電解質燃料電池の試作（山梨大工）本尾　哲，藤原一生，°古屋長一

F212. ガス拡散電極（粉末プレス法，H_3PO_4，Pt-CB）の高出力密度化－PTFE粒径の電極特性への影響（山梨大工）本尾　哲，石井廣彦，°渡辺政広

F213. ガス拡散電極（粉末プレス法）内部構造の実験的解析－その2（山梨大工）本尾　哲，蒔田一之，°渡辺政広

（14:00～15:20）　座長　三　浦　則　雄

F214. メタノール燃料電池の試作（山梨大工）本尾　哲，雨宮　裕，°渡辺政広

F215. メタノール電極触媒（W，Mo）Cの炭化合成過程－直接型メタノール燃料電池の研究(7)（日立製作中研）°川村　剛勝本正之，岡本博司，工藤徹一

F216. CVD法で合成した（W，Mo）Cの触媒活性に対する水蒸気処理の効果－直接型メタノール燃料電池の研究(8)（日立製作中研）°石川　晃，工藤徹一，川村　剛，岡本博司

F217. 焼結多孔質ニッケルおよびパラジウム電極上でのヒドラジンのアノード酸化反応（同志社大工）°田坂明政，古田常人，井上清孝，田畑登美雄，高橋利和

（15:20～16:20）　座長　川　村　　剛

F218. $H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$ 固体電解質燃料電池の酸素極触媒と導電材（大工試）°川合真紀，中村　治，荻野　勲

F219. 無機イオン交換体を用いた燃料電池（青山学院大理工，東工大理）°宇山晴夫，神崎　愷，松本　修，阿部光雄

F220. 高温型プロトン導電性固体を用いた水蒸気電解による水素の製造（鳥取大工）°内田裕之，山崎一誠，岩原弘育

（16:20～17:40）　座長　神　崎　　愷

F221. Pt-Nafion膜電極における水素および酸素の反応（室蘭工大，北大理）°石川英彦，冨士川計吉，佐藤るみ子，喜多英明

F222. 食塩電解用酸素陰極に関する研究（第4報）複合酸化物触媒の検討（九大総合理工）°清水陽一，三浦則雄，山添　昇，清山哲郎

F223. 白金族熱分解被覆電極の製造条件と耐久性（横浜国大工）°内田　健，太田健一郎，高橋正雄

F224. アルカリ水溶液中における低水素過電圧カソード材料（横浜国大工）°新井博之，太田健一郎，高橋正雄

招待講演「関連領域に学ぶ」

第1日・11月29日（火）

【G　会　場】

（13:00～14:00）　座長　内　島　俊　雄

GL-1. シンクロトロン放射による物質の電子状態解析

（東大物性研・高エネルギー物理学研）石井武比古

（14:00～15:00）　座長　岡　田　雅　年

GL-2. 超高圧電子顕微鏡による無機化合物の微細構造の解析

（無機材研）堀内繁雄

（15:00～16:00）　座長　竹　盛　欣　男

GL-3. 爆縮による極超高圧の発生と応用（化技研）藤原修三

（16:00～17:00）　座長　小　澤　丈　夫

GL-4. エレクトロニック・デバイスの現状と将来

（電総研）早川尚夫

表面・界面の電気化学

（セッションチェアマン　青　柿　良　一）

A101~A125

A　会　場

A 101　水溶液および非水溶液からのチタンの電析

（広島大学工学部）°木谷 晧・加藤克昭・佐々木和夫

1．チタンは耐食性，強度等の点から非常に優れた工業材料であり、鉄等の汎用金属上にチタンの皮膜を容易に形成する事が可能となるならば、安価で耐食性に優れた工業材料になり得る。金属皮膜の形成法として電析法は優れた方法であるが、従来水溶液からのチタンの電析は不可能とされてきた。しかしながら最近水溶液系からジルコンの電析が可能な事が報告された。[1] このように条件によっては水溶液系からのチタンの電析が可能であると考え、予備的検討を行なった結果、金属基板上にチタンを含む皮膜の形成が観察されたのでここに報告する。また同様なチタン錯体を用いる非水溶液からの電析についても少し検討したので、その結果もあわせて報告する。

2．チタン源としてはシュウ酸チタンカリウム［$K_2TiO(C_2O_4)_2$］の２水塩２gを蒸留水30 cm^3に溶解させて用いた。セルは単室セルを用い、電解法としては定電流電解法を用いた。アノードとしては白金板を用いたが、カソード材料はニッケルを主体として種々変化させた。電析はチッ素雰囲気下で行ない、温度は特にことわらない限り室温で行なった。

3．水溶液中で電解を行なった場合の結果の一部をTable 1に示す。析出物は灰黒色でX線回折にはピークを示さなかった。化学分析による析出物中のチタンの含量は50％前後であった。SEMによる観察では析出物にはクラックの形成が認められた。添加物の効果を検討した結果、シュウ酸塩あるいはデキストロースの添加により析出形態は改善される事が判明した。

現状では析出物の形状，純度，基板との密着性あるいは電流効率等の改良すべき点が数多く存在する。しかしながら得られた皮膜の化学的耐久性は大であり、今後実験条件を詳細に検討する事により良好な皮膜の形成が可能となれば、本法は安価で容易な耐食性の保護皮膜の形成法になり得ると期待される。

シュウ酸錯体のカチオンを４級アンモニウム塩に変えて非水溶液からの電析を試みた結果、酢酸を含む溶媒中で同様な皮膜の形成が観察された。この場合析出物の形状は水溶液系に比較して改善されたが、効率は低下した。

Table 1. Cathodic deposition of titanium compounds from 0.18M $K_2TiO(C_2O_4)_2$ aqueous solution at room temperature.

No	Current density (10^{-3}A cm^{-2})	Total charge (mA h)	Cathode material[a)]	Weight gain (mg)	Current efficiency[b)] (%)
1	50	600	Ni	1.2	0.45
2	5	60	Ni	2.0	7.4
3	0.5	7	Ni	-	-
4	5	70	Fe	1.5	4.8
5	5	60	Pt	1.4	5.2

a) Metal plate(1x1cm)　　b) Calculated on the assumption of 4e reduction.

1) A. S. Fouda, M. M. Elsemong, J. Electroanal. Chem., 122, 279 (1981).

Akira KITANI, Katsuaki KATOH, Kazuo SASAKI

A 102

核生成における不安定性(1)理論的検討

°牧野 徹　AHS ジャパン(株)

青柿 良一　職業訓練大学校・化学系

〈目的〉 電析における核発生のメカニズムの解明は一般的な結晶成長及び結晶形態の形成機構を知る上で重要な知見を与えるものである。そこで演者らは核生成を次のように考えることによって統一的な理論を組み立た。 核生成が通常の電析と異なるのは通常の電析が結晶の全面で析出するのに対して，核生成の場合には核生成点のみで析出が行われ全面的には反応が行われない点にある。 したがって従来展開してきたゆらぎの不安定成長による結晶成長理論(1)のように全面的な析出に伴う物質流束と重畳される形で不安定ゆらぎ成分が成長するという過程は成立しなくなる。 すなわち核生成の場合には生じる物質流束はそれ自体が核生成に費されるのであるから，ゆらぎの成長にあたって重畳すべき巨視的なプロセスは存在せずゆらぎ自体が自ら物質移動に必要なフラックスを形成することになる。 以上の点をふまえて演者らは核生成過程をこのようなゆらぎの成長によるものととらえ，物質流束の形成に必要なエネルギー受授プロセスを電気二重層の充電過程にあめた新しい核生成理論を得たので発表する。 〈理論〉 簡単のために取り扱う系は二元系電解質($z_+ = z_-$型)を支持塩とした溶液中に析出すべき金属塩を加え，Pt やカーボンを電極とする場合を考える。 核生成を起すゆらぎは核生成に伴う電気二重層の変化の結果生じ，この時理想分極した電極に一種のもれ電流として核生成電流が流れると考える。 その結果形成されるポテンシャルと濃度の勾配により析出金属イオンの物質移動がゆらぎという形で生じる訳である。 ゆらぎの発生機構が明らかになったところで核生成が起るための不安定条件をあめる。 次式で表わされる P がある波数 k(粒径)に対して正になるとき，この系は不安定化して核生成が発生する。

$$P = \frac{\sigma^* \Omega D_m^* k \left[\theta - \Omega \gamma C_m^*(z_2^*) k^2\right]}{(z_m F)^2 \left(\frac{d\pi_2^*}{d\pi_2^*} + 1\right) D_m^* C_m^*(z_2^*) + \sigma^* RT}, \qquad \theta = \frac{2z_+ z_m}{C^H}\left(\frac{dQ_1^*}{d\pi_2^*} + 1\right) C_m^*(z_2^*) C_+^*(z=\infty) \exp\left(-\frac{z_+ F \pi_2^*}{RT}\right)$$

ここで σ^*; 拡散二重層中の電気伝導度，Ω; 析出イオンのモル体積，D_m^*; 析出イオンの拡散係数，γ; 析出金属の表面エネルギー，$C_m^*(z_2^*)$; 外部ヘルムホルム面での析出イオン濃度 z_m; 析出金属の電荷数，z_+; 支持塩カチオンの電荷数，$C_+^*(z=\infty)$; 支持塩カチオンのバルク濃度，F; ファラデー定数，R; ガス定数，T; 絶対温度，C^H; ホルムヘルツ容量，π_2^*; 拡散二重層内の電位，$d\pi_1^*/d\pi_2^*$; 拡散二重層内の電位変化が引き起すヘルムホルツ層内の電位変化，dQ_1^*/dQ_2^*; 拡散二重層内の電気量変化が引き起すヘルムホルム層内の電気量変化 を表わす。

(文献) (1) 青柿，牧野，金属表面技術，34，456(1983)

° T. MAKINO , R. AOGAKI

A 103

核生成における不安定性(2)実験的検討

°牧野　徹　AHSジャパン(株)
青柿　良一　職業訓練大学校化学系

〈目的〉 Part Iで得られた新しい核生成理論に基づいて実験的検討を行った。本発表ではPt極へのAgの電析を例にとり核生成の過電圧依存性や、添加剤が核生成・成長へおよぼす効果を調べ理論の実験的検証を行うことを目的とした。

〈方法〉 100 mol m^{-3} NaFを支持塩として1 mol m^{-3} AgFを加えた溶液中での定電位電析を試みた。作動極及び対極はPtを参照極にはAg線を用いた。電極の前処理として次の操作を行った。(1) 支持塩のみの溶液中でH_2, O_2ガス発生に至る範囲で多数回電位走査を繰り返す。(2) 次にN_2を充分通気した新しい支持塩溶液中でPtにみられる電位走査i－E曲線が得られるまで電位走査を繰り返して通常のブランク曲線が得られたのち試験溶液中に電極をセットして、(3) GILMANの方法により電極表面を均一化した。

〈結果〉 図1は過電圧を－0.1V, －0.15Vとしたときの電流－時間曲線である。電流ピークを与える時間は過電圧の増加に伴って短くなっていることが分る。この傾向は過電圧が大きくなるにつれて顕著になってついには通常の電析に見られる電流－時間曲線のように、二重層への充電後直ちに電流が減少するような曲線を描くことになる。また同じ試験液にテトラエチルアンモニウムヒドロキシドのような吸着剤を添加すると、得られる電流時間曲線は図2のようになる。この場合、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの添加量が増すと図2の(1), (2), (3)のように電流ピーク時間は次第に短くなることが分る。

過電圧や吸着剤の添加量の変化が電流ピーク時間を大きく変えることが分った。これらの効果が具体的に核生成に与える効果は現在明確ではないが、今回得られた理論でどの程度説明が可能であるかは検討中である。

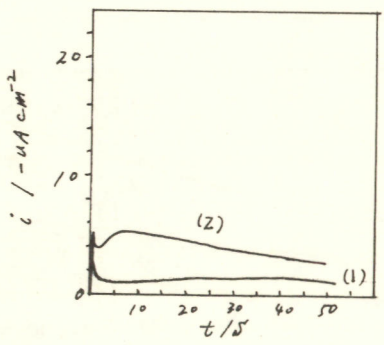


図1. 1 mol m^{-3} AgF + 100 mol m^{-3} NaF中での定電位電析.
(1) H^* = －0.1V, (2) H^* = －0.15V

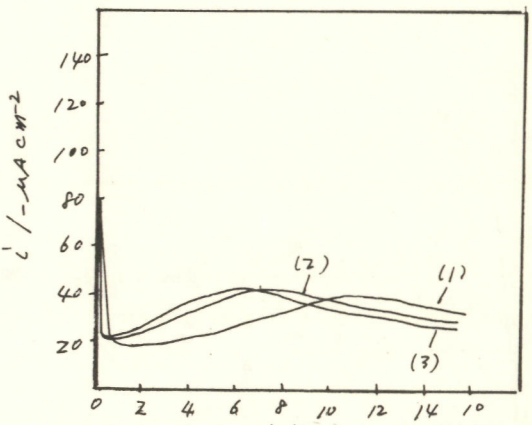


図2. 1 mol m^{-3} AgF + 100 mol m^{-3} NaF中での定電位電析 H^* = －0.1V

°T. MAKINO, R. AOGAKI

A 104　　ニッケルと電導性粒子の初期共析過程

大阪府立大学工学部　古川直治、林 忠夫

1．目的．電導性微粒子を用いる分散めっきは、電極、耐熱性皮膜、耐食性皮膜などへの応用が考えられるが、めっき皮膜の厚さを増すとともに表面状態が粗く不均一になる。そこで本研究では、このような皮膜の生成過程を解明するために、ニッケルをマトリックスとする電導性粒子の分散めっきについて、析出粒子の分布状態、皮膜の電析形態、ならびに電解パラメータを検討した。

2．方法．めっき浴として、$Ni(NH_2SO_3)_2\cdot 4H_2O$；30－600 g dm^{-3}, $NiBr_2$；5 g dm^{-3} 及び H_3BO_3；30 g dm^{-3} を含むスルファミン酸浴を用いた。分散粒子には、炭化チタン、炭化タングステン、モリブデン、ニッケルなどの電導粒子のほかに、比較のために酸化アルミニウム及び炭化ケイ素を用いた。これらの粒子を十分洗浄したのちめっき浴に入れ、マグネチックスターラーあるいはプロペラで浴をかきまぜながら定電位法ならびに定電流法で電析を行い、電気化学測定を行った。めっき皮膜の表面状態は光学顕微鏡で観察した。

3．結果．図1に、炭化チタンを含む浴から平滑なニッケル素地上に電析した分散めっきの粒子共析量と電析時間との関係を示した。電析開始後、粒子密度が増大し一定となるまでは粒子は均一に分布していた。その後電解を続けるとこぶ状の電析が部分的に起こり、めっき表面は次第に粗くなった。電導性粒子は、非電導性粒子と異なり、粒子が電析ニッケルによって金属中に埋め込まれるまでに電析ニッケルで取り巻かれる傾向が強い。

一方、定電位電析を行った場合のカソード電流密度－時間曲線は、図2に示したように3つの領域に分けられる。カソード電流は、電析開始直後に一定値に達し（A）、徐々に増大したのち（B）急な勾配で増大する（C）。特にC領域の電流の立ち上がりは、過電圧が大きいほど、また、電導性粒子の浴濃度が高いほど著しい。このような電流の上昇は、粗いめっき皮膜の生成による表面積の増大に基づくものと考えられる。

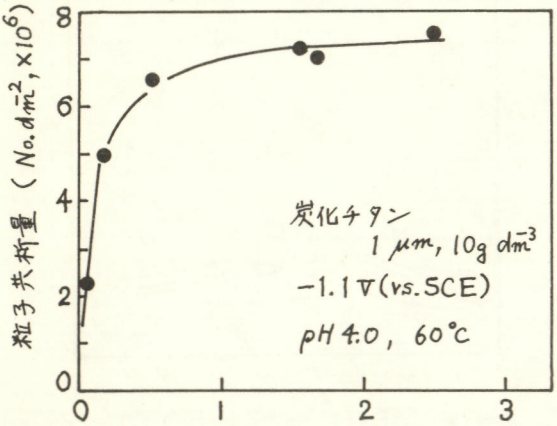


図1

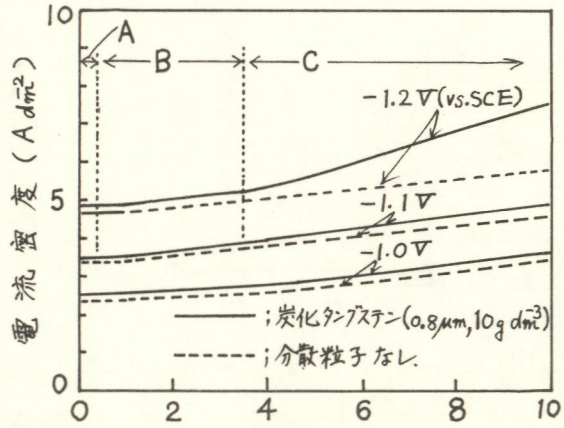


図2

N. FURUKAWA, T. HAYASHI

A 105　　異常共析に関する研究 － ニッケル－チタン合金の電着

東京理科大学 理工学部
小浦 延幸　　°加藤 雅敏

1．目的　形状記憶効果を持つとともに高い耐食性を示し、さらに生体適合性も良いと言われているNi－Ti合金を電着により得ることを目的とし、その電着に必要な安定な浴を作るとともに、Tiの含有率のより高い電着物を得ようとした。そして、そのための添加剤の検討も行なった。

2．方法　実験には、Ti塩として$Ti(SO_4)_2$, K_2TiF_6を、Ni塩として$NiSO_4$を用いた。電解槽は500mlビーカーとし、Ni板の対極を2枚用いてその間に5cm^2の真ちゅう板を予し、これに電析を行なった。電着物の分析は、TiのH_2O_2による吸光光度分析を行ない、総電着量からTiの電着量をひいたものをNiの電着量とした。

3．結果　予備実験により、ピロリン酸カリウムを添加した浴はpH4～11の範囲で濁りを生じない安定な浴となり、フッ化チタンカリウムを用いた浴は中性から酸性の領域で安定なものとなることが分った。これらのpHの範囲を超えると浴は濁ってしまい、また、pHの調節にNaOHを用いても濁ってしまうので、pHの調節にはアンモニア水を用いることにした。これらをもとに、ピロリン酸浴、フッ化チタンカリ浴について以下のような検討を行なった。

ピロリン酸浴においては、電着物中のTiの割合は、酸性側では低くpHが大きくなるにつれ大きくなったが、その割合は7％どまりであった。電着の電流効率はpHが高くなると大きくなり、Tiの電流効率も大きくなった。しかし電着物の電流効率は小さくなった。これらの電着面は灰色であり、電流密度が小さいと光沢面になり、大きくなると無光沢で割れの多い面になった。この浴にグリシンを添加しても電着物中のTiの割合にあまり変化はなく、8％どまりであった。しかし、電着面は比較的光沢の多い均一な電着面となった。

フッ化チタンカリ浴においては、電着物中のTiの割合は、pHが高い方が大きく、pH7で20～30％となった（Fig.1）。また、Tiの電流効率、電着物の電流効率もpHが高くなると大きくなった。電着物中のTiの割合は、電流密度が大きいほど大きくなる。また、電着面は電流密度の小さいところでは灰色の光沢面となったが、電流密度を大きくすると灰色の無光沢な面になってしまった。この浴にEDTAを添加して、低いpHで電解を行なったが、電着物の量は極端に少なくなってしまった。

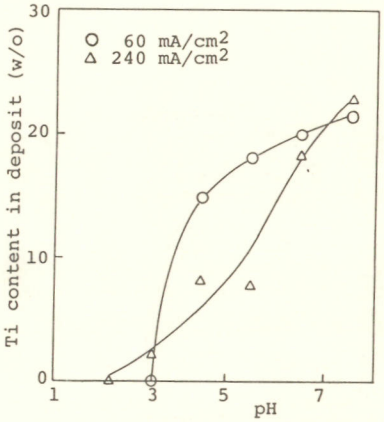


Fig.1 Effect of pH on Ti content in the Ni-Ti alloy deposit from the K_2TiF_6 bath

N. Koura, M. Kato

A 106　　白金単結晶の方位による水素，酸素波形変化

山梨大学工学部　　○古屋長一，本尾　哲

〔目　的〕

白金単結晶面はそれぞれ固有のボルタングラムをもつ。これらに現れる水素，酸素波は水素，酸素の吸着状態，又は白金表面原子の配列状態に対応するものと考えられる。（100）と（110）の間の各種面方位を持つ単結晶面の水素，酸素波のピークの変化を測定し，これら各種の吸着・脱着波の面指数による変化からそれらと白金表面原子の配列状態との対応を明らかにすることを目的とした。

〔実験方法〕　3 mmφの白金球形単結晶を光学的方法により方位の決定を行い，ダイヤモンドブレードでカット，ダイヤモンドスラリーでラッピング，ポリッシングを行い鏡面を得た。これをバーナ炎中で1500℃で3hr 加熱処理した。　それぞれの単結晶面は1500℃加熱 5sec 後，H_2気流中で冷却し，0.5 M H_2SO_4 面に dipping法で接触させ，0.05V／s の三角波で I-E曲線を測定した。用いた単結晶面は図２に示す16面である。

〔結　果〕　Fig.1 にそれぞれの面の50mV～1550mVまでの I-E曲線を示す。これらの波形変化を見やすくするためにFig.２，３のように３次元的に表示した。水素波は５ピーク，酸素波は６ピークである。それぞれのピークは面方位の変化によって電位を変えずに増減する。（100）では大，ピーク５と，かたに２つのピーク３，４を持つ。（110）ではピーク３のみを持つ。（100）から順次（110）面に向かって面指数を変化させると少しづつ弱吸着水素が増え，強吸着水素であるピーク４，５が減少し，（100）と（110）の中間でピーク３が極大となる。（210）でピーク４，５はなくなり，かわってピーク１，２が現れる。酸素波についても同様なことが言える。すなわち面指数の変化によって水素波は連続的に変化することがわかった。表面原子配列状態から表面原子の配位数を調べると（100）では８配位，（110）では７，11配位であり（210）で６，９，11となる。（210）を境にして主な配位数は８配位から７配位にかわる。６，９配位は（100）と（110）以外にあり（210）で極大となる。これらの配位数と波形の変化が対応することがわかった。

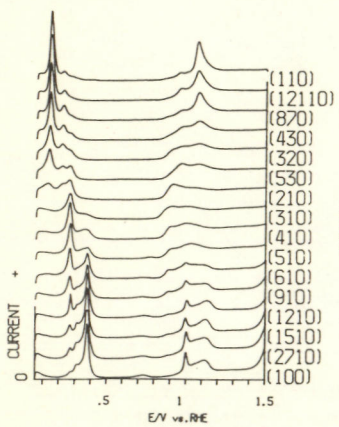


Fig.1

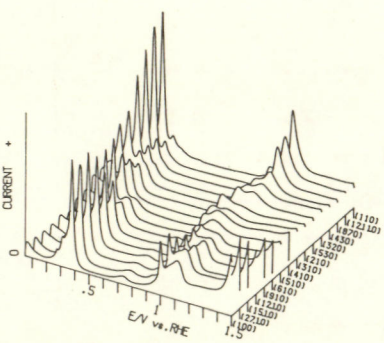


Fig.2

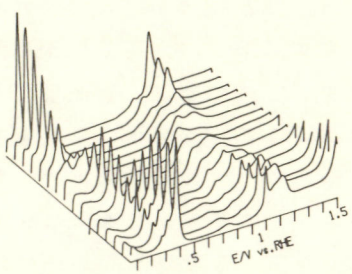


Fig.3

N.Furuya, S.Motoo

A 107

電極表面吸着種のSERSによる検討

—銀上でのニトロベンゼンのサイクリックボルタンメトリーに関連して—

化学技術研究所　○新藤 斎・平石次郎・西原千鶴子

1. 目的　電極反応の機構を解明するためには、電極近傍の構造についての知見を得ることが重要である。そのためには、電気化学的測定に加えて各種の分光法を併用することが望まれる。そのような分光法の一つとして、ラマン分光法、特にSurface Enhanced Raman Spectroscopy（SERS）が注目されている。電極の種類は限られるにしても、表面吸着種の振動スペクトルが測定できれば、反応機構の議論に際して有力な証拠を与えるものと期待される。今回、最も基本的な電気化学反応の一つであるニトロベンゼンの還元について、反応中の電極表面をSERSにより調べた。

2. 方法　銀電極（99.99%, 10mm径）は鏡面研磨の後、水素発生処理（−2.0V）でクリーニング、さらに酸化還元処理（+0.2〜0.3V）を行なってSERS条件を整える。還元は中性水溶液で行ない、支持電解質としてKClを用いた。光源はアルゴンイオンレーザー（514.5nm, 50mW）、分光計は日本分光製のR-800型を用いた。電位を所定の値にステップさせて電解を開始し、直ちに分光計の掃引を行なう。

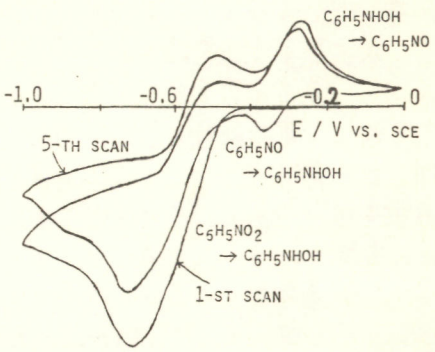


図1．ニトロベンゼン水溶液（5mM）のサイクリックボルタモグラム
KCl 0.1N, 掃引 50mV/s

3. 結果　図1にサイクリックボルタモグラムを示した。1-st scanを見ると、およそ−0.45V vs. SCEで還元が起こり始めることがわかる。前処理の後、電位を−0.5Vにステップさせた時のラマンスペクトルを図2(a)に示した。バンドの位置、強度から、観測された吸着種の一つ(A)はアゾベンゼンであることがわかった。電位を−0.8Vにステップさせた時の結果を図2(b)に示す。アゾベンゼンはほとんどなくなり、(a)で観測されていたもう一つの化学種(B)のラマンバンドが優勢になってくる。この化学種の同定、また、これらの吸着種が反応に如何なる役割を果しているかについて、さらに検討を進めている。

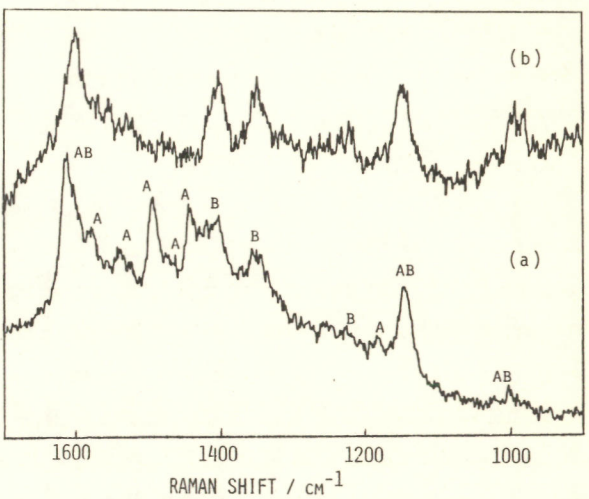


図2．定電位電解中の銀電極表面のラマンスペクトル
ニトロベンゼン 5mM, KCl 0.1N
(a) −0.5V vs. SCE, (b) −0.8V vs. SCE
Aはアゾベンゼンのラマンバンドを示す。

H. SHINDO, J. HIRAISHI, C. NISHIHARA

A 108　水素透過法によるヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応機構の解析(その3)
合金電極触媒について

(同志社大、工)　○山下 正通、福永秀史、竹村史昭

1、ヒドリドホウ酸イオン(BH_4^-)のアノード酸化反応は、接触分解反応により生成した吸着水素原子の放電が律速段階であるものとされている。そこで水素透過法を用いて、種々の電極触媒によるBH_4^-のアノード酸化反応に及ぼす影響を調べ、その反応機構を検討することを目的とした。

2、水素原子透過電極として、Δ鉄(2×50×50 mm)を用い、通常の表面処理の後、両面にニッケルめっきを施し、電極触媒として作用面にパラジウムを添付した。電解液は0.1M-$NaBH_4$ + 5M-NaOH溶液を用い30±1°Cの恒温下で定電位電解を行った。電解後のBH_4^-の酸化量はヨードメトリーで定量し、総通電量との差から水素ガス発生量を求めた。なお、照合電極として、酸化第二水銀電極を用いた。

3、図1に触媒金属めっき側界面での電位(E)に対して流れるアノード電流(I_a)および水素引き抜き側界面でのアノード電流(I_d)の関係を示した。その結果、ニッケルめっき上にパラジウムを添付することにより、I_aおよびI_dにそれぞれ2つのピークが認められ、第1のピークはともに同じ電位域にあるが、第2のピークではそれらの電位域が異なっている。このことは、I_dと水素発生量と対応させることにより説明することができる。すなわち、図2にE-I_dおよびE-水素発生量との関係を示す。図から明らかなようにI_dと水素発生量とは比例していることから、第1のピーク電位域ではBH_4^-の接触分解により生成した吸着水素原子の放電電流がI_aおよびI_dとして現われたものと思われる。また第2のピーク電位域ではそれ以外の化学種の反応が考えられる。

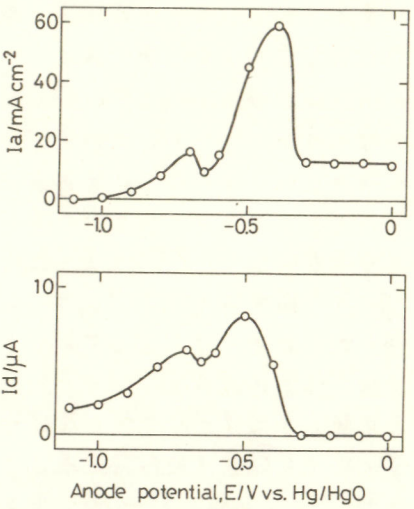


Fig.1 E-Ia and E-Id curves for the nickel electrode deposited with palladium in 0.1M-$NaBH_4$ at 30°C.

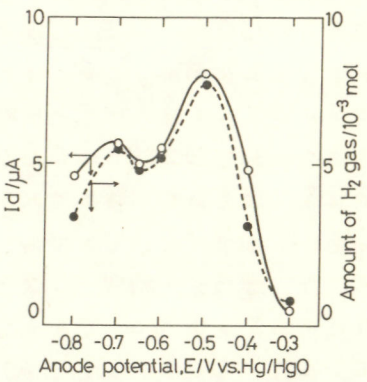


Fig.2 E-Id and E-H_2gas curves for the nickel electrode deposited with palladium in 0.1M-$NaBH_4$ at 30°C.

最後に本研究に協力して下さった本学工学部4回生、藤原 淳、平井啓弘、中島伸幸の各氏に感謝致します。また、Δ鉄をご提供戴いた新日鉄(株)に深謝の意を表します。

M.yamashita, T.fukunaga, H.takemura

A109　ミセル溶液中におけるジュロキノンとそのアニオンラジカルとの間の電子交換反応速度

東京工業大学　工学部　°前村好士，菅 耕作，青柳 茂

1．目的　ミセル溶液中における電子移動反応速度に関する研究がいくつか報告されているが、それらは主に交叉型電子移動反応（$\Delta G^{\circ} \neq 0$）に限定されており、いわゆる等核電子交換反応（$\Delta G^{\circ} = 0$）に関するものはあまり知られていない。本研究では、アニオン性、カチオン性及び非イオン性ミセル溶液中におけるジュロキノン（DQ）とそのアニオンラジカル（DQ^-）との間の電子交換反応速度定数の値を測定し、これらの速度定数と反応物のミセル中への可溶化状態との関係を検討する。

2．方法　アニオン性及び非イオン性界面活性剤としてそれぞれドデシル硫酸ナトリウム（SDS）及びTriton X-100（TX）を、カチオン性界面活性剤としてドデシル-，テトラデシル-及びヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（C_{12}-，C_{14}-，C_{16}TMABr）を用いた。DQ^-溶液はTHF中においてDQをアントラセンアニオンで還元し、生成したDQ^-Na^+の沈殿を分離し、それぞれのミセル溶液に溶解して調製した。電子交換反応速度定数の測定はESRスペクトルの線幅の増大から常法により行なった。

3．結果　水溶液及び各ミセル溶液中のDQ^-のESRスペクトルにおいて、g値及び等価な12個の水素原子核による超微細結合定数の値は同一であった。しかし、水溶液及びSDS溶液中のスペクトルが対称的であるのに対して、TX及びC_nTMABr溶液中のスペクトルは各ピークの線幅が異なり、非対称であった。この結果は、DQ^-のミセルへの可溶化によるDQ^-の回転運動の拘束の結果現れた異方性効果によるものと考えられる。非対称性の程度はC_{16}TMABr > C_{14}TMABr > C_{12}TMABr > TXの順序であった。図1にはDQを添加した場合のESRスペクトルの線幅の広がりのDQ濃度依存性と、それより見積った電子交換反応速度定数を示した。表1には吸収スペクトルから見積った各系における飽和濃度を示した。アニオン性ミセル溶液中の電子交換反応速度は非イオン性ミセル溶液の場合より遅くなっている。この結果は、非イオン性ミセル中にDQとDQ^-が濃縮され、両者の出合う確率が高まっているのに対し、アニオン性ミセルの場合には大部分のDQ^-が水溶液中にあり、負の表面電荷を持ったミセル中のDQと出合う確率が低下しているためであると考えられる。一方DQ及びDQ^-の分配が十分ミセル層に偏っているカチオン性ミセル溶液において、電子交換反応速度が極端に遅いのは注目すべき現象である。この結果はDQ^-がミセル表面の正電荷に強く捕捉されていることにその原因がある可能性がある。

図1

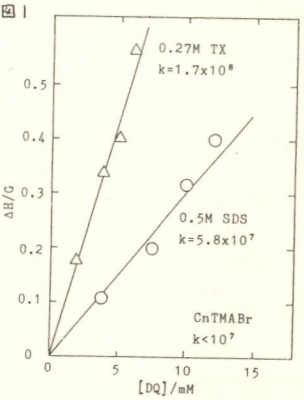


表1　各種溶液中におけるDQ及びDQ^-の飽和濃度
（単位 mM），測定温度 25 °C

	H_2O	0.5M SDS	0.5M C_{14}TMABr	0.27M TX
DQ	0.56	47.0	39.6	22.0
DQ^-	0.22	0.31	>1.26	>0.6

K.maemura K.suga S.aoyagui

A 110

SURFACE STATE EFFECTS ON THE ELECTRON-TRANSFER RATES AT THE GLASSY CARBON ELECTRODE.

°Rafael E. VASQUEZ, Akira KITANI and Kazuo SASAKI

(Faculty of Engineering, Hiroshima University)

Recently, there has been considerable interest in the modification and characterization of the electrocatalytic properties of carbon electrodes. In a previous work (1), evidence was found of direct involvement of carbonyl and/or quinone like surface functionalities on the adsorption-enhanced electron transfer of dopamine at electrochemically modified glassy carbon electrodes (GC-20). Taking into consideration the high electron density of the carbon oxigen bond of these surface groups we investigated in detail the effect exerted by the state of oxidation of GC-20 on the adsorption, as well as, the electrochemistry of electron deffi-cient aromatic compounds.

The surface modification procedure has been already described (1). The experiments were conducted at room temperature in 0.02 M Britton & Robinson buffers containing 10 % ethanol and 0.1 M $NaClO_4$ as the supporting electrolyte. The substances investigated included mono and dinitro substituted aniline, benzene, benzoic acid, benzonitrile, cathecol, chlorobenzene, phenol and toluene. The cyclic voltammetry showed strond adsorption of the depolarizers at the oxidized surface which in turn rendered easy the transference of electrons in respect to the unmodified state. Moreover, the adsorption was also remarkable for the product of the electrode reaction of meta dinitro substituted compounds. A linear free energy relation was found to be operating in the extent of adsorbent-adsorbate interaction. In addition, the adsorbed substances were susceptible of further transformation since, after numerous scans of the electrode potential, new signals were formed in correspondence with the decrease of the initial peaks. Precise identification of the adsorbed product has not yet been possible, however, cyclic voltammograms of phenylhydroxylamine and hydrazobenzene exhibited similarity with those resulting from the electrochemical reduction of the aromatic nitro compounds. Besides, the adsorbed substance was originated from a succeding chemical reaction which was highly catalyzed at the surface of the oxidized electrodes. An example of the electrocatalytic properties of the modified electrodes is illustrated in figure 1.

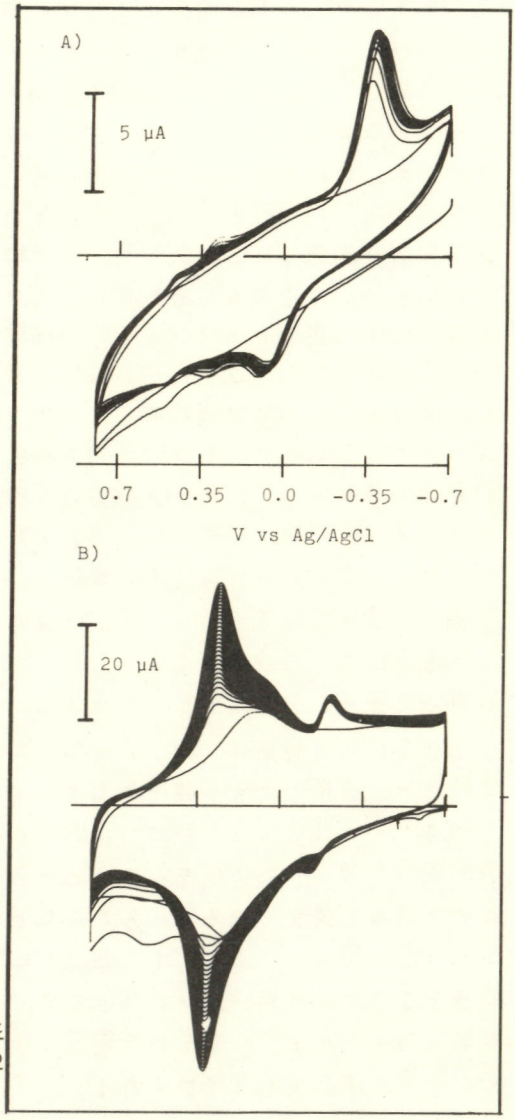


Fig. 1 Effects of the surface state on the current potential curves for 10^{-4} M hydrazobenzene. A)unmodified b)modified electrode. Geometric surface area 0.073 cm^2, scan rate 0.1 V/s, pH = 3.0.

1) R. Vasquez and H. Imai, Autumn Meeting of the Electrochem. Soc. of Japan B107, 1982.

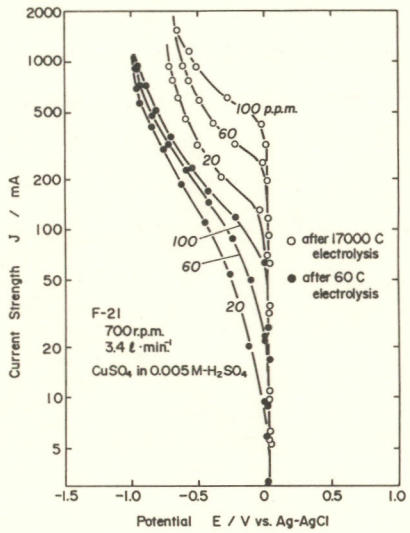
A111　希薄硫酸銅溶液の電解速度に対する電極上析出金属の蓄積効果

北海道大学工学部　○佐々木　健、石川達雄

（目　的）　著者等は、いわゆる積層型回転二重電極電解槽を用いることにより、希薄溶液から重金属を短時間に能率よく回収できることを示してきた。この電解槽では、電極を一段おきに回転することにより物質移動を促進し、高い電解速度を達成できるが、更に、析出金属が粉体で電極面に蓄積することにより、電解速度をより向上できることを既に報告した。本報告では、この効果を定量的に明らかにするために、上記電解槽の単位電極から構成される電解槽を用いて、析出金属の蓄積と分極曲線の関係を調べたものである。

（方　法）　積層型回転二重電極電解槽は、通常、交互に積層させた5個の回転電極、4個の静止電極、および上下の端子電極からなる。本報告で用いた電解槽は、1個の回転電極（直径54 mm）と上下の静止電極（直径60 mm）から構成され、端子カソードを試験電極とした。電極はグラファイト製で、電極の下の面には高さ2 mmのアクリル製のヒレ4枚がとりつけられており、スペーサによって極間3 mmに保持した。電極の回転数は700 r.p.m. である。100 ppm以下の銅含有溶液20 ℓを3.4 $\ell \cdot min^{-1}$の流量で循環しながら、定電位電解し、析出銅の蓄積に応じて適宜分極曲線を測定した。その際、デジタルメモリーおよびシンクロスコープを用いて電位の初期の立ち上りを観測し、オーミック降下を決定し、測定電位から除いた。なお、電位は銀－塩化銀電極に照合して示し、電解の進行と共に銅濃度の低下が問題になる場合には、濃厚硫酸銅溶液を滴加して補正した。

（結　果）　100 ppmの溶液中で定電位電解を長時間継続すると、初期には析出銅の大部分は電極上に蓄積し、設定電位により異なるが、10000 ～ 15000 クーロンの電解で蓄積銅の層厚が1 mmに達し、ヒレによって連続的に排出されるようになる。それに対して、電流値は、初期の急上昇からゆっくりした増大を経過してほぼ一定値に達する。その時、分極曲線もみかけ上最大活性を示すようになる。図に－250 mVで電解し最大活性に達した電極と、電極表面がほぼ銅で覆われたと考えられる、60 クーロン電解後の電極で得られた分極曲線を比較して示した。溶液は20, 60, 100 ppmである。この系では、銅の析出反応の他に酸素還元反応、水素発生反応などの副反応が起きているために正確な算出はできないが、析出銅層の存在により活性がおよそ5倍になっていることがわかる。これは、電極上の析出銅層のために、電極面積が増大すること、および電極面の粗さに起因する撹拌効果が向上するためと思われる。しかし、析出粉体層は安定性に欠ける場合が多く、現在、安定でしかも再現性の得られる形成条件を検討中である。



T. Sasaki, T. Ishikawa

A112　　溶融 Na_2S_3 中における Mo, W 被膜の耐食性

京大工　渡辺信淳・菅 伸治・鄭 容室・中島 剛

1. Na/S 電池は、350°C で作動する高温型溶融塩二次電池であり、従来の鉛電池と比較して、理論エネルギー密度が約 750 wh/kg と非常に大きく、電気自動車やロードレベリング用電池としての実用化が待たれている。その実用化には解決されねばならない課題の一つに著しい腐食性を有する多硫化ソーダ（Na_2S_x）を収納するための容器材料の開発がある。従来の研究において電池容器材料としてモリブデンが良いとされているが、高融点で酸化に弱いため、溶接加工は適切でない。我々は、黒鉛や銅を基板として、CVD法（$MoF_6(g) + 3H_2(g) \longrightarrow Mo(s) + 6HF(g)$），（$WF_6(g) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 6HF(g)$）により、モリブデンおよびタングステン被膜を得、これら被膜の多硫化ソーダ（Na_2S_x）中での耐食性を検討した。

2. Na_2S_3 の調製は、N_2 気流中トルエン溶にて金属ナトリウムを溶融分散させ理論量の硫黄を少量ずつ添加して、Na と反応させ還流後真空乾燥によってトルエンを除去した。

Mo, W 被膜は、当研究室試作の CVD 装置により作成し、基板として、(株)東洋炭素社製等方性黒鉛（IG-11）、および銅板を用いた。CVD 反応条件は、反応温度 550°C, ガスモル比（$H_2/MF_6 = 6$）である。被膜の耐食テストは、パイレックス容器に多硫化ナトリウム（Na_2S_3）を入れたパイレックスガラス製ルツボを入れ、電気炉に設置する。真空に引きながら除々に 100°C 付近まで昇温し、8時間ほど保持し、その後アルゴン気流中で昇温して、Na_2S_3 を融解した後、試験片を浸漬する。一定時間後引上げて試験片を X線回折・ESCA・X線マイクロアナライザー等で分析した。

3. カーボンおよび銅板上にコーティングした試験片を 350°C の溶融 Na_2S_3 に 10～40 時間浸漬し、被膜の変化を調べた。タングステンコーティングの場合、図に示すとおり WS_2 が表面に生成しているのがわかる。しかしながら長時間の浸漬においては、腐食される。WS_2 層の厚みは、浸漬時間に関係なくほぼ一定であった。このことより、一度生成した WS_2 層が漸次溶融 Na_2S_3 中へ溶解あるいは、はく離しているものと思われる。一方、モリブデンコーティングしたものは、浸漬により、MoS_2 が生成しこれが保護被膜となり、内部への腐食を防いでいる。このことより、モリブデンコーティング被膜は、容器材料として十分使用出来ると思われる。

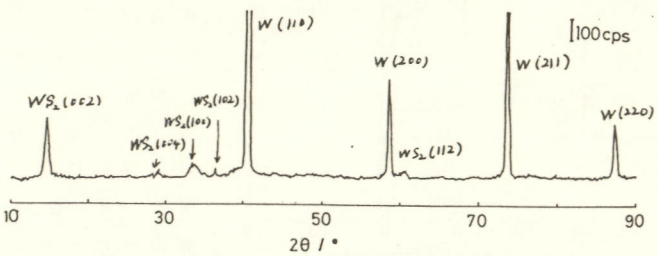


Fig.11 X-ray diffraction pattern of W film after immersion in molten Na_2S_3

N. WATANABE, S. KAN, Y. CHONG, T. NAKAJIMA

A113

低融点溶融塩浴からの高融点金属被膜の生成（Ⅱ）

山梨大工　平山成生，坂本俊樹，初鹿敏明，鈴木喬
昭和女子大　早川保昌

1．我々は先に低融点溶融塩であるギ酸アンモニウム浴およびその関連浴から低温で電解により銅板上にモリブデン，クロムの金属被膜とモリブデン－クロム合金被膜を得た。またこれらの電析被膜の特性と構造を検討した結果，電析の際これらの金属が基板の銅と合金あるいは金属間化合物を形成することが考えられることから，今回は陰極としてニッケル板を用い銅基板と同様な条件で電解を行ない，その影響を調べた。

2．三酸化モリブデン（Mo_3）をギ酸アンモニウムを主体とする浴に溶解させ，白金板（5×5 cm）を対極として希硫酸およびアルカリ液で前処理したニッケル板（3×3 cm）上に定電流条件下でモリブデンを電析させた。電解前後の浴の吸収スペクトルを測定しモリブデンの溶存状態の変化を調べた。得られた電析被膜はＳＥＭ，ＥＰＭＡ，Ｘ線回折状態をESCA，ＡＥＳで調べた。また電析被膜の性質を調べるために表面を（1×1 cm）残して他を絶縁した試料を作って電気化学的な腐食試験を行なった。

3．120°CでMoO_3を溶解させた浴は橙色を呈し，この時の可視吸収スペクトルからMo(Ⅲ)はMo(Ⅴ)およびMo(Ⅳ)に還元されていることが認められた。電解につれ赤色に変化し，さらに還元が進むと光沢のある金属被膜が得られるようになった。表1にその時の電解条件を示す。電解により得られた電析被膜は平滑な灰銀色でニッケル基板面と外観上ほとんど変らない。またＸ線回折ではモリブデンのピークはハッキリと認められないが，EPMAで検出できることから銅基板上より薄い膜厚の電析被膜が生成したものと考えられる。そこでＥＳＣＡ，ＡＥＳのスペクトルの測定により表面状態を調べてみるとモリブデンのピークはMo(Ⅳ)に帰属し，酸化物が電析被膜表面に存在していることが判明した。ひき続いてアルゴンイオンでエッチングすると，ニッケルのスペクトルが次第に大きく現われてくる。それにつれて，酸素のスペクトルは低エネルギー側にシフトし，ピークも減少してくることから酸化物から金属状態を示すようになる。この時モリブデンのスペクトルはエッチングにつれて消えてしまう。ここでモリブデン電析被膜の厚さをエッチング速度から見積ると，1μm位のものと推定される。次に30°C，5% NaCl 水溶液中の測定結果を図1に示す。ニッケル板上に電析した被膜は膜厚が薄いにもかかわらず，モリブデンの少量の析出によりニッケルの耐食性が改善されることが認められる。

表1 for molybdenum electrodeposition

$HCOONH_4$	(l)	1
MoO_3	(g/l)	6
Current density	(A/dm^2)	0.4 ~ 1.0
Temperature	(°C)	50

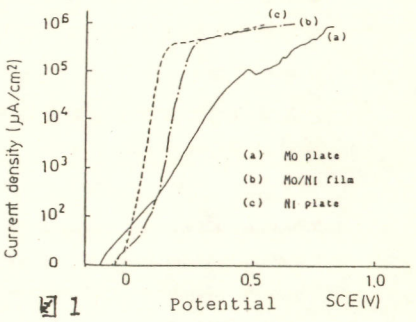


図1

S.Hirayama, T.Sakamoto, T.Hatusika, T.Suzuki, Y.Hayakawa

A114

無電解めっきニッケル合金皮膜のアルカリ溶液中における酸素発生反応

早稲田大学理工学部　○谷ッ田雄司，酒井浩志，遠坂哲彌

1．目的　無電解めっき法により作成したニッケル合金皮膜の酸素発生反応に注目し、酸素発生領域における酸化皮膜の挙動を、ＦＦＴインピーダンス法[1]を用いて検討した。

2．方法　ニッケル合金皮膜は、水素化ほう素ナトリウムを還元剤として得たＮｉ－Ｂ合金皮膜およびジアリン酸を還元剤、クエン酸を錯化剤として得たＮｉ－Ｐ合金皮膜を用いた。溶液は１ＭＫＯＨ溶液、参照極は同一溶液Ｈｇ－ＨｇＯ電極を用い、精製Ａｒガスで脱酸素、－１．２０Ｖで３分間カソード還元処理後室温にて測定を行なった。

3．結果　上記の方法により作成したニッケル合金およびニッケル電極の酸素発生電流－電位曲線をＦｉｇ１に示した。これよりＮｉ－Ｂ（Ｂ：６ｗｔ％）電極は、通常のＮｉ溶融電極と比較すると、低過電圧領域ではほぼ同じ電流値が得られる。これに対しＮｉ－Ｐ（Ｐ：１２．２ｗｔ％）電極は、酸素発生全域にわたり電流値は低い。これよりＮｉ－Ｂ電極は酸素発生に対し活性があり[2]Ｎｉ－Ｐ電極は耐食性がよいと推測される。アルカリ溶液中のニッケル電極の酸素発生は時間とともに抑制されるが、電極を０．６Ｖより卑な電位にもどすことにより活性回復がみられる[3]。この現象を検討した代表例をＦｉｇ．２ａ）に示す。０．７Ｖ電解１２分後０．６Ｖに１２分間もどすと明らかに活性回復がみられる。０．７Ｖでは、Ｆｉｇ．１の結果と対応してＮｉ≧Ｎｉ－Ｂ＞Ｎｉ－Ｐの順となっている。Ｆｉｇ．２ｂ）は、Ｎｉ－Ｂの各時間ごとのインピーダンス測定例である。酸素発生反応に対する等価回路は、図中に示したものが適当と考えられ[4]これより反応抵抗Ｒｒは、活性変化を敏感に示し、回復後は酸化皮膜を劣化しにくくしていると考えられる。また容量成分も解析し、酸化皮膜表面の挙動について検討を行なった。

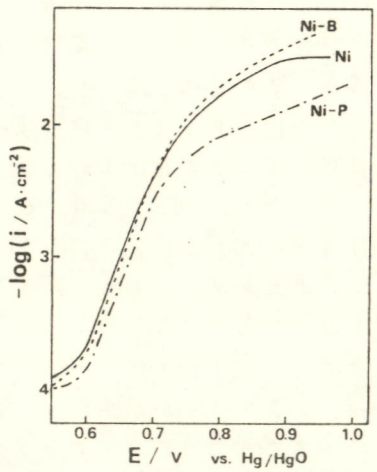


Fig.1 Tafel lines for oxygen evolution reaction on nickel and nickel alloy electrodes in 1M KOH at 1 mV/s.

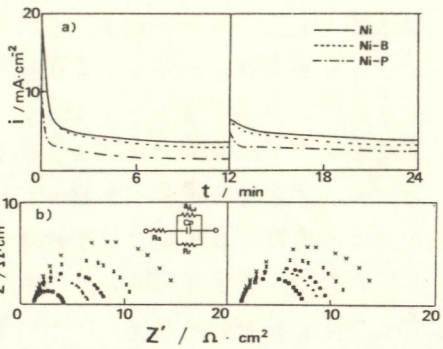


Fig.2 Rejuvenation effects of oxygen evolution reaction on nickel and nickel alloy electrodes in 1M KOH at 0.7 V, Rejuvenation at 0.6 V for 12 min.
a). i - t curves
b). Representation of impedance for time - variation on Ni-B,
■: 5s, ▲: 30s, ●: 1min, ×: 3min, ×: 10min

1) T.Osaka and K.Naoi, Bull.Chem.Soc.Japan,55,36(1982).
2) T.Osaka,H.Ishibashi,T.Endo and T.Yoshida, Electrochem.Acta,126,339(1981).
3) P.W.Lu and S.Srinivasan, J.Electrochem.Soc,125,1416(1978).
4) S.Iseki,K.Ohashi and S.Nagaura, Electrochem.Acta,17,2249(1972).

Y.yatsuda, H.sakai and T.osaka

A115 ポーラロ極大波ー液-液界面における対流パターン生成

職業訓練大学校°松尾俊郎，石川圭介，青柿良一．
AHS.ジャパン 牧野徹

1目的 ポーラログラフにおける極大波の原因として、我々は従来から水銀電極界面の界面張力が電極に加わるゆらぎにより局部的に変化する現象に基礎におく不安定成長理論を展開してきた。その結果生じる界面における流動により、ラセン状の対流セルが形成されることが予想されたので、本報告ではこの対流セルを実際に観測することによりこのような対流セルのもつ様々な性質の解明を目的とした。

2方法 図1にあるように、円筒状の電解セルを用いて、作動極を円形の水銀プールとし白金網をその上部に対極として設置した。照合極には水銀メッキをほどこした白金線を使用した。電解液としては、$Hg(NO_3)_2$ 10^{-3}M溶液を用い、支持塩としては KNO_3 10^{-1}Mを加えた、さらに水銀界面の運動を写真にとるために活性炭をトレーサーとして加えた。

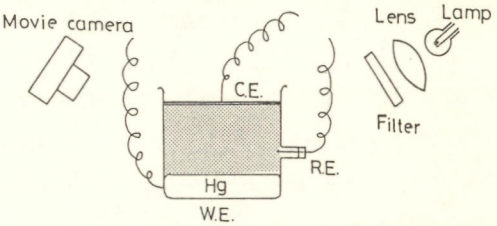


図1 実験操置

3結果. 定電位ステップを水銀に加えて、水銀を析出させると同時に平面水銀極に対流セルが出現する。図2は、過電圧 $\eta = -350$ mV で反応開始$\frac{1}{2}$秒後における対流セルの写真撮影結果である。特徴的な点は、各パターンの中心付近にへそ状の不動点が必ず存在する点である。これは、図3の理論的対流モデルにおける渦の中心に相当するものであると考えることができる。これは溶液中に吸込み口と湧出し口ができそれを中心に溶液がラセン状の運動をしていることを示すものである。この点をより明確にするために 図4に示すように計算機により、電極系の断面図を作り溶液の速度分布を描かせた。明らかに界面状に吸込み口と湧き出し口が現われる。また、流速の分布図は、界面近傍で最も対流速度が大きくなることを示している。

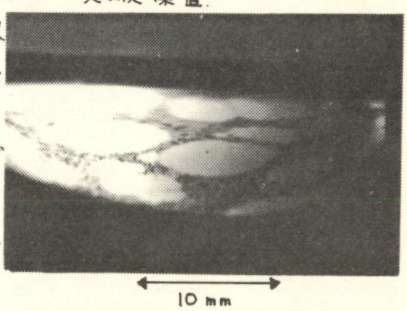


図2 水銀表面上に形成される対流パターン

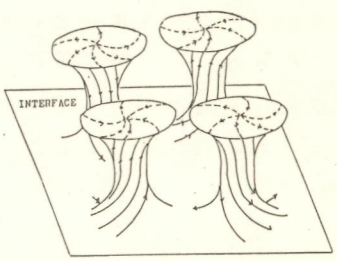


図3. 対流パターン

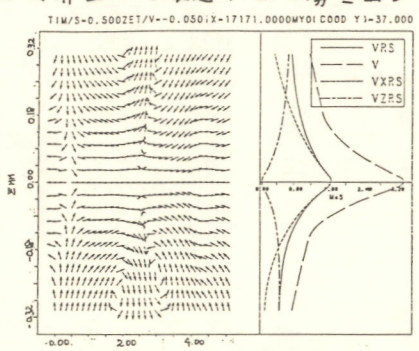


図4. 水銀界面の断面図．対流速度分布．

°T. MATSUO, K. ISHIKAWA, R. AOGAKI, T. MAKINO

A 116　SnO_2 薄膜電極のインピーダンス特性

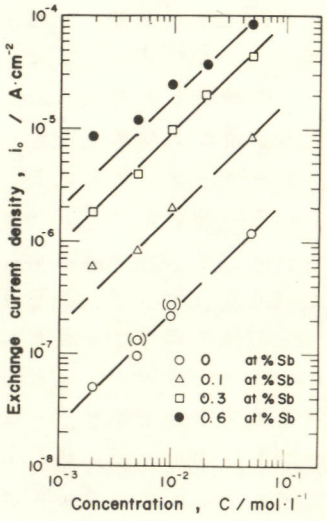
東京工業大学　工学部　°高野　晋一　　春山　志郎

東京工業大学　工学部付属工高　　中村　豊久

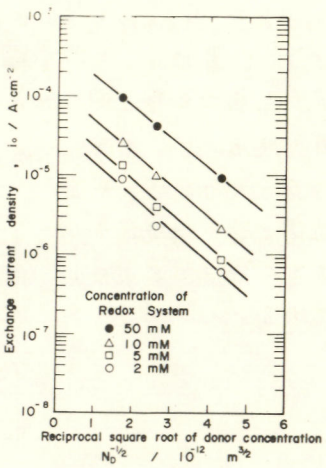
1．目的　半導体電極の特性を評価する方法として界面容量のMott—Schottky plotが一般に利用されているが、幅広い周波数領域における交流インピーダンス測定による報告例は数少ない。本報告ではn型SnO_2電極を用いて交流インピーダンス測定を行ない　この結果に基づいて溶液一半導体界面における電気的性質、特にRedox系（フエロシアン／フエリシアン）反応機構について考察を行なった。

Sb %	Donor density
0	4.0×10^{21} (m^{-3})
0.1	5.4×10^{22}
0.3	1.5×10^{23}
0.6	3.5×10^{23}

2．方法　試料は$SnCl_4$と$SbCl_3$を所定量混合させスプレー法によりガラス板上にSnO_2を形成させた。測定はポテンシオスタットにより定電位に拘束し、これに微弱な交流電圧を印加した。測定周波数は100kHz~10mHzまでFRAにより自動掃引し、インピーダンスと位相差を求めた。溶液はホウ酸一ホウ砂緩衝溶液、およびこれにRedox系としてフエロシアンフエリシアンを添加し48 hr. 以上精製N_2ガスで脱気した。



3．結果　Borate中のSnO_2電極の交流インピーダンスには2つの時定数成分があり、高周波の容量成分は0.3~0.01μF·cm^{-2}の範囲にありその電位依存性はMott—Schottkyに従う。さらに高周波での抵抗成分は電位依存を示さないが、ドナー密度によって影響を受ける。対する低周波での容量成分は2~10μF·cm^{-2}の値をとり、容量の逆数と電位は直線関係を示す。低周波での抵抗成分は数MΩ·cm^{2}である。ここでBorate中にフエロシアン／フエリシアンを添加した場合、ある規則性をもって低下してくる。Redox Potentialにおいてこの抵抗成分が電荷移動移行に対応するならば、この値より交換電流密度i_0が求まる。i_0とRedox濃度には比例関係が成立している。（上図）次に一定のRedox濃度におけるi_0とSnO_2のドナー密度N_Dには下図の関係が成立し、SnO_2とRedox系との電子の移行過程はトンネリングによって決定されていることが分かった。



S．Takano　T．Nakamura　S．Haruyama

A117

GaAs/溶液界面での電子移動反応と表面準位

東大生研

○桜田雅久　會川義寛　鋤柄光則

1. 目的　半導体素子の特性には、半導体界面の性質が大きく関わってくる場合が多く、実用界面の設計に際し、その界面特性を探求することは極めて意義が大きい。半導体/溶液界面を用いるデバイスにおいては、その界面特性は、半導体の溶解反応、光腐蝕反応等の電気化学反応の困難性ゆえに、完全には解明されていない。本研究ではn型GaAsと水溶液との界面の特性に対する電極電位、溶液pH、照射光等の影響を検討した。

2. 方法　実験にはn型単結晶GaAs（Teドープ，Siドープ）を用い、溶液との接触面は（100）面を用いた。各測定前には、H_2SO_4・30%H_2O_2水 1:1混合液でエッチングを行った。測定は通常の3極セル方式を用い、対極には白金板、参照極にはSCEを用いた。

3. 結果　n-GaAs/0.2M KNO_3水溶液界面のアノード電流電位曲線を図1に示す。暗所においては、電極電位 $V=0.7$ V vs. SCE附近よりGaAs反転層によるアノード電流が流れる。光照射下においては、容量測定より得られたフラットバンド電位 V_{fb}（pH 7では−1.4 V vs. SCE）より正の−1.0 V vs. SCE附近より光電流が立ち上がる。ところが、半導体の電極電位を一旦負（$V=-2.0$ V vs. SCE）に設定した後に同様の測定を行ったところ、暗電流は $V=0.8$ V vs. SCE附近に、光電流は V_{fb} とほぼ同じ約−1.4 V vs. SCEより流れ始め、$V=-1.0$ V vs. SCE附近に、新たなピークを生じた（図1破線）。これらのピークは、いずれもそのピーク電流値は電極電位の走査速度に比例する（図2）ので、GaAsの表面過程に対応していることが示唆される。負電位設定後の状態（状態Aとする）と通常の状態（状態Bとする）ではその光電流過渡応答に差異があった（図3）。状態Bでは光照射と共に定常光電流（i_2）が流れるのに対し、状態Aでは一旦アノードピーク（i_1）が生じた後に、光電流は減小し、次いで増加し、その後定常光電流（i_2）に達する。この間に電極表面は状態Aから状態Bへ転移する。また、溶液のpHを変化させ同様の測定を行ったところ、pHが2以下では図1の破線部に相当するピークはみられなかった。以上の結果より、電極電位を負（−2 V以下）に設定すると As^{3-} が溶出しGaAs表面はGa金属で被覆され（状態A）、これを正電位設定あるいは光照射することにより、表面Ga金属は溶解し（図1の破線ピークに相当）、新たなGaAs面（状態A）があらわれることがわかった。

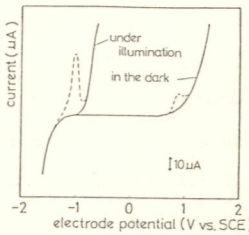


図1. アノード電流電位曲線

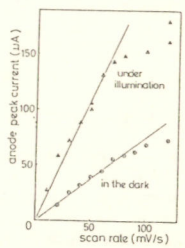


図2. アノードピーク電流と走査速度の関係

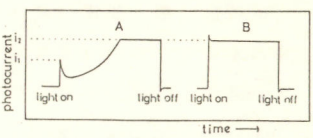


図3. 光電流過渡応答

M. Sakurada, Y. Aikawa, M. Sukigara

A118

無電解ニッケル合金皮膜および触媒層のＲＢＳ（Rutherford Backscattering Spectroscopy）による非破壊解析

早稲田大学理工学部　遠坂哲彌，°小岩一郎
Institute of Physics, Univ. of Aarhus　L. G. Svendsen

１．目的　　非破壊試験法として深さ方向の元素分析が行なえるＲＢＳ法を利用して、無電解めっきにおける、表面の触媒化法、触媒層の状態および析出したニッケル合金皮膜へのいくつかの基板および触媒方法の影響について考察することを目的とした。

２．方法　　皮膜としてはクエン酸３ナトリウムを錯化剤とするアルカリ浴からのＮｉ系合金皮膜を用いた。基板としてはAl_2O_3とポリイミドを使用し、表面触媒化は、Ｐｄを真空蒸着（Ｖ．Ｅ）する方法と、$SnCl_2$ $PdCl_2$の各塩酸液による２液型（Ｓｎ／Ｐｄ）を２回繰り返す方法を用いた。ＲＢＳスペクトルは、5×10^{-7} torr以下の真空中で２ＭｅＶ $^4He^+$イオンビームを試料に垂直にあて１６０°の位置に設置した５０㎟検出器により得た。

３．結果　　表１に、基板と前処理方法のＮｉ－Ｐ皮膜の組成への影響を示した。基板や前処理方法を変えてもＮｉ－Ｐ皮膜の組成はほぼ一定である。一方、同条件で真空蒸着したＰｄの膜厚はポリイミド上では１６.３Åであるのに対し、アルミナ上では１０.２Åである。図１は、基板としてアルミナとポリイミドを用い、同じ触媒化（Ｐｄを真空蒸着）を行いその後１０秒間Ｎｉ－Ｐめっきに供したもののＲＢＳスペクトルである。析出速度はアルミナ上の方が４０％程度高い。従ってＰｄに相当するピークはアルミナ基板上の方がより低エネルギー側にシフトするはずであるが、図２から明らかな様にアルミナ上の方が高エネルギーに位置している。つまり、アルミナ基板上の方がＰｄがＮｉ－Ｐ皮膜中に大きく拡散している事がわかる。また、Ｐｄ膜厚はアルミナ基板内にＰｄが拡散し、基板との混合層を形成するため存在量が少なく表われると考えられる。図２に析出時間と膜厚の関係を示した。触媒層の厚さが増加する程、析出速度は減少している。また触媒層が薄い場合と２液型が同様な傾向して大変興味深い。

1) Ｌ．Ｇ．Ｓｖｅｎｄｓｅｎ，遠坂，沢井；金属表面技術協会，第６６回学術講演大会要旨集ｐ２２（１９８２）

Table 1 Effect of substrates and type of activation on average stoichiometry for Ni-P films.

Type of sample	Type of activation	Composition in atomic% Ni	P
Ni-P on polyimide	V.E. 16.3 Å	81.4±1.0	18.6±1.0
Ni-P on Al_2O_3	V.E. 10.2 Å	81.5±4.6	18.5±4.6
Ni-P on polyimide	Sn/Pd	79.3±0.5	20.7±0.5
Ni-P on Al_2O_3	Sn/Pd	80.1±1.7	19.9±1.7

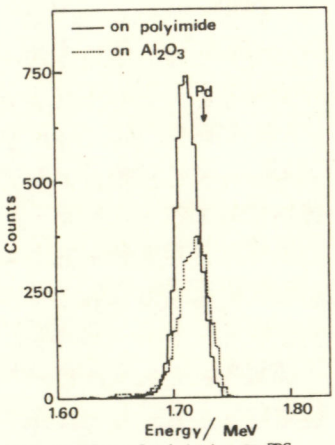


Fig. 1 Effect of substrates on RBS signals.

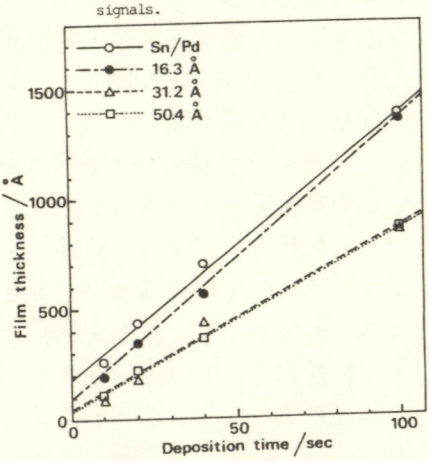


Fig. 2 Typical relation between film thickness and deposition time of Ni-p on PI.

T. Osaka, I. Koiwa, L. G. Svendsen

A119　ラザフォード後方散乱による鉄の酸化挙動の研究

名古屋大学工学部原子核工学科

○酒井　均　辻　利秀　内藏奎霜

○目　的

573K付近における鉄の酸化では、従来主に高感度の重量測定により、間接的に酸化膜生長が研究されたが、本実験では、ラザフォード後方散乱分光（RBS）を用いて、直接酸化膜厚さを測定し、また、酸化速度の酸素分圧依存性について、従来の減圧法に対し、全圧1気圧での精密な酸素分圧制御により測定し、従来法との比較をする。さらに、後方散乱メスバウア分光によるピーク面積と酸化膜厚さとの相関を見出す。

○実験方法

純鉄（99.5%）を圧延し、15×15×0.5mmに切り出し、SiC紙で磨き、エチルアルコールで脱脂した。シュウ酸(10g)－過酸化水素水(20ml)－水(270ml)溶液中で、323K、5分間化学研磨し、過塩素酸（10ml）－氷酢酸(190ml)溶液中で約1分電解研磨した。その後973K、真空中で2時間アニールし、再び化学研磨、電解研磨する。安定化ジルコニア固体電池を用い、アルゴン気流中に酸素を出し入れすることにより、測定温度573Kで、酸素分圧を $\log(P_{O_2}/Pa) = -1.0 \sim 2.0$ の範囲、±0.1の精度で制御した。RBSの入射粒子には、酸化膜が厚い場合（>300nm）には、1.0MeVのH－1が、薄い場合には、1.5MeVのHe－4を用いた。メスバウア分光では、後方散乱電子をHe-CH_4ガスを流した比例計数管で計数した。

○結　果

RBSのスペクトル（図1）から酸化膜厚は、5%程度の誤差で決定できたが、マグネタイト、ヘマタイト層の区別はできなかった。6時間酸化後では、低酸素分圧では空気中と比較して、従来報告されているように、厚い酸化膜が形成されたが、酸素分圧依存性については、従来の結果[1]と異なっている。メスバウア分光によって得られた全ピーク面積に対する鉄ピーク面積の割合Pと酸化膜厚さdとの関係が次の式で表わされた（図2）。

$$d(nm) = -1.99 \times 10^2 \ln P \quad (40 - 380\ nm)$$

この式はGraham ら[2]がマグネタイトのみの酸化膜に対して決定した式と良い一致を示した。

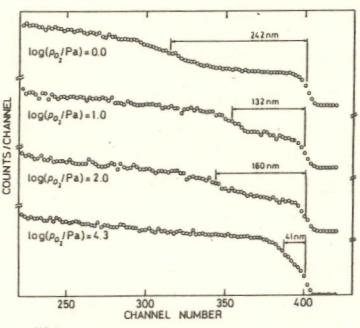


FIG.1
RBS SPECTRUM FOR IRON SPECIMENS OXIDIZED FOR 6H AT 573K

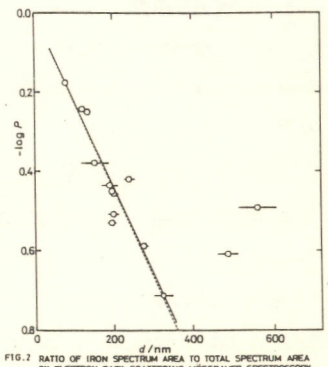


FIG.2 RATIO OF IRON SPECTRUM AREA TO TOTAL SPECTRUM AREA BY ELECTRON BACK-SCATTERING MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AGAINST IRON OXIDE THICKNESS BY RBS
—— GRAHAM et al.(1978)　—○—○— This work

参考文献

1) W.E.Boggs et al.; J.Electrochem. Soc., 112, 539 (1965)

2) M.J.Graham et al.; Oxid.Metals, 12, 247 (1978)

H. Sakai　T. Tsuji　K. Naito

A 120　RSDEによる酸性塩化物中のFe-Cr合金の不動態・過不動態溶解の研究

小山工業高等専門学校　奥山　優、糸井康彦

1. 目的

ステンレス鋼等の耐食合金に関する基礎研究として不働態領域でのそれ等の挙動を知ることは局部腐食を含め腐食研究の上で極めて重要である。しかし多くの研究は表面に生成する不働態皮膜に注目する場合が殆んどで、不働態領域でのアノード溶解挙動について詳しい研究は余りないようである。本研究はFe-Cr合金を試料として不働態領域における合金の溶解挙動を回転スプリット・リング・ディスク電極法（RSRDE）を応用して、溶解イオンをin situに分離定量しようと試みるものである。またFe-Cr合金はCr成分が過不働態溶解を起す合金であり、不働態皮膜との関連からも重要と考えられ、この現象まで含めてこれ等の領域での溶解反応や、選択溶解性について検討を試みるものである。

2. 実験方法

試料にはFe-30 wt.% Cr合金を用いた。また比較として純Cr（東洋ソーダ製、99.99%）と純Fe（99.9%）を用いた。溶液は1N HCl溶液を主として用い、pHを変化する場合にはNaClを添加してCl^-濃度を1 mol/lとして溶液を調製した。回転スプリットリング-ディスク電極は、ディスク試料径3 mmφ、リングはカーボンで、内径外径各々4, 6 mmφ、半リングについての理論捕捉率は0.16であった。分極にはトリプルポテンシオスタット、主として試料は電位スウィープによる分極を行なった。

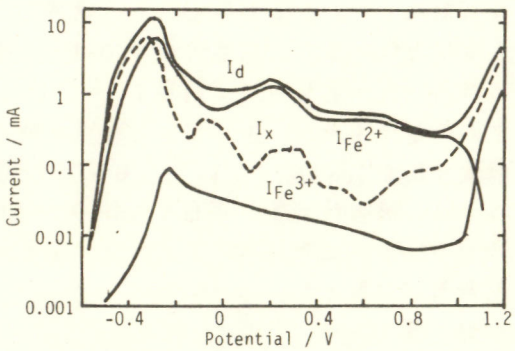


Fig. Polarization curve of Fe-30wt.%Cr alloy and I_{Fe}^{2+}, I_{Fe}^{3+} and I_x in 1N HCl

3. 実験結果

Fe-Cr合金の不働態及び過不働態領域での溶解イオンはFe成分としてFe^{2+}、Fe^{3+}、Cr成分としてCr^{2+}、Cr^{3+}、Cr^{6+}が考えられる。この様に多数の為、Fe成分とCr成分を別々に回転リング-ディスクによって求めた。その結果を図に示した。Fe成分について溶解は主としてFe^{2+}であり、わずかにFe^{3+}が溶解している。下図のCr成分については不働態領域で溶解が認められないが、これはCr^{3+}が捕捉できない為で、この領域でCr^{3+}として溶解しているものと考えられる。過不働態領域ではFe^{3+}とCr^{6+}が溶解するが、量的な点については現在検討を加えている。

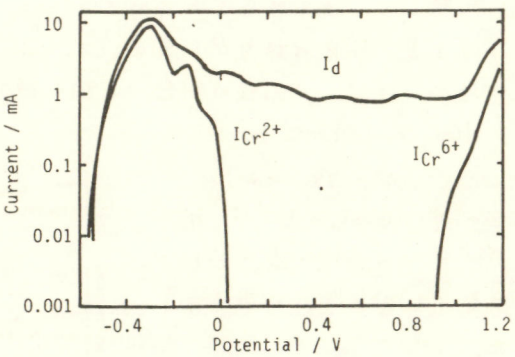


Fig. Polarization curve of Fe-30wt%Cr alloy and I_{Cr}^{2+} and I_{Cr}^{6+} in 1N HCl

M. Okuyama, Y. Itoi

A 121　エリプソメトリーによる銅電極の不働態生成機構の解析

(同志社大.工)○山下正通, 加藤正実, 井上伸也, 竹村英昭

1. アルカリ溶液中における銅電極のアノード酸化反応の初期過程で生成する不働態被膜の挙動をエリプソメトリーで追跡し, その生成機構を解析するとともに, インヒビター(BTA)添加の効果についても検討した。

2. 試料電極として99.99%の銅板を用い, 前報[1]と同様の方法により, 前処理を行い, 島津製Model EP-10エリプソメーターで生成被膜の厚さを解析した。電解液は充分脱酸素した1M-KOH溶液を用い, −0.77V(vs. Hg/HgO)で20分間定電位還元した状態を光学基準面とし, その後, 所定の条件で定電位酸化を行い, ついで定電流還元をした。

3. 図1には−0.35V(vs. Hg/HgO)で定電位酸化させた場合のクロノアンペログラムとクロノエリプソグラムを示す。また同じ条件で30 min定電位酸化したのち, −90 μA/cm² で定電流還元した場合のクロノポテンショグラムとクロノエリプソグラムを図2に示す。同様にして−0.4Vから+0.5Vの範囲で酸化電気量Q_aと還元電気量Q_cを求めその比Q_c/Q_aを算出した結果を図3に示した。−0.3V付近の電位はCu_2O被膜生成電位に相当しておりQ_c/Q_aの比が1に近い値を示している。これはCu_2Oの生成時に銅が直接酸化物を形成したものと考えられる[2]。−0.2V付近でのQ_c/Q_aの比が小さくなっているのはCu_2Oが溶解してCuO被膜を形成するいわゆる溶解析出機構をとっているものと思われるこの場合, Cu_2Oはp型半導体であることが知られているので[3], BTAを添加した場合の光照射の効果なども検討する必要があろう。

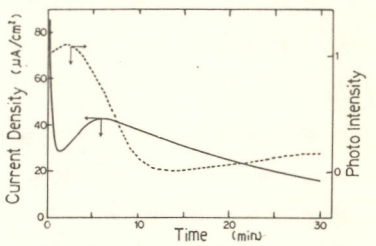


Fig.1 Anodic oxidation curve of copper at −0.35V(vs.Hg/HgO) and change of photo intensity.

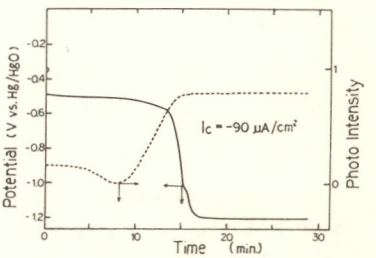


Fig.2 Cathodic reduction curve of copper anodically oxidized for 0.5h at −0.35V(vs.Hg/HgO) and change of photo intensity.

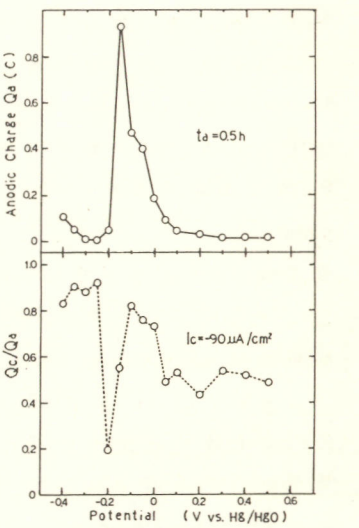


Fig.3 Relation between electric charge Qa passed during 0.5h-anodic oxidation and anodic potential.
And ratio of cathodic charge Qc required for oxide film reduction to anodic charge Qa

文献

1) 山下正通, 尾形邦嘉, 平山大造, 井上伸也, 竹村英昭, 電気化学 50, 157 (1983).

2) Seo,M., T.Iwata, N.Sato, Bull.Faculty of Eng.Hokkaido University, No.102,93(1981).

3) Ose,E.K., I.L.Rosenfeld, Boshoku Gijutsu, 29,215(1980).

M.yamashita, M.kato, N.inoue, H.takemura

A122　チャンネル・フロー・電極法による鉄およびクロムのアノード溶解の研究

東京工業大学　工学部

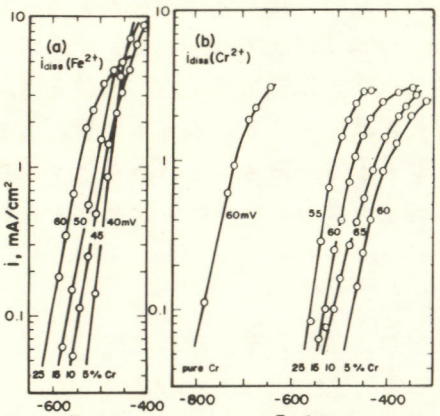
°西村俊弥，湯浅俊哉，水流　徹，春山志郎

（目的）　酸性溶液中における金属のアノード溶解機構の研究には通常の分極曲線の測定以外に実際に溶出しているイオン種とその量をin situに知ることが重要である。前報まで、チャンネル・フロー電極法を鉄およびクロムのアノード溶解に適用し、内部分極曲線の測定等から、溶解機構を検討するとともに、この方法がアノード溶解の研究に極めて有用であることを報告した。本報では、この方法により鉄とクロムのアノード溶解機構を調べ、さらに鉄－クロム合金のアノード溶解機構を検討した。

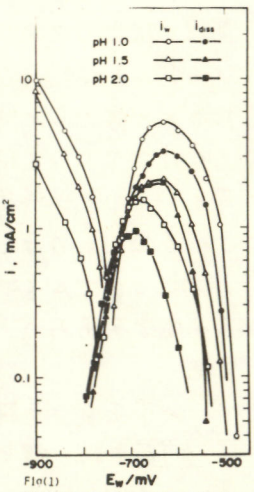
（実験方法）　二重電極の上流にある試料極（WE）には、高純度クロム（東洋曹達，>99.99%）、または鉄－クロム合金（5，10，15，25wt%Cr）を使用し、下流の検出電極（CE）には、金を用い、WE，gap，CEの厚さは1.0，0.1，1.0mmで幅は4.0mmである。溶液の平均流速は、5～350cm/secの範囲で設定できる。溶液は精製N_2ガスで脱気したH_2SO_4－Na_2SO_4混合溶液で、電位はAg/AgCl (KClsat)を基準とした。

（結果）　Crの活性溶解域で、Cr^{2+}の検出電流から求めた溶解電流（i_{diss}）は60mVのターフェル勾配を示し、PHに依存しない。それ故、溶解機構は律速段階以前にOH⁻を含まない。また、活性域ではCr^{3+}は検出されず、原子吸光分析も2価による溶解を示したが、検出電極では理論値の25%以下のCr^{2+}しか検出されず、電気化学的に不活性な物質（例えば$Cr(OH)_2$，$CrOH^+$など）での溶出が示された。また、クロムが活性溶解する際、鉄の場合と同様な中間体が電極面に吸着することが非定常法で得られた。

Fe－Cr合金の活性溶解では、定常状態においては、ほぼ組成比通りに均一に溶解している。図2より、Cr%が増加するほどCr成分の溶解電流、Fe成分溶解電流の分極曲線がともにカソード側にずれる。また、ターフェル勾配については、Cr成分の溶解電流は、すべて60mVであり、Fe成分の溶解電流は、Cr%増加とともに40～60mVに増加する。また、全溶解電流は低Cr合金では、PHに依存し、高Cr合金では、PHに依存しない結果からも、Cr量が増加するにつれてFe型の溶解からCr型の溶解へと変化するといえる。



Fig(2) Partial dissolution current of Fe-Cr alloys (PH1.0)(a)Fe^{2+},(b)Cr^{2+}.



Fig(1) Polarization curves of Cr in Sulphate Solution.
i_w:total current,
i_{diss}:Cr^{2+} dissolution current

T.Nishimura　T.Yuasa　T.Tsuru　S.Haruyama

A 123

腐食評価へのＦＦＴの応用

東芝総研　鈴木雅行　長谷部裕之　高林純一　佐藤祐一

1. 緒言　塗装鋼の劣化に伴ないインピーダンスや電気化学ノイズが変化することが知られている。高速フーリエ変換（ＦＦＴ）はこれらの解析に適した手法であり，デジタル技術の進歩により適用が簡便になっている。本報では，塗装劣化の検出を目的として，開回路状態でのインピーダンスおよび電位ノイズをFFTを用いて解析した結果を報告する。

2. 方法　試料にはエポキシ塗料のクリア塗装鋼を主に用い，0.5Ｍ塩化ナトリウム溶液で劣化させた。測定も同溶液を用いて行なった。インピーダンスは，広い周波数にわたってパワーを持つクーロスタットパルスを試料に印加し，これを過電圧応答と共にＦＦＴで周波数展開することによって求めた。[1] 電位ノイズは，試料の自然電位を測定し，その交流分をFFTでスペクトルに展開した。[2]

3. 結果　図１にCole−Coleプロットの経時変化を，図２にノイズスペクトルの経時変化を示す。Cole−Coleプロットは単一の半円が劣化が進むと２つの半円に分離した（390h）。この時の高周波側の半円は塗膜自身のインピーダンスに，また低周波側の半円は腐食反応のインピーダンスに対応する。さらに劣化が進むと塗膜のインピーダンスは消失した（1400h）。一方，電位ノイズのスペクトルは全期間にわたってほぼ1／ｆ的パターンを示したが，そのレベルは劣化の進展に伴なって増減した。Cole−Coleプロットが単一の半円の間は比較的レベルが高く，特にCole−Coleプロットが２つの半円に分離する前に最大のレベルを示した(288h)。その後は劣化が進むとノイズは減小を続けた。塗装外観との対応では，Cole−Coleプロットが２つの半円に分離する前後で塗膜のふくれの発生が認められた。これらの結果より，塗装の劣化はCole−Coleプロットの形状の変化あるいは電位ノイズレベルの変化から非破壊的に検出できる可能性が示された。

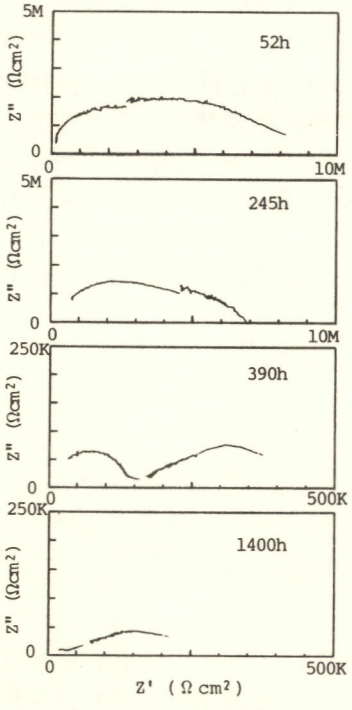


図１　Cole−Coleプロットの経時変化
エポキシクリア塗装鋼
0.5Ｍ塩化ナトリウム溶液

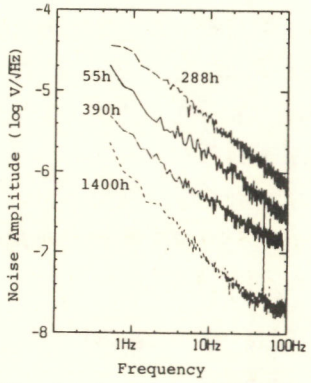


図２　ノイズスペクトルの経時変化
条件は図１と同じ

（文献）　1）長谷部，鈴木，高林，佐藤，佐藤，山本，腐食防食協会 '83春期大会講演要旨集，B-111（1983）
2）鈴木，杉田，佐藤，電気化学，51，109（1983）

M. Suzuki, H. Hasebe, J. Takayashi, Y. Sato

A 124　腐食反応における不安定性（1）理論的検討

職業訓練大学校化学系　○青柿良一，綱島篤夫
AHS ジャパン　牧野徹

〔目的〕耐食性金属材料で大きな問題となる孔食は全面腐食について電気化学理論により明確な理論的裏付けが加えられているのに比べ、依然として未知の現象を多数含むやっかいな問題として多くの研究の対象となっている。そこで本報告においては孔食が不動態皮膜と電気二重層、特に特異吸着アニオンを含むヘルムホルツ層に発生する静電場のゆらぎによって発生すると考えて、その発生条件，各ピットの成長速度等を陽極溶解の場合を例にとり理論的検討を加えた結果を発表する。

〔理論〕電極のモデルとしては本来容易に溶解し得る金属の表面上に不活性な不動態皮膜があるものを考える。この皮膜の構造については言及せずにこれが電極の溶解を阻止する性質を持っている点のみを仮定する。孔食が発生しなければこの皮膜により電極は白金極などと同様の理想分極性に近い性質をもつことになる。しかしながら実際にはこの皮膜は各所で常に破壊と修復を繰り返しており，この破壊と修復のプロセスを界面のゆらぎとしてとらえるわけである。このとき実験条件下の酸化雰囲気中ではこの皮膜は常に形成される条件にあり，従って一旦破れた皮膜は絶えず再生されてみかけ上腐食の進行が無い安定な界面を形成することになる。この様な皮膜はマクロ的に一斉に破壊されることはなく，あり得ることとしては皮膜の局所的な破壊を生み出すゆらぎが特定の条件下で急速に成長してゆき，皮膜の補修速度を上回るようになり下地金属面が露出する結果，金属相に孔食が進行してゆくという過程を指摘することができる。

〔結果〕このようなゆらぎの成長は皮膜の破壊に伴う表面の微細な変形が引きおこすヘルムホルツ層内の電位変動が主要原因となっていることが明らかになった。この時，図1に示すように拡散二重層中では電位勾配が正になっていなければならない。アノード溶解においてこのような状態になるにはa^-イオンの特異吸着層の存在が不可欠である。このことはa^-イオンの吸着により孔食が発生するという実験事実と一致する。さらに孔食の発生する電位を理論的に求めてみると，アニオンのバルク濃度$C^*_-(a=\infty)$に対し

$$E^*_{corr} = \frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial Q^*}{\partial Q^*_M}\right)_{C^*_-(a=\infty)} \ln C^*_-(a=\infty) + const.$$

となった。ここで電極側の電荷量Q^*_Mの変化に対し特異吸着アニオンの電荷量Q^*の変化が電気中性を保ちながら変化するとすれば$(\partial Q^*/\partial Q^*_M) = 1$となり通常の孔食電位の式と一致することがわかった。

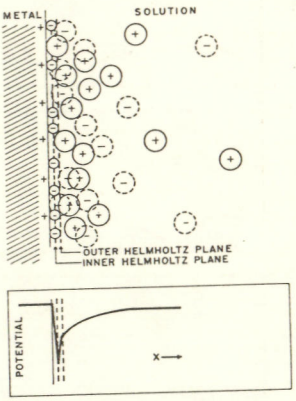


図1．二重層における電位分布
孔食は拡散二重層で電位勾配が正になった時生じる。これはアノード分極の場合にはヘルムホルツ層にアニオンの特異吸着が生じることを意味する。

R. aogaki, A. tunasima, T. makino

A 125

腐食反応における不安定性(2)実験的検討

職業訓練大学校 化学系 °綱島篤夫, 青柿良一
AHS. ジャパン 牧野徹

1. 目的. 本発表では、Part 1で展開する「孔食の発生及びその成長に関する不安定成長理論」に引き続き、その結果を検証する目的で行われた実験について報告する。実験材料は、塩素イオン雰囲気中で孔食を生ずる金属として代表的なニッケルを取り上げた。また均一な厚みをもつ箔を用いて、電位規制下で陽極分極させたときに生ずる電流の非定常的変化と、ピットの貫通速度を調べることにより、孔食の成長速度の定量化を試みた。

2. 方法. 実験に用いたセルを図1に示す。セルに、ポテンシオスタット, レコーダーを接続し、一定のアノード電位を加えたときの電流-時間曲線を求めた。このとき同時にセル上部に光源を、下部にカメラを設置し、ピットの発生, 成長の経時変化を撮影した。電解質は、0.1, 0.05, 0.01 ($mol\,l^{-1}$) のNaCl溶液を用いた。試料箔は、ニッケル電解箔(厚さ25μm)で、電極面積は、0.785 cm^2 である。試料箔は、まずアセトンで洗浄し、次に純水中で超音波洗浄した後、セルにセットした。アノード設定電位は、+0.5V vs.Ag/AgCl である。

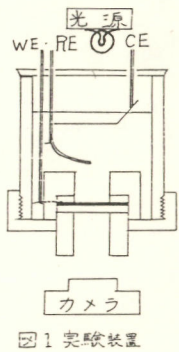


図1 実験装置

3. 結果. 図2,3は、測定例である。各濃度溶液について同様の解析を行った結果、同じ設定電位では、[Cl⁻] が濃い程、電流値が大きく、またピットの発生個数が多くなることが、わかった。図4で示されるように、電流-時間曲線は、半対数グラフに対して直線関係があるように見える。以上の結果と理論的予想の一致を、現在検討中である。

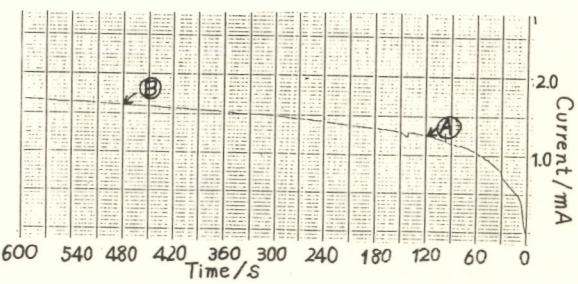


図2. 0.05 $mol\,l^{-1}$ NaCl.aq の電流値-時間曲線

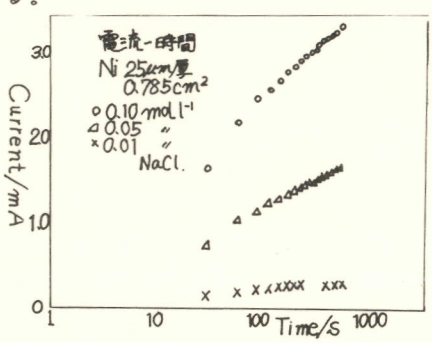
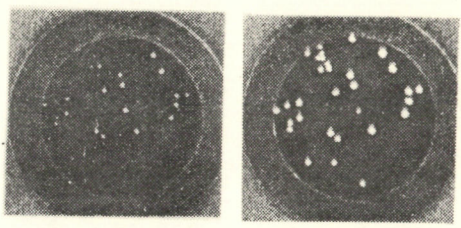


図4. 各[Cl⁻]の電流値-時間の半対数プロット


Ⓐ〔2分〕 Ⓑ〔8分〕
図3 図2のⒶ,Ⓑに対応するピットの発生状況

°A. TSUNASHIMA, R. AOGAKI, T. MAKINO

計測の電気化学

（セッションチェアマン　高　橋　勝　緒）

A201～A210

A　会　場

A 201

イオン交換膜による電気泳動の検討

山梨大学工学部，関東学院大学工学部*，神奈川県工業試験所**
鈴木喬，本間英夫*，村井省二**，○川口明廣**

1 目的　イオン交換膜を用いた電気泳動法はイオンを展開した膜の切断やイオンの溶離分析など操作の煩雑さが難点であった．一方，細管式電気泳動法は最適条件を得るまでに時間がかかることが多い．そこでイオン交換膜の選択性または拡散速度の違いを利用してイオンを分離し連続的に検出できるかどうか検討した．

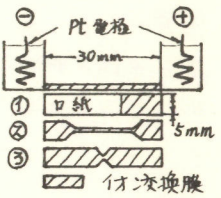


図 1 電解槽

2 方法　図1のように陽イオン交換膜（旭硝子CMV）の両端に電極室を設けた電解槽を用い，陽極室に展開しようとする溶液を入れて陽イオンを泳動させ，一定電流（0.2～1.0mA）を流し次の項目を検討した．

1) イオン交換膜の形状は①幅一定の膜の後に口紙をつないだもの②膜＞幅を狭めたもの③V字形の切込を設けたもの，について検討する．

2) 展開したイオンの検出方法は①両極間の電圧を記録し，同時に②試料導入部から15mm離れた膜上に熱電対（銅－コンスタンタン）を置き，発生した熱を室温に対して測定する．

3) 泳動させるイオンは H^+, K^+, Na^+, Li^+, Cu^{2+} で主に1 mol/dm³の硫酸塩を用い泳動しやすい順序を見つけ，混合溶液が分離するか検討する．

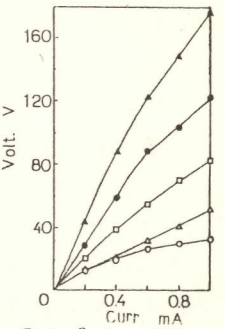


図 2 Curr. vs. Volt.
○ H_2SO_4 ▲ KNO_3 □ Na_2SO_4
● LiOH ▲ $CuSO_4$

3 結果　1) 硫酸で交換基を H^+ 形にしたイオン交換膜①を用い1 mol/dm³の KNO_3 と Li_2SO_4 との1：1混合溶液を陽極室に入れ3～5 min泳動させた後1 mol/dm³ $CuSO_4$ に変えて0.5と1.0 mAで展開した．いずれの検出方法でも0.5 mAの時はノイズは少ないが各イオンの境界が不明確になる．1.0 mAの時は境界で電圧，温度が上昇するがノイズが多い．

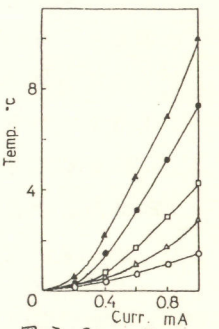


図 3 Curr. vs. Temp.
○ H_2SO_4 ▲ KNO_3 □ Na_2SO_4
● LiOH ▲ $CuSO_4$

2) イオン交換膜②で H_2SO_4, KNO_3, Na_2SO_4, LiOHおよび $CuSO_4$ 溶液を単独に用い電流を0～1 mAまで変えた（図2，3）．電流が高いほど電圧と温度差は増大し，物質間の差が大きくなる．泳動のしやすさはCu＜Li＜Na＜K＜Hの順である．交換膜の選択性はLi＜H＜Na＜Kの順であるが，泳動しやすい順序は易動度に従うことがわかった．

3) 交換基が H^+ 形の膜③を用いK, Na, Li, Cuの順に泳動させたところ，異なったイオンが膜のV字形切込部を通過する時に温度や電圧が急に上昇し，ノイズも小さく，泳動帯を検出できることがわかった．そこでKとLiの混合溶液を0.8 mAで13.5 min泳動させ，Cuで展開したところ，図4に示すようにKとLiの間で境界が見られ，イオン交換膜でイオンが分離され電圧や温度差で検出できることがわかった．

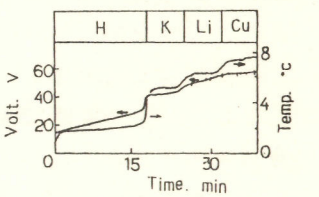


図 4 Volt. and Temp. Curves
Curr. (mA) 0.8
Sample K & Li
Membrane ③

T. Suzuki, H. Honma, S. Murai, A. Kawaguchi

A202　　ゲル状液膜型クロム酸イオン選択性電極の試作とその特性

神奈川県工業試験所　　分銅良直

1.目的　種々のイオンの選択性電極が製造され販売されているが、クロム酸イオンの選択性電極は未だに市販されるに致っていない。本実験では、性能の良好なクロム酸イオン選択性電極の作製を試み、その特性を検討した。

2.方法　クロム酸イオン選択性電極を次のような方法で図1のように作製した。トリ-n-オクチルアミン(TnOA)を溶解したニトロベンゼン溶液で水溶液中のクロム酸イオンを抽出し、このニトロベンゼン溶液とポリ塩化ビニル(PVC)の粉末を混合して100℃に加熱したものをガラス管に流しこんで冷却してクロム酸イオン選択性電極を作製した。

試料溶液に浸漬したクロム酸イオン選択性電極と飽和塩化カリ溶液に浸漬した比較電極を塩橋(塩化カリ寒天ガラス管)で連絡し、両電極をpH/mVメーターに接続して両電極間の電位差を測定した。電位差Eと試料溶液中の陰イオン活量aは、ある濃度範囲でネルンスト式 $E=E^{\circ}-(2.303RT/nF)\log a$ に従う。種々の条件で電極を作製し、各々について電位差ー活量(濃度)の関係を求め良好な作製条件を決定した。

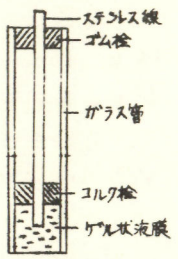


図1

3.結果　抽出されるクロム酸イオン水溶液のpH，ニトロベンゼン溶液中のイオン会合体濃度，ニトロベンゼン溶液量とPVCの混合割合の条件を変えて、種々の電極を作製した。その中で、図2に他の条件は一定にしてニトロベンゼン溶液中のイオン会合体濃度を変化させた場合の電位差ー濃度の関係を示した。これらの結果、pH3の水溶液からクロム酸イオンを抽出し、イオン会合体濃度 2×10^{-4} Mのニトロベンゼン溶液5mlとPVC 0.9gを混合して作製した電極が良好だった。

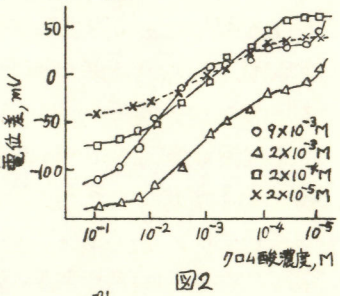


図2

この良好な電極を使用して、10^{-2} Mのクロム酸水溶液のpHを硫酸あるいは水酸化ナトリウムを用いて変化させて、電位差とpHの関係を図3に示す。pH3～7でほぼ一定値を示した。一方、10^{-2} Mのクロム酸水溶液中のイオン種のpHによる組成変化は計算により図4のように求まった。図3と図4の比較，10倍濃度に対する電位差変化が53mVである事を考慮すると、この電極は $HCrO_4^-$ イオンに感応していると考えられる。

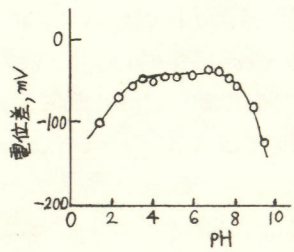


図3

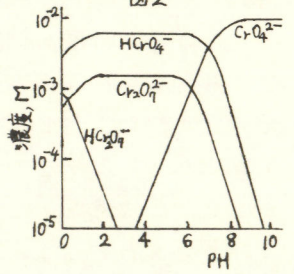


図4

そして、この良好な電極を使用して混合溶液法で共存イオンの選択係数を求めた。その結果、SO_4^{2-}，NO_3^-，$H_2PO_4^-$，Cl^-，Br^-は共存の影響は少なく、ClO_4^-，I^-は共存すると測定を妨害した。

Yoshinao Bundo

A203　塩水溶液中の酸素の拡散係数

工智大学・理工学部：池内温子，鹿野千春，白井良仁，佐藤弦

塩水溶液中の酸素分子の拡散係数は，理論的にも実用的にも興味深い問題であるにもかかわらず，信頼性が高く，精度の良い系統的なデータは案外少い．

我々はすでに，つり下げ水銀滴電極または静止円板電極における拡散電流～時間曲線から正確な拡散係数を求める方法を確立した[1]．酸素の電極還元反応の過程は一般に複雑ではあるが，アルカリ性水溶液中では，2電子，4電子還元の拡散律速電流が観測されるので，二・三の系について拡散係数の測定を試みた．

〔実験〕　測定温度（25 ℃），大気圧下で空気を飽和させたアルカリ性塩化カリウム水溶液について，酸素の2または4電子還元を与える電位（E）で拡散電流～時間（$I_d \sim t$）曲線を測定した．酸素の濃度は，同じ条件で調製した別の溶液をウィンクラー法に従って分析して決めた（これを c_{anal} とした）．この方法は精度の点で問題があり，目下検討中である．電極には，マイクロメーター型つり下げ水銀滴電極（MCI-AS01,HMDE）を用いた．電極水銀滴の半径（r）は，あらかじめ校正したマイクロメーターの読みから求めた．

球形電極における $I_d \sim t$ の関係は，(1)，(2)式で表わされる．

$$I_d = A + Bt^{-1/2} \quad .....(1) \qquad A = 4\pi FrncD, \quad B = 4\pi^{1/2}Fr^2ncD^{1/2} \quad .....(2)$$

ここで，D，c はそれぞれ電極活性物質（ここでは酸素）の拡散係数，濃度，n は電極反応の電荷数，F はファラデー定数である．観測された $I_d \sim t^{-1/2}$ プロットが良い直線性を示していることを確かめ，最小2乗法で A と B とを求める．この A と B を(2)式に入れて n と c との積 nc_{obsd} と D とを計算する．nc_{obsd} が nc_{anal} と一致すれば，D も正しく求められたと判断する．$I_d \sim t$ 曲線の測定，記録，解析には，本大会 A204 に述べられている装置を用いた．

〔結果〕　Table 1 に結果の一例を示す．nc_{obsd}/nc_{anal} は誤差の範囲で1となり，求められた D も信頼できるものと思われる．

Table 1. Determination of diffusion coefficient of oxygen.

c_{KCl} / mol dm^{-3}	c_{KOH} / mol dm^{-3}	c_{anal} / mol m^{-3}	E vs. Ag|AgCl / V	n	number of runs	nc_{obsd}/nc_{anal} *	$10^{10}D^2$ / m^2 s^{-1} *
0.07	0.03	0.248	-0.25	2	7	0.98 ± 0.02	20.9 ± 0.5
0.47	0.03	0.220	-1.55 ~ -1.35	4	41	1.00 ± 0.01	20.8 ± 0.2
0.97	0.03	0.193	-1.55 ~ -1.35	4	15	0.99 ± 0.01	18.8 ± 0.2

* The estimated errors are 95 % confidence limits.

1) H. Ikeuchi, Y. Fujita, K. Iwai and G. P. Satô, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 1883 (1976); M. Kakihana, H. Ikeuchi and G. P. Satô, J. Electroanal. Chem., 117, 201 (1981).

H. Ikeuchi, C. Kano, Y. Shirai, G. P. Satô

A 204　精密なクロノアンペロメトリー データ取得・解析用システムの組立て

上智大学・理工学部：白井良仁，池内温子，佐藤弦
扶桑製作所：唐津優勝

本システムは、静止電極を用いたクロノアンペロメトリーによって電解質溶液中の拡散係数の精密測定を行なうためのものである。この目的にはリアルタイム処理は不必要であるので、電流データをいったん外部メモリに記憶し、これをコンピュータ（ヒューレットパッカード、HP－85A）に転送してカートリッジテープに書き込む。解析のためのデータ処理はあらためてテープからデータを読み出して行い、データ及び解析結果の数値ならびに $Id-t^{-1/2}$ 等のグラフを出力する。将来他の目的にも利用することを考え、インターフェースには市販の汎用インターフェースを用いた。精密測定のシステムとして、特に雑音を抑えることに留意した。システムのブロック・ダイアグラムを図1に示す。

外部メモリ（川崎エレクトロニカ、トランジェントメモリ HR－1200）は容量1024 words、解像力12 bitsである。電位ステップの時刻を外部メモリのクロックと同期させるため、メモリのクロックパルスを検出して電位ステップのトリガーを発生させるタイマーユニットを製作した。機器で発生している雑音は、良好なしゃへいや接地を行ないデジタル機器の電源コードに2－wayノイズフィルターを入れ特に大きな雑音を発生させる電源部を機器本体から取り出してしゃへいの良い別なケースに格納することによって抑えた。又、ポテンショスタットの演算増幅器にはナショナル・セミコンダクターLF356Hのうちから低ドリフトのものを選別して使用した。その結果、雑音は電流値で±0.02 μA 以下に抑えることができた。

本システムで測定可能な時間範囲はフルスケールで2 ms～1000 ms であり、電流値はフルスケールで1 μA ～100 mAである。又、ステップ可能な電位範囲は－5V～5Vであり、前電解とその後2段の電位ステップができる。前電解の時間は0s～99.9sまで設定でき、2段目のステップはメモリ開始後の任意の word に設定できる。外部メモリにデータが記憶されてからコンピュータのカートリッジテープへの書き込みが終了するまでの所要時間は約1分である。

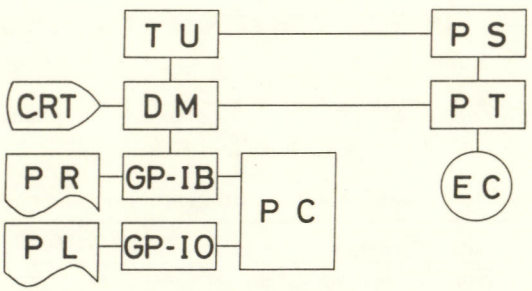


Fig. 1　BLOCK DIAGRAM

TU, timer unit　PS, potential step unit
DM, digital memory　PT, potentiostat
PC, personal computer　EC, electrolytic cell
PR, printer　PL, X-Y plotter
GP-IB, general-purpose interface bus
GP-IO, general-purpose I/O interface

Y. Shirai, H. Ikeuchi, G. P. Satô, M. Karatsu

A 205　　電極電位測定におけるルギン毛細管近傍の電位電流分布

東京工業大学大学院総合理工学研究科
下司　辰郎、　青木　幸一、　徳田　耕一、　松田　博明

［目的］作用電極の電位は、電極反応速度論において最も重要な測定量または制御量のひとつである。これは通常、基準電極に液絡されたルギン毛細管を作用電極の近くに置くことにより、両電極の電位差として測定または制御されるが、この電位差には溶液の抵抗によるｉＲ降下およびルギン管の存在による電流分布の乱れによる寄与が含まれる。この問題に有限要素法を適用して、ｉＲ降下を表す近似式を先に報告した（電気化学　51,107(1983)）。本報告では、平板電極に垂直にルギン管を配置した場合および電極に孔をあけて電極の裏側からルギン管を配置した場合について、測定または制御される過電圧は、ルギン管の外半径、内半径および電極表面とルギン管との距離をそれぞれr_0，r_i，およびｄとし、r_i/r_0およびd/r_0を変化させたときに、真の過電圧およびｉＲ降下とどの様に関係づけられるかを検討する。

［方法］図１に示すように、距離２５r_0離れて互いに平行に対置した作用電極と対極および半径１５r_0の円筒絶縁壁で囲まれた空間とルギン毛細管とを解析空間とする。この図は電極の裏側からルギン管を配置した場合を示している。解析空間を、断面が四角形の８節点アイソパラメトリック環状要素に分割し、２次の内挿関数を用いた。図１の点線で囲まれた部分を拡大し、四角形環状要素への分割の一例を図２に示した。電極面と絶縁壁とが接しているような点においては、その数学的特異性を考慮した要素を用いた。作用電極における過電圧は、電流密度の１次関数であると仮定した。

［結果］電極の裏側からルギン管を配置した場合に得られた電位分布の一例を図２に示す。この場合に測られる電位は予想されるように、電極面から比較的離れた位置の電位であることがわかる。一方、ルギン管を電極に上から垂直に近づけた場合には、$d/r_0 \gtrsim 3$であれば、測定される過電圧は真の過電圧と溶液抵抗によるｉＲ降下の代数和にほぼ等しいことがわかった。測定される過電圧を種々のパラメータによって表した近似式を提出する。

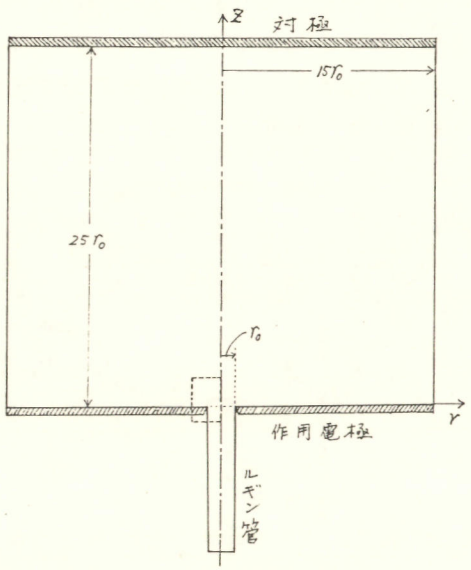


図１　解析空間の一例

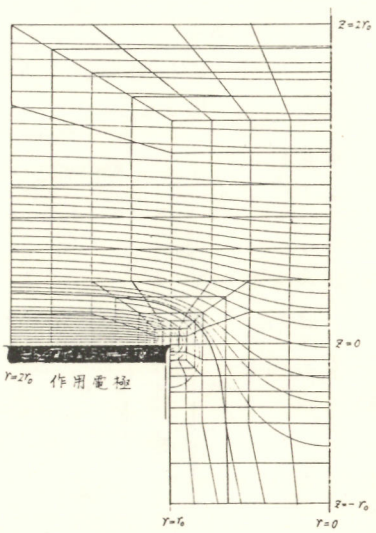


図２　要素分割と電位分布の例

T. Gueshi,　K. Aoki,　K. Tokuda,　H. Matsuda

A 206　　高調波解析による電極インピーダンスの研究

東京工業大学　工学部　°水流　徹　、　三谷　洋二　、　春山　志郎

〔目　的〕　最近、交流インピーダンス法をはじめとする非定常法による電気化学測定が広く用いられるようになってきた。　電極反応における電流iと過電圧ηの関係は指数関係（$i \propto \exp\eta$）にあるが、多くの電気化学測定では$\eta \ll 0$として指数項を展開し高次項を無視した解析がなされている。　一方、この関係を利用したのがファラデー整流法や本報の高調波解析（Faradaic distortion）法である。

本報では高調波解析法をいくつかの電極反応および腐食系に適用することを検討した。

〔実験方法〕　測定はポテンショスタットに周波数応答解析器（FRA，NF回路 5-5720）の出力正弦波を与え，セルの微小交流電圧と電流からインピーダンスを，また20～50mVの印加交流電圧での基本波および高調波電流を周波数100kHzから10mHzの範囲で測定した。　実験は、ダイオードを含む模擬回路，redox系の白金上での反応，酸性溶液中での鉄の腐食，塗装鋼板の腐食について行った。

〔結果と考察〕　腐食反応などでは、系の等価回路が単純には表わせない場合が多いが、腐食反応の電荷移動抵抗がわかれば、腐食速度を推定できる場合が多い。　図1中の等価回路は塗膜下の腐食に対応するものと考えられているが、そのインピーダンス特性は図2と等価になる。　これらの系で高調波電流i_2, i_3を測定し基本波電流との比をk_2, k_3でそれぞれ示した。　図よりそれぞれのインピーダンスに対応する周波数領域でk_2, k_3が増加しており、電荷移動の抵抗を推定することができる。　なお、図1,2ではFRAの出力波の歪率とポテンショスタットによる歪の補正を入れてないため、特に高周波数での信頼性は高くない。　また、高調波電流比の最も大きな周波数域で各高調波電流の絶対値を測定することにより、電極系に指数関係が1個しか含まれない場合には、系の等価回路が不明であってもi_0, i_{corr}などの電極反応のパラメーターを計算することができる。

redox系，腐食系に対して、これらの方法を適用し、得られたi_0, i_{corr}と計算値との関係を検討する。　また、拡散インピーダンスを含む場合についても検討を加える。

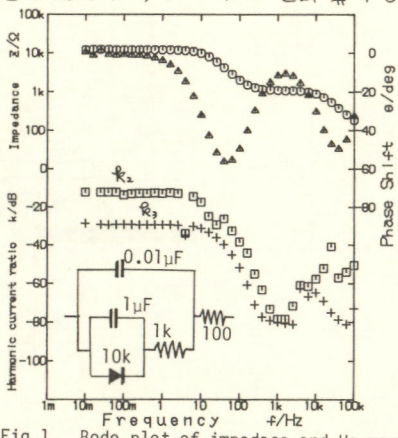


Fig.1　Bode plot of impedace and Harmonics current ratio k_2,k_3.

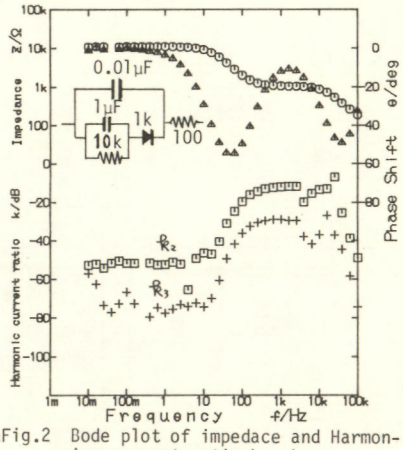


Fig.2　Bode plot of impedace and Harmonics current ratio k_2 ,k_3.

Tooru TSURU, Youji MITANI, Shiro HARUYAMA

A 207　均一系酸化還元反応の回転リング-ディスク電極による研究

N,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンラジカルのアスコルビン酸による還元

千葉大学工学部

°小林裕幸，山内信治，大野隆司，水澤伸也

1．目的　回転リング-ディスク電極は電極反応で生成する物質が関与する均一系での化学反応についての情報を得るのに非常に有効な手段であるが、

$$R \longrightarrow O + ne^-$$
$$O + Z \xrightarrow{k} R + Z'$$

なる式で表わされるような電極反応生成物が均一系酸化還元反応を受ける電極触媒反応の場合は、Rが電極反応を受ける電位において、Zも電極活性であればデーターの定量的な解析は不可能である。他の電気化学的測定法についても同様のことが言える。本研究は回転金リング-ディスク電極を用い、Rが電極反応を受ける電位において、Zも電極活性であるような系において、ディスク電極をZの酸化にのみ選択的に不活性にするような方法を見つけ、上述の触媒反応の速度定数kを求めることを目的としている。

2．実験　RとしてN,N,N',N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン(TMPPD)、Zとしてアスコルビン酸(AA)が用いられた。AAの酸化のみを選択的に抑制する方法としてゼラチンなどの吸着性の物質を溶液に添加することを試みた。これらの物質のRやZの電極反応への影響は回転金ディスク電極上でのクロノアンペロメトリー法により調べられた。ポルタメトリー法では添加量の小さい場合、吸着が定常状態に達するまでの時間がかかり、再現性を得るのが難しかった。測定はすべて25°C、窒素雰囲気下、pH=9.0の水溶液中で行われた。データーの解析にはデジタルシミュレーション法が用いられた。

3．結果　Fig.1にAAの回転金ディスク電極上での陽極クロノアンペログラムを、ゼラチンの添加量をパラメーターとして示す。測定電位は+0.29 V vs. NHEで、これはAAの酸化の拡散限界電流の得られる電位域にある。まず-1.76 Vという大きな負電位をかけ、水素ガスを発生させることにより、吸着しているゼラチンを脱着させてから測定電位にステップさせた。電流は時間と共にほとんどゼロにまで低下した。この低下の速度はゼラチンの添加量の増加につれて大きくなった。

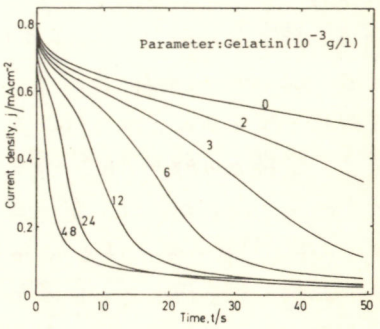


Fig.1:Anodic current-time curves of ascorbic acid at Au-RRDE.

一方、TMPPDの陽極クロノアンペログラムはゼラチンの添加によってほとんど影響を受けず、60mg/l加えても電流の低下はわずかに5.4%であった。核酸やアデニンなどの核酸塩基もAAの酸化に対してゼラチンと同様の選択的な抑制作用を示した。ゼラチンを60mg/l添加したTMPPD-AA溶液で観察されたTMPPD $\frac{\text{disk}}{\text{ring}}$ TMPPDラジカルの捕捉率から、TMPPDラジカルのAAによる還元の速度定数kとして 4.5×10^5 mol^{-1} dm^3 s^{-1} が求まった。

H.Kobayashi , N.Yamauchi , T.Ohno , S.Mizusawa

A 208

蛍光プローブ法の電気化学系への応用

(東大工) ○伊藤公紀、倉橋治造、本多健一

1、1,8−anilinonaphthalene sulfonate (ANS) などの蛍光プローブ分子は周囲の極性に敏感に変る蛍光を持つ。これを利用して均一系におけるイオンや分子を取り巻く環境の誘電率や溶媒組成を知ることができる。[1] 本研究では電解質溶液への蛍光プローブ法の適用結果を考察した。更に電極上の脂質膜にこの手法を応用した。

2. 電解質溶液系：種々の塩−溶媒の組み合わせについて～10^{-6} M の ANS^- の蛍光を測定した。膜系：白金板及び SnO_2 透明電極上に溶媒蒸発法で卵黄レシチンの膜(～1000Å)を作製した。これを種々の濃度の塩を含む ANS^- 水溶液に接しさせSCEに対し任意の電位に保ちながら膜を光照射し蛍光を測定した。

3. 電解質溶液系：図1に幾つかの溶媒−電解質系における ANS^- の蛍光波数(ν_{fl})の電解質濃度(c)依存性を示す。cが大きくなると ν_{fl} が小さくなりANSの周囲の極性が上がったことが分る。ACN中では結晶イオン半径の小さい塩の解離定数が大きいこと、極めて小さいcにおいても ν_{fl} が変化することを考慮すると ν_{fl} の変化は励起状態の ANS^- の大きな双極子と周囲の解離イオンとの相互作用によるものと思われる。すなわち ANS^- の蛍光により溶液中のイオンや双極子のまわりのイオン雰囲気をプローブすることが可能である。誘電率の小さいTHF中での ν_{fl} 変化が大きいことは activity coeff. に対するKirkwoodの理論と定性的に一致するがc依存性は大きく異なる。

膜系：電極上の膜中 ANS^- の蛍光強度(I_{fl})は水溶液中のそれよりはるかに強く、電極電位によって図2の様に変化した。I_{fl} の変化はcが小さい方が大きかったが 0.15 volt vs SCE 付近でcに依らなかった。この電位は P_{tc} の P_{zc} に相当する。レシチン層中の電位分布が溶液中のそれと近く、電極電位を変えると拡散二重層の電場により ANS^- が膜に出入りすると考えられる。神経膜における ANS^- プローブの機能を考える上で有用であろう。膜中イオン易動度や電場分布を知る手法として他の膜や電極系へ応用が可能である。

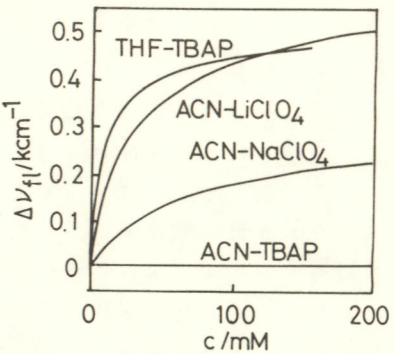


図1. ν_{fl} の塩濃度依存性

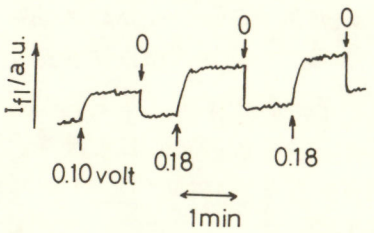


図2. I_{fl} の電位ステップによる変化

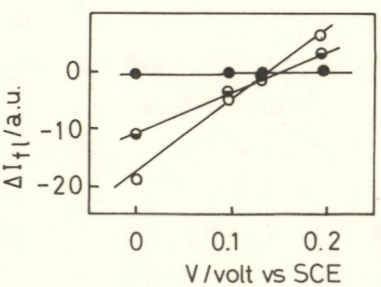


図3. ΔI_{fl} の電位依存性

1) 伊藤、近藤、本多、電気化学協会 第48回大会要旨集、P12

K. Itoh, K. Kurahashi and K. Honda

A 209

イオン注入したグラシーカーボン電極の特性

* 理化学研究所，** 東レ開発研究所

高橋勝緒*，吉田和夫**，岩木正哉*

グラシーカーボンを基板とし，これに，Ar^+，Zn^+，あるいは Cd^+ をイオン注入し，電極材料としての性質を調べた。

〈実験〉 グラシーカーボン(GC)板（東海カーボン製；約 1×1 cm^2，0.1 または 0.2 cm 厚）をダイヤモンドまたはアルミナ研摩材により鏡面に研摩し，超音波洗浄，乾燥の後，理研 200 kV 注入装置を用い，Ar^+，Zn^+，または Cd^+ を加速エネルギー 150 keV で，注入量 $(1\sim10)\times10^{16}$ ions cm^{-2} を注入した。作製した試料の裏面に，銀ペーストでリード線を接続し，注入面の 0.1～0.3 cm^2 が電解液と接するように，テフロンテープで被覆し，試料電極とした。

〈結果と考察〉 以下に主要な試験項目とその結果を記す。

(1) 注入元素の基板からの溶出： 注入後の GC 電極を 1M $NaClO_4$ 水溶液に浸し，これに初期電位 −1.5 V vs. SCE を加えた後，正電位方向へ掃引する微分パルスポーラログラフィーにより，溶出波の検出を試みた。その結果，注入した Cd，Zn ともに溶出波を与えなかった。

(2) 溶存イオン種に対する電位応答： Zn 注入あるいは Cd 注入した電極において，溶液(0.2M Na_2SO_4)中の Zn^{2+} や Cd^{2+} の濃度を変化（$10^{-5}\sim10^{-2}$ M）させて，電位応答を調べたが，ほとんど電位応答を示さなかった。

(3) 分極性領域と残余電流： 支持電解質水溶液中での分極性を示す電位領域，および，そこでの残余電流の様子を比較するため，$HClO_4$，$NaClO_4$，NaOH（いずれも 1M）中でサイクリックボルタモグラム（掃引速度 100 mV s^{-1}）を測定した。同一条件で研摩した非注入 GC 電極に比べ，イオン注入した GC 電極では，水素過電圧および酸素過電圧の増大が見られ，分極性領域の拡大することが認められた。また分極性領域での残余電流は，注入試料において，非注入試料の 1/5～1/10 に低減することが見いだされた。

(4) 電極反応特性： (i) サイクリックボルタムメトリーにより，鉄シアノ錯体の酸化還元挙動を調べた。非注入に比べ，注入試料では，酸化と還元電流ピークを与える電位の差は，やゝ増大するが，〔反応電流〕／〔残余電流〕の値は，著るしく増大した。(ii) ノルマルパルスポーラログラフィーにより，溶存酸素の還元挙動を調べた。注入試料では，水素発生反応による妨害が少く，酸素還元の限界電流が明瞭に観測された。

(5) 注入元素の分布と電解溶出の影響： 2次イオン質量分析法を用い，試料表層中の注入元素の濃度－深さ分布を測定した。Cd 注入では，ほゞ通常のガウス分布を示し，Zn 注入では，やゝ深部での濃度増大が認められた。また，サイクリックボルタムメトリー測定(1M $HClO_4$ 中 +1.5 ↔ −1.5 V)後においても，注入分布の変化はわずかで，(1)の結果同様，GC 中からの Cd や Zn の溶出が起りにくいことがわかった。

Katsuo TAKAHASHI, Kazuo YOSHIDA, Masaya IWAKI

A 210　　セラミック湿度センサーの細孔分布と感湿特性

九州大学大学院総合理工学研究科
○清水康博、一瀬治紀、荒井弘通、清山哲郎

1、目的　物理吸着水に基づくプロトン伝導を利用する湿度センサーの感湿特性は、素子の微細構造、特に細孔径分布に大きく影響される。本研究では細孔径分布の相異による感湿特性の変化を単純なモデルを仮定して理論的に計算し、センサー素子の実測値と比較検討することにより優れた感湿特性を持つ湿度センサーの設計指針を得ることを目的とした。

2、方法　スピネル型酸化物を用いて素子を作製し、感湿特性、応答特性は交流定電圧法で測定した。走査電顕観察、表面積及び細孔径分布の測定結果より、微細構造と感湿特性の関係を検討した。モデル計算ではインピーダンス変化は毛細管凝縮した水分量の変化によるものとし、Kelvin式と次の条件で感湿特性を計算した。i) 素子の形状は1.0 cmφ、厚さ0.05 cmのディスクでその両面に電極がある。ii) 気孔率は30%とし、全ての細孔は電極面に垂直に存在する。iii) 0%R.H.のときの素子の抵抗を$10^7\Omega$とする。iv) 凝縮水の導電率は大気雰囲気(CO_2濃度300ppm)にさらした水の値 $\sigma = 8.20\times10^{-7}\ (\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$ とする。

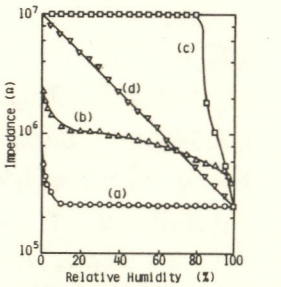


Fig.1 Impedance-Humidity characteristics of models.

3、結果　モデル計算の結果をFig.1に示す。細孔直径が全て1~10 Aの範囲に存在すると、感湿特性は(a)の様に10%R.H.までにインピーダンス値は急激に低下し、10%R.H.以上では全く変化しない。また細孔が1~10^5 Aの範囲で均等に存在すると感湿特性は(b)の様に10~80%R.H.でのインピーダンス変化が小さくなり正確な湿度測定が困難になる。また細孔が全て10^2~10^3の範囲に存在すると感湿特性は(c)の様になり(a)とは逆の傾向を示す。これらの結果よりFig.2の様な細孔分布を考えると、Fig.1(d)の様に全湿度範囲にわたってインピーダンス変化が大きくなり、優れた感湿特性を示す。従って望まれる感湿特性に合わせて素子の細孔分布を制御することが必要である。10^3 A以上の細孔の存在は感湿特性にはほとんど影響を及ぼさないが応答速度を速めるという点で重要と思われる。次に素子の実際の細孔分布に上記のモデルを適用し、感湿特性の計算値と実測値を比較した。Fig.3に1000℃, 5h焼結した$MgAl_2O_4$素子の結果を示すが、高湿度になるほど差が大きくなる。この原因として、細孔は実際には三次元網目構造であること、また毛細管凝縮のしかたは酸化物の種類にも依存するなどが考えられる。従って形状因子の考慮等さらに検討が必要であるが、感湿特性の傾向は把握できるので、センサ素子の設計には有効と考えられる。

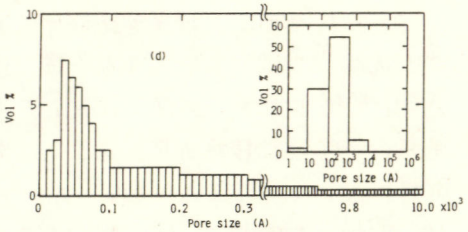


Fig.2　Pore size distribution of model (d).

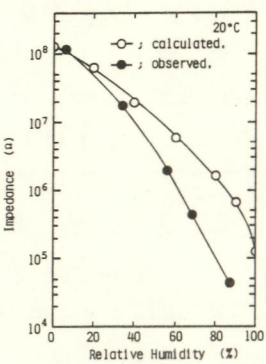


Fig.3 Impedance-Humidity characteristics of $MgAl_2O_4$ sintered at 1000°C for 5h.

Y. Shimizu, H. Ichinose, H. Arai, T. Seiyama

エレクトロニクスと電気化学の接点

（セッションチェアマン　熊　代　幸　伸）

B101～B106
依頼講演BS-1
B109, B110

B　会　場

B 101

CVD法によるBP単結晶の作成

電子技術総合研究所

熊代幸伸　権田俊一

Ⅰ. Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体であるBPの新しい機能材料を開発するために，高純度で厚い単結晶ウエハーを目標にして，CVD法によって作成した結果を報告する．

Ⅱ 実験装置の概略は図1に示す．反応ガスはB_2H_6(1%水素希釈)，PH_3(5%水素希釈)を，キャリアガスはリサーチ用水素を用いた．SiCコーテングしたグラファイトサセプターを水素ガス中(2ℓ/min)，高周波加熱により1200°C，10分間熱処理を行ない，冷却後サセプターの上にSi(100)ウエハー($28\times48\times0.5\,mm^3$)をのせ，さらに水素ガス中で1000－1100°C，3分間アニールを行なった後に，B_2H_6 20－60 cc/min，PH_3 300－500 cc/min，H_2 3ℓ/min，900－1100°Cで実験を行なった．基板温度と成長速度および結晶性を調べた．成長速度は基板温度によらず一定であることから，反応は拡散律速で進行する．RHEEDによると950°Cおよび1050°Cが良好である(図2)から，この二つの温度を長時間実験として選んだ

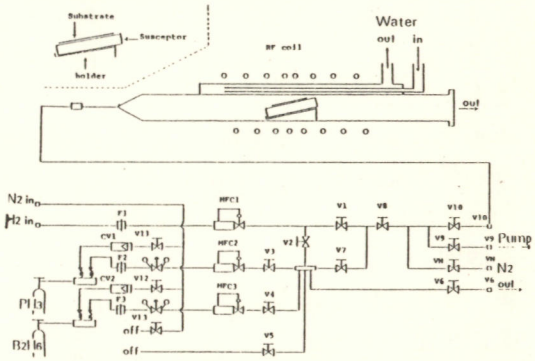


図1 CVD装置の概略図

Ⅲ. 20－27時間の成長実験後，HF：HNO_3(1:5)でSi基板を溶解すると，厚さ~0.25 mm，面積10×20 mm^2程度の赤褐色のBP単結晶ウエハーが得られた．表面のモルフオロジー，X線透過ラウエパターン，裏面のRHEEDパターンを図3に示す．ラウエ像は明確な4回対称パターンを示し，BPがエピタキシャル成長していることがわかる．RHEEDパターンから(111)双晶に由来する3パターンが[011]で重畳している．電気特性を測定するとn型の場合，抵抗率 0.79 Ω·cm，担体濃度 $9.78\times10^{16}\,cm^{-3}$，易動度 80.7 $cm^2/V\cdot s$ という機能材料として有望な値が得られた．

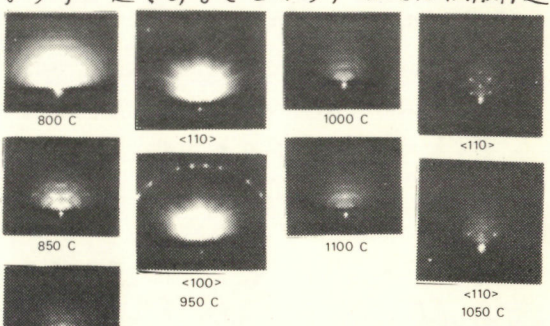


図2 基板温度とRHEEDパターンの関係

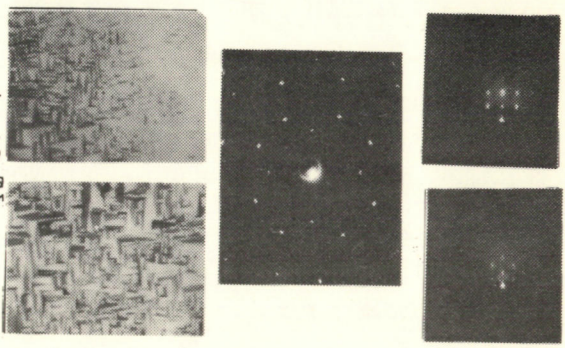


図3 BP厚膜ウエハーの表面写真，透過X線像，裏面のRHEED像

RHEEDパターンについては三沢俊司技官にお世話になった．

Y. Kumashiro, S. Gonda

B 102

単一温度域法によるGaAsの気相成長

東京農工大.工　纐纈　明伯，関　寿

GaAsは高速・高周波素子，GaAs－ＩＣなどに用いられる重要な電子材料である。これらの機能素子の作製には高純度，高品質結晶を高均一に成長させる必要がある。ここでは我々が提案した単一温度域を用いる新しい気相エピタキシャル法で得られた結果について報告する。　図１に成長に用いた装置の略図を示す。この方法は1)従来法に比べて原料部温度を100～200℃低温にできる。2)成長が均熱ゾーンで行われるので，広い面積に均一成長が再現性よくできる。3)炉の温度操作が簡単で再現性がよい。などの特徴を持つ。以下に主な結果を述べる。

(1)成長反応：成長速度と$AsCl_3$濃度，ガス流量，基板面方位，成長温度などの関係を調べた結果，通常良好な結晶の得られる条件では表面反応律速である。

(2)成長速度の制御：図２に成長速度と水素分圧の関係を示す。成長速度は結晶性をそこなわずに成長部に加える水素分圧で1μ/hr程度まで制御できる。

(3)選択性：この系での成長は基板結晶のみに非常に選択的に起こる。反応後，周囲の管壁には殆んどGaAsの析出は見られない。従って制御性がよく，大面積基板に再現性よく均一成長が可能である。

(4)高純度結晶の成長：従来法では成長結晶の純度は$AsCl_3$濃度に依存し，$AsCl_3$濃度の濃い場合のみ高純度結晶が得られている。これに対してこの方法では純度は$AsCl_3$濃度に関係なく高純度結晶の成長が可能である。すなわち，原料部温度を下げたことにより，Si汚染が減少する。この方法で液体窒素温度での電子移動度，198,300 $cm^2V^{-1}S^{-1}$，キャリヤ濃度 $1.1\times10^{13}cm^{-3}$ の結晶が成長温度750℃，$AsCl_3$モル分率 2×10^{-3} の条件で得られた。

なおこの方法は他のⅢ－Ⅴ族化合物半導体及びその混晶にも応用できる。

図　1

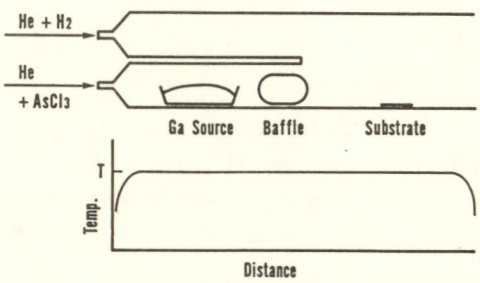
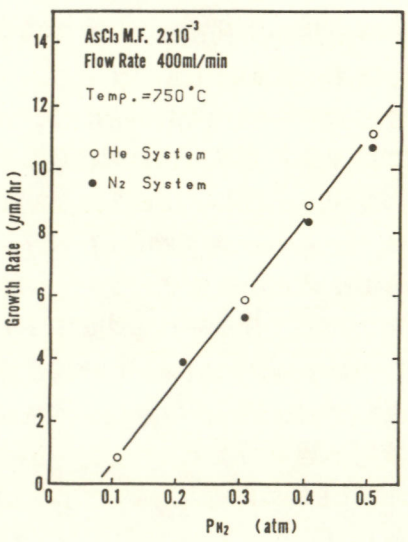


図　2



A.koukitu and H.seki

B 103

光 CVD による 半導体薄膜 の作製

東京電機大学・工学部　佐藤 伸，六倉 信喜，町 好雄

1. 目的　近年，光化学反応により，薄膜を堆積させる光 CVD 法の研究が注目されている。光CVD法は，プロセス温度を低温化できるとともに，プラズマCVDの様な，製膜中での比較的高エネルギーの荷電粒子の関与がなく，ダメージの少ない良質の膜成長が期待できる。今回，我々は，光水銀増感方式により a-Si:H の製膜を行い，その膜質について評価したので報告する。

2. 実験方法　a-Si:H の製膜には，原料ガスに 100% SiH_4 を用い，低圧水銀ランプの $\lambda = 2537\,Å$，光照射強度 ~ 10 mW/cm² による光水銀増感方式を用いている。増感剤の水銀は原料ガスを水銀溜めに流し，ガス中に混合した。製膜は基板に，c-Si ($\rho > 300 \sim 600\ \Omega cm$)，市販カバーガラス を使用し，基板温度 R.T~250°C，ガス流量 0 ~ 10 SCCM，ガス圧 0.25 ~ 2.0 Torr で行った。

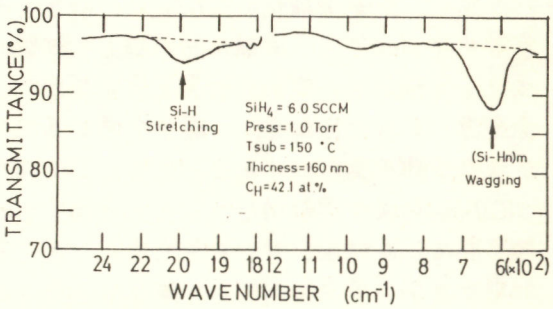


Fig.1.

3. 結果　得られた膜の諸特性は，光学的ギャップ $E_{gopt} = 1.6 \sim 1.9\,eV$，光導電率 $\sigma_p = 10^{-4} \sim 10^{-6}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$，暗導電率 $\sigma_d = 10^{-8} \sim 10^{-11}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$，含有水素量 $C_H = 5 \sim 数10\%$，電気伝導の活性化エネルギー $\Delta E = 0.5 \sim 0.8\,eV$ であった。膜の堆積速度は，数10 ~ 120 Å/min で，基板温度，流量，圧力に依存した。Fig 1 は，a-Si:H の IR 特性の一例を示している。結合水素は，2000 cm⁻¹ の SiH stretching mode と 640 cm⁻¹ の $(SiH_n)_m$ の wagging mode によるものが主で，含有水素量は，基板温度の減少，ガス流量の増加により増える傾向を示した。Fig2 は，電気伝導度のガス流量依存性を示す。σ_d, σ_p は基板温度の増加，ガス流量の増加に伴い，上昇する傾向にあった。また，σ_d, σ_p は，GD a-Si:H に比べ約 1 桁ほど低い値である。膜のモルフォロジーは，特に流量の増加により表面がー様に荒れた状態の膜が得られ，Fig. 3. に示す様な hillock が表面に認められた。そして，低流量で作製したものでは，ほとんど見られないが，流量の増加で，急激に増した。また，膜厚増加とともに，増加した。この様な膜は，アモルファス相と，微結晶相の二相からできており，膜中には，Fig 4 の様な回析スポットを与える比較的大きな結晶 (~1000 Å) を含むことがわかった。したがって，σ_p, σ_d の変化は膜の structure に関係していると思われる。最後に，本研究は，日本タイラン社の協力により行われたものであり，関係各位に感謝します。

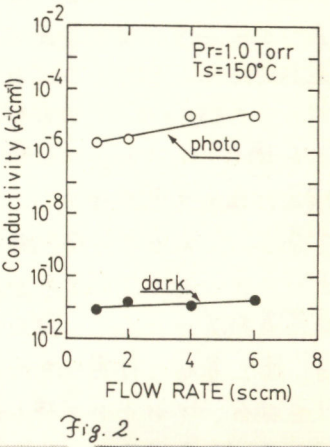


Fig. 2.

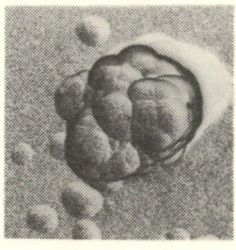


Fig.3



Fig4

S. Satoh , N. Mutsukura , Y. Machi

B 104

$CuInSe_2$ イオンプレーティング膜の電気特性

横浜国立大学　工学部

井田俊之，湯田坂雅子，中西和美

目的　化合物半導体$CuInSe_2$はCdSとの接合により高い光電変換効率が報告されており、太陽電池材料として薄膜でも十分その機能を発揮することができると考えられる。しかしながら薄膜作成法の一つである真空蒸着で得られた膜は、作成因子に基づく多くの欠陥を有する。我々はすでに$CuInSe_2$薄膜の基板温度と電気特性の関係を報告したが、今回は蒸発粒子飛翔空間の電界が$CuInSe_2$膜の膜質に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

方法　蒸発源試料の$CuInSe_2$は、純度それぞれ4N, 5NのCu_2Se及びIn_2Se_3を用い、真空石英管中で1100°C、1時間加熱処理して調製した。蒸着に際しては得られた多結晶試料は粉末にして用いた。膜生成の真空雰囲気は5×10^{-5} Torr のArとし、ガラス板を蒸着基板に用いた。蒸発源—基板間距離8cm．膜生成時の基板温度は130°Cである。蒸発熱源には抵抗加熱タングステン線円錐状コイルを1350°Cとして用い、フラッシュ蒸着がほぼ連続的に進行するよう$CuInSe_2$粉末を連続的にコイル上に落下させた。蒸発速度は70μg/secとした。蒸発粒子の飛翔空間に、基板面に対し角度を変化させた電極を設置し、全波整流による0~2kVの直流印加電圧を用い電界を形成して膜生成を行った。イオン化電流は基板ホルダーを電極と兼用して測定した。生成膜の電気特性の測定にはオーミック接触を得た蒸着金端子を用いた。

結果　上述の装置で膜生成した場合の飛翔粒子1mg当りの電荷量と印加電圧との関係を図1に示す。蒸着基板側を一に印加した場合、電気量C(μC/mg)は電圧Vに対し$C=1.54\times10^{-2}V$の直線関係を示すが、基板を十にした場合+110V以上では電荷の符号が反転する。この現象は構成元素単体のCu、Seではさらに小さく約+10Vである。これらから飛翔粒子は高い電場ではいずれも十にイオン化して膜生成が進行することが考えられる。蒸着基板を一にして、90°及び45°方向の電界を加えた場合、また基板には電圧を加えず表面で180°の電界を加えた場合、それぞれで得られた膜の導電率σと印加電圧との関係を図2に示す。90°と180°の電界の場合、2000Vまでの印加電圧に対しσの最大値が見られた。印加電圧によりσの大きな変化が見られた，180°の電界の場合のσと(220)面に対する(112)面の成長との対応が表1のように明らかに見られる。

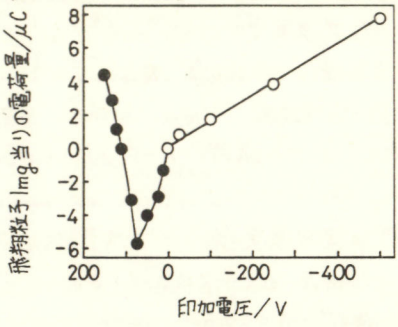


図1　飛翔粒子1mg当りの電荷量と印加電圧の関係

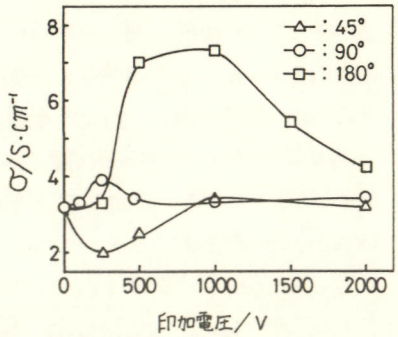


図2　導電率σと印加電圧の関係

表1　180°電界生成膜の配向性とσ

印加電圧(V)	250	500	1000	2000
σ(S·cm⁻¹)	3.3	7.0	7.3	4.3
(112)/(220)	0.58	1.13	1.33	0.85

T. Ida,　M. Yudasaka,　K. Nakanishi

B 105

In_2Se_3 薄膜の生成とその特性

横浜国立大学 工学部 材料化学科

湯田坂 雅子　　中西和美

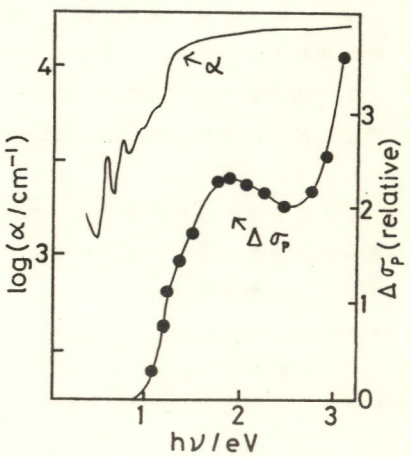
序　層状化合物半導体である In_2Se_3 薄膜の作製方法と作製した薄膜の特性を報告する。本実験により蒸発源として In_2Se_3 を用いると，蒸着速度を遅くし，基板温度（T_s）を制御するだけで In_2Se_3 薄膜の得られることがわかった。

実験　粉砕した純度 99.999% の α-In_2Se_3 を Mo ボートを用いて，1×10^{-5} Torr の真空雰囲気下で蒸発させた。Mo ボート上約 5cm のところにパイレックスガラス基板を置いた。基板の温度（T_s）は，30～300 °C の間で変化させた。Mo ボートの輻射熱の影響を受けて蒸着中に T_s が 10～30°C 増加した。薄膜の成長速度は約 5000 Å/min となるようにした。蒸着終了後直ちに，Mo ボートと基板の加熱を止めた。尚，熱処理を行う場合には，基板の加熱を蒸着終了後更に 1 時間続けた。薄膜の膜厚は 1～2 μm になるようにした。導電率を測定するため，電極として In を真空蒸着した。測定に際し，試料はあらかじめ排気した後 Ar を 1 気圧封入した測定管中においた。45W のタングステンヨウ素ランプからの光を島津ボシュロム強力モノクロメーターにて分光した光を薄膜にあてて分光感度を測定した。

結果　粉末 X 線回折により薄膜の構造を調べたところ，$T_s \geq 100$°C で作製したすべての薄膜において InSe 結晶（hexagonal : a=4.005 Å, C=16.640 Å）[1] がよく成長していることがわかった。しかし，T_s が低いと Se, β-, γ- In_2Se_3 の結晶成長がみられ，また，T_s が高いと，γ-In_2Se_3 の成長がわずかではあるがより顕著になった。InSe による回折線のみを示す薄膜は 200°C < T_s < 250°C で得られた。

	σ_d /Scm^{-1}	E_a/eV	$\Delta\sigma_p$ /Scm^{-1}	$\Delta\sigma_p/\sigma_d$
A	2.2×10^{-6}	0.41	6.7×10^{-6}	3.0
B	1.4×10^{-5}	0.33	2.1×10^{-5}	1.5
C	4.4×10^{-6}	0.43	$6.8\ 10^{-6}$	1.6
D	2.3×10^{-6}	0.48	1.5×10^{-5}	6.5

T_s = 200°C と 245°C で作製した薄膜（A, B）と，同じ T_s にて蒸着後熱処理をした薄膜（C, D）の性質を右表にまとめた。σ_d は 27°C での暗導電率，E_a は暗導電率の温度依存性（室温～130°C の範囲）より求めた活性化エネルギー，$\Delta\sigma_p$ は 0.9mW/cm^2 の 700nm の光を照射したときの導電率の増分である。右表より D の薄膜が不純物等の少ないより良質な InSe 薄膜であることがわかる。薄膜 D の吸収係数と $\Delta\sigma_p$ の入射光エネルギー依存性を右図に示した。吸収端は 1.2 eV 付近にあり，報告されている値[2]に近い。また，吸収端での吸収係数は 10^4 程度であり，単結晶の値 10^3 より大きいことがわかった。これは薄膜が単結晶に比べて格子の完全性や純度において劣っているためであろう。



1) S. Popović et al, J. Appl. Cryst. 12, 416 (1979)

2) A. Segura et al, J. Appl. Phys., 54, 876 (1983) にまとめてある。

M. Yudasaka, K. Nakanishi

B 106

垂直磁気記録媒体の為の無電解コバルト合金薄膜の磁気特性

早稲田大学理工学部　逢坂哲彌，小岩一郎，
°岡部豊，松原浩，和田昭英
日本電気（株）マイクロエレクトロニクス研究所　後藤文男

1．目的　　我々は、無電解めっき法によるＣｏ合金薄膜の垂直磁気記録媒体としての可能性を検討してきた[1]。本報告では、Ｈｋ＞４πＭｓとなる浴条件において、リングヘッドとの組み合せで記録再生試験を行なった。さらに、浴条件の改良により無電解めっき法において垂直磁気異方性を有する皮膜の作成に成功した。

2．方法　　無電解めっきＣｏ合金薄膜は、アルカリ性複合錯化剤浴からめっきした。めっき用基板は、主に無電解Ｎｉ－Ｐ基板を用いた。膜厚は0.5μmとし、皮膜の構造はＸ線回折、ロッキング曲線から検討し、磁気特性はＶＳＭ及びトルクメーターから測定した。記録再生試験は８インチディスクを作成しリングヘッドとの組み合せで行なった。

3．結果　　膜法線近傍の実効的異方性磁界Ｈｋと減磁界４πＭｓとの関係がＨｋ＞４πＭｓとなる浴条件において、８インチディスク上に作成し、リングヘッド（ギャップ長0.33μm）で記録再生試験を行なったところ、低記録密度時には垂直記録されたことを示唆するダイパルス状の出力波形が観測された。再生出力が２分の１になる値の記録密度D_{50}は、４０ｋＦＲＰＩであった。

次に、Ｆｉｇ．１に浴中$NiSO_4$濃度を変化させた場合の異方性エネルギーＫｕ、ロッキング曲線の半値幅$\Delta\theta_{50}$、飽和磁化Ｍｓ、Ｈｋ、垂直（⊥）及び面内（//）に磁場をかけた時の保磁力Ｈｃを示した。$NiSO_4$濃度0.12 mol・l^{-1}において垂直磁気記録媒体として有利なＫｕ、Ｈｋ、ΔＨｃ（$Hc_{\omega}-Hc_{\omega}$）が最大値をとり、$\Delta\theta_{50}$が最小値をとる。Ｍｓは$NiSO_4$濃度の増加に伴い減少傾向を示す。このように$NiSO_4$濃度に対して最適となる値があり、$NiSO_4$濃度は重要なファクターである。

Ｆｉｇ．２には、浴中NH_4ReO_4濃度を変化させた場合のＫｕ、$\Delta\theta_{50}$、Ｍｓ、Ｈｋ、Hc_{ω}、Hc_{ω}を示した。NH_4ReO_4濃度については、0.005 mol・l^{-1}において最適値をとる。

以上から決定した最適浴から得た皮膜のＫｕは、１８ｋerg・g^{-1}であった。今後、浴条件及び記録再生条件の改良によりさらに高密度化されることが有望である。

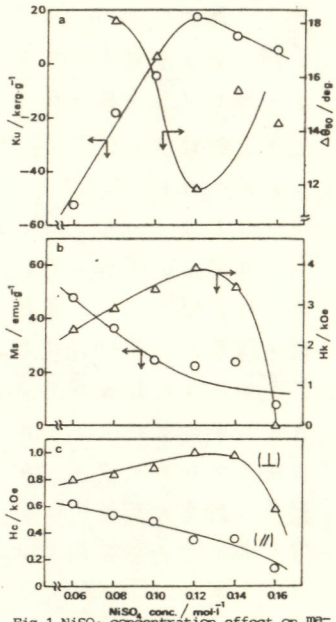


Fig.1 $NiSO_4$ concentration effect on magnetic properties and $\Delta\theta_{50}$

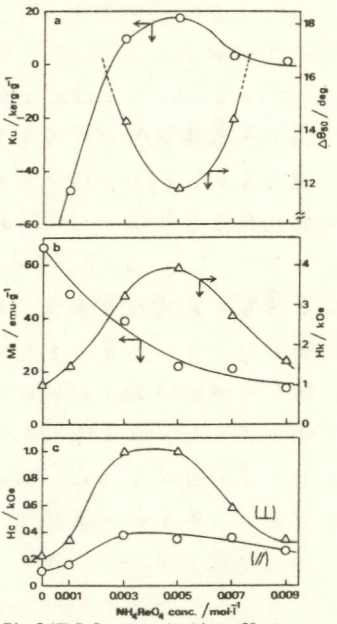


Fig.2 NH_4ReO_4 concentration effect on magnetic properties and $\Delta\theta_{50}$

1) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, Y. Suganuma ; J. Electrochem. Soc., 130, 568 (1983)

T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada, F. Goto

BS-1

MFCVD法によるホウ素とホウ化物薄膜

日本大学文理学部化学科中村勝光

分子流領域(Molecular Flow region)での化学気相析出法(CVD)によってホウ素および窒化ホウ素膜を析出させ，その析出機構および物性について明らかにする。

分子流領域の圧力($<10^{-3}$Torr)で最初ホウ素膜を析出させるためにホウ素源としてデカボラン($B_{10}H_{14}$, mp. 99.6°C, bp. 213°C)を選びこれを加熱基板上で熱分解して，比較的容易にホウ素膜を析出させることができた。

用いた装置を図1に示す。油拡散ポンプ，油回転ポンプより成る排気系を備え，到達真空度は2×10^{-7}Torrであった。これに70°C程度に加熱して昇華させたデカボランを10^{-5}Torr程度導入し350～1200°Cに加熱させたタンタル，サファイヤ基板上で分解，析出させた。この時基板温度を一定として

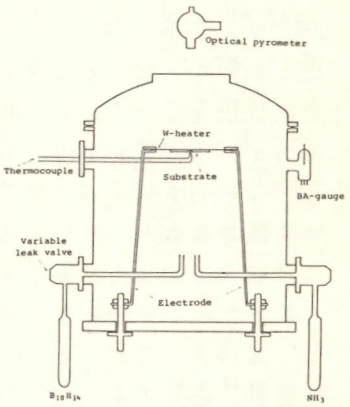


図1 析出装置

デカボランのガス圧を2×10^{-5}Torrから8×10^{-4}Torrまで変化させた時の析出速度の変化を図2に示す。析出速度はデカボランの分圧に直線的に依存していることが分る。またガス圧を2×10^{-5}Torrと8×10^{-5}Torrに一定とし，基板温度を350～700°Cの範囲で変化させた時の析出速度の変化を図3に示す。これらの結果は基板面に入射するデカボラン分子とこれの熱分解反応の温度依存性によって説明することができる。

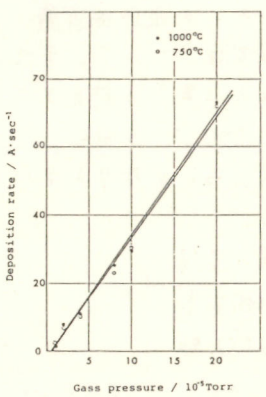


図2 $B_{10}H_{14}$圧と析出速度の関係

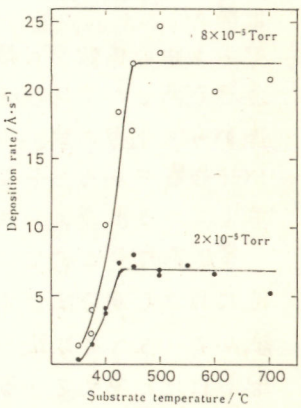


図3 基板温度と析出速度の関係

このホウ素の析出過程にアンモニアを導入することによって窒化ホウ素の析出が考えられ，デカボラン分圧を2×10^{-5}Torrに一定としてこれにアンモニアを2×10^{-5}Torrから6×10^{-4}Torr導入したところ，アンモニアの分圧によって任意組成の窒化ホウ素の析出が認められた。この結果を図4に基板温度850°Cと600°Cの場合について示す。両温度ともモル比20までは組成が増加しその後は一定となっている。また，基板温度が組成に与える影響を調べたところ，

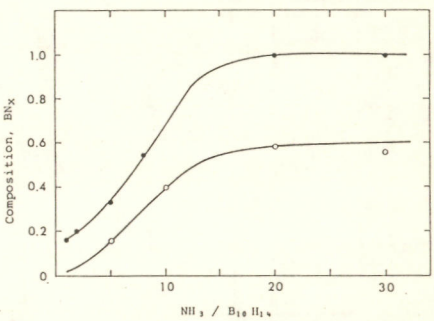


図4 $NH_3/B_{10}H_{14}$と組成との関係

K. Nakamura

図5に示す結果が得られた。モル比が1.0の場合は温度の影響は見られないが，モル比が10，20の場合は温度と共に組成は大きくなり20の場合は850℃付近で1.0になることが分る。これらの依存性についても基板面へ入射するデカボラン分子とアンモニア分子の量によって説明することができる。

析出したホウ素膜はX線，電子線回折の結果非晶質であった。電気的性質は伝導度の温度依存性を77K～1000Kまで調べその結果を図6に示す。また熱起電力は700Kで400 $\mu V deg^{-1}$ を示した。光学的性質を調べるため，透過と反射のスペクトルを測定し，これから屈折率，消衰係数を求めた。また吸収係数を求め入射光エネルギーとの関係を吸収端近傍について図7に示す。これらの結果はこの方法によって析出したホウ素膜が蒸着法，CVD法等によって析出した膜に比較してかなり良質であることを示している。

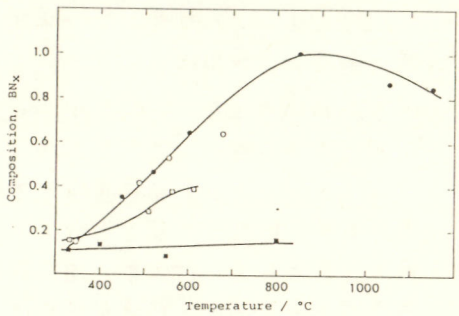


図5　基板温度と窒化ホウ素の組成との関係

以上のホウ素膜析出過程にアンモニアを導入することによって析出させた窒化ホウ素はX線回折の結果非晶質であった。析出膜の表面組成等を調べるためにESCAスペクトルを測定しその結果を図8に示す。析出膜のband gapを求めるため吸収端近傍の入射光エネルギーと吸収係数との関係を図9に示す。窒化ホウ素は直接遷移であるので吸収係数の二乗と入射光エネルギーとの関係から5.9eVの禁制帯エネルギーを得る。この値は析出膜が非晶質であることを考えるとかなり大きなband gapを示していると考えられる。

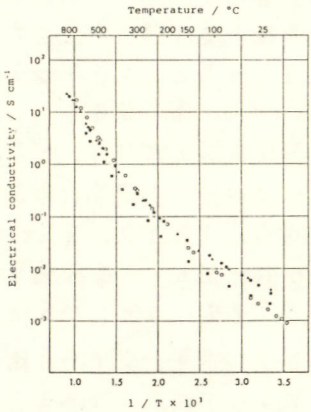


図6 ホウ素膜の電気伝導度の温度依存性

窒化ホウ素の析出に関しては他にMOCVD法による析出も試みているので比較しながら報告したいと考えている。

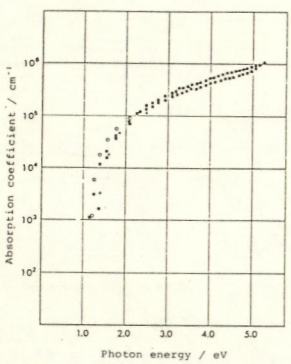


図7　ホウ素膜の吸収係数

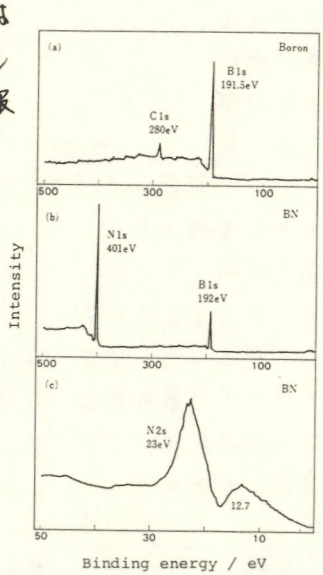


図8　ESCAスペクトル

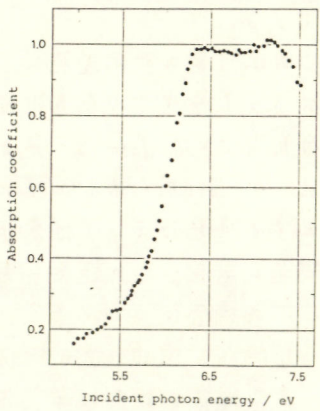


図9　窒化ホウ素膜の吸収係数

B 109 透過電子線回折を用いた Fe_3O_4-γ-Fe_2O_3 中間酸化磁性膜の解析

東工大 総合理工

花沢 治°, 山崎陽太郎, 並河 建, 佐藤 実

1. 目的 著者らは蒸着鉄薄膜を出発物質として，磁気記録用 γ-Fe_2O_3 薄膜を作成している。[1,2] Fe_3O_4-γ-Fe_2O_3 中間酸化膜における磁気的性質を調べるために膜の，表面および基板との界面近傍の組織を透過型電子顕微鏡を用いて観察したので報告する。

2. 実験 中間酸化膜厚さ0.3(μm)の作成法は従来と同様であり，還元を温度340°C，60分，緩酸化を270°C，45分行ない，基板には厚さ15μmのAlはくを用いた。表面側および基板側のTEM観察試料は以下のように作成した。まず基板側は，図1のようにAlはく基板を，鏡面研磨した溶融石英板にプラスチックセメントで固定し，膜の表面側をアルゴンイオンエッチングにより削り取った後，溶剤を用いてAlはくを石英板からはがし，$HgCl_2$ 液を用いてAlはくを溶解除去してTEM用試料を得た。表面側試料は，図2のように，作成した薄膜をAlはくをよにして固定し，$HgCl_2$ 液によって同はくを溶解除去したのちにイオンエッチングを行ないTEM用試料とした。電子線回折の加速電圧は100 kV とした。

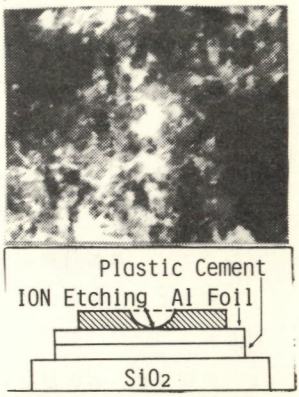


図1 基板近傍

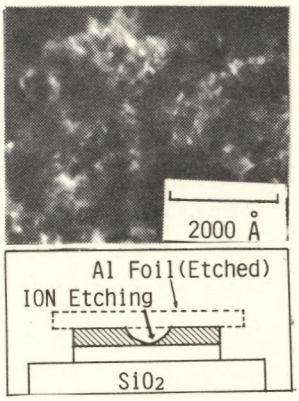


図2. 表面近傍

3. 結果 図1，2に，基板および表面近傍試料のTEM像を示す。基板側は表面側と比較して結晶粒子が小さく，粒度が一定であることがわかる。とくに表面に近い部分には非常に細かい粒子からなる薄い層の存在もみとめられた。図3-a，bにそれぞれの透過電子線回折像を示す。基板側の回折リングが連続していることからも基板側の方がより微細な粒子構造を有することがわかる。また表面側の回折像には γ-Fe_2O_3 固有の，長い周期構造にもとづく回折リングヌはスポット(図中に示す)が認められる。基板側の回折像にもわずかに同リングが認められるが，不明瞭であった。したがって表面近傍の組織は γ-Fe_2O_3 粒子をより多く含むのに対し，基板近傍の組織は Fe_3O_4 がまだ残っていると思われる。以上の結果から，イオンエッチングと電子線回折を併用することによって，Fe_3O_4-γ-Fe_2O_3 中間酸化状態の膜の表面および内部における酸化の進行状態の差違を検出することが可能であることが明らかとなった。

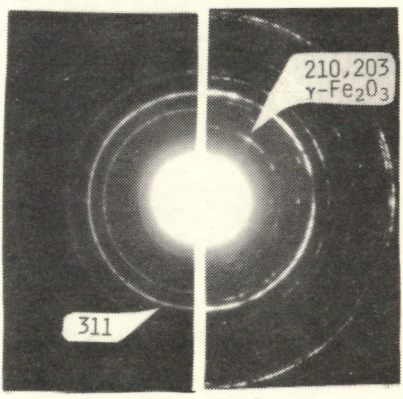


図3-a　図3-b

1) 山崎，花沢，並河，佐藤；第6回応磁学会予稿集 P.119 (1982)
2) 山崎，並河，佐藤，綾部；日本化学会誌 1922 (1982)

O. HANABUCHI, Y. YAMAZAKI, T. NAMIKAWA, M. SATOU

B110　　各種ガスプラズマによるプラスチック基板のエッチング現象

名城大学理工学部、＊日本板硝子株式会社中央研究所
森田慎三、河村　一、石橋新太郎、滝川章雄＊、吉田元昭＊

1　まえがき

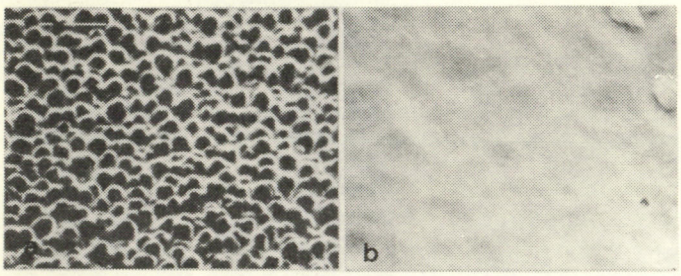
プラズマ重合法によるプラスチック表面への硬質保護膜コーティングを試みている。テトラメチルシラン（ＴＭＳ）をモノマーとして、ＣＲ－３９基板にコーティングしたとき、反応容器、放電条件によって、ＮａＣｌ結晶には重合膜が形成されるにもかかわらず、プラスチック基板上には重合膜が形成されず、むしろエッチングされることがあった。ところがプラスチック基板上にスチレン重合膜をアンダーコーティングしたときは、プラスチック基板上に重合膜が形成された[1]。これから、プラスチック基板のコーティングでは、基板材質のプラズマ耐性を考慮してコーティングが行なわれなければならないことが判った。

本報告では、各種ガスプラズマによるプラスチック基板のエッチング現象を観測し、プラズマ耐性を考察した。

2　実験方法、および結果

プラズマ耐性の測定には容量結合型と誘導結合型反応容器を使用し、放電ガスとしてＡｒ，O_2，N_2，H_2を用た。ＣＲ－３９基板のエッチング速度の測定とエッチング面の観測が行われた。表１、表２にエッチングされた基板の減膜速度を示す。誘導結合型反応容器による減膜速度は容量結合型反応容器による減膜速度よりも数倍大きいが、これは単位容積当たりの放電電力が大きいためと考えられる。この実験だけでは充分な議論はできないが、容量結合型反応容器では基板へのイオン衝撃によるスパッタリングが考えられるがイオン種による差は少ない。誘導結合型反応容器の場合、エッチング速度はガスの種類に強く依存し、H_2、N_2、Ａｒ、O_2の順に大きくなる。エッチング面のＳＥＭ写真は図に示すようにガスの種類によって異なることがわかる。各種ガスプラズマによるプラスチック基板のエッチング現象はＴＭＳコーティングで見られたような現象とは逆に、誘導結合型反応容器でエッチング速度がおおきくなった。これらから、エッチングは励起原子による基板表面励起による事が考えられる。

ＴＭＳのコーティングの時、容量結合型反応容器では基板のエッチングが著しくなるが、これはイオン衝撃によるスパッタリングがモノマーの付着を制限しているものと考えられる。



誘導結合型反応容器の場合

図　エッチング面のＳＥＭ写真（ａ）Ａｒ　（ｂ）O_2

表１　誘導結合型反応容器による減膜速度

ガス	ガス流量	ガス圧力	放電時間	減膜速度
	cc/min	pa	min	g/㎠min
Ar	53	120	180	5.68
Ar	53	80	60	19.73
Ar	53	80	60	20.00
O_2	53	80	60	42.00
N_2	53	126	60	6.60
H_2	53	80	60	2.15

表２　容量結合型反応容器による減膜速度

ガス	ガス流量	ガス圧力	放電時間	減膜速度
	cc/min	pa	min	g/㎠min
Ar	53	80	180	1.90
O_2	6	31	60	5.46
N_2	53	67	60	1.90
H_2	53	67	60	1.50

文献(1)S.Morita,K.Kawamura,S.Ishibashi,A.Takigawa,M.Yoshida;Proc.of Int.Ion.Eng.Con.,13a-K-6,1441(1983).

S. Morita, K. Kawamura, S. Ishibashi, A. Takigawa, M. Yoshida, M. Yoshida

プラズマ化学

（セッションチェアマン　手　塚　　還）

依頼講演BS−2

B113〜B125

B　会　場

BS-2

プラズマにより誘起される水溶液内有機化学反応

筑波大学　化学系　原田　馨

気相における，又は固相に対するプラズマ化学については多くの研究がある。しかし水溶液に対するプラズマの放射により引き起される化学反応についての研究は少なく，そのほとんどは無機物を含む水溶液に対する種々の放電によるものである。有機化合物水溶液に対するプラズマの効果は顕著なものがあり，新らしいプラズマ化学として興味あることが明らかになった。

演者らの行ったプラズマにより誘起される水溶液化学反応には 1)種々の有機化合物を含む水溶液を一つの電極としてこれに接触グロー放電（CGD）を行う方法，2)プラズマ源としてアルゴン，窒素，ヘリウムなどのアークプラズマを水溶液中に噴出させる方法及び 3)水素又は水素原子を含むガスを酸素と共に燃焼し，この焔を基質を含む水溶液に吹きつける方法がある。何れも類似の反応が起り，激しく又多彩な化学反応が進行することを見出した。

1)，2)のプラズマによる水溶液内反応は先ず高エネルギーのイオンが水分子と衝突してこれを水酸ラジカルと水素ラジカルに分解し，次でこれらのラジカルが基質分子から水素を引き抜き，生成した基質ラジカルが，水酸ラジカル又は他のラジカルと反応して生成物を与える（Fig. 1）。一方燃焼焔を利用する水溶液内反応（Fig. 2）は燃焼焔中に存在する水酸ラジカルなどの活性種が水溶液中に直接導入され，基質と反応して基質ラジカルを生成し，これが他の活性種と反応し，種々の生成物を与えると考えられる。

Fig. 1

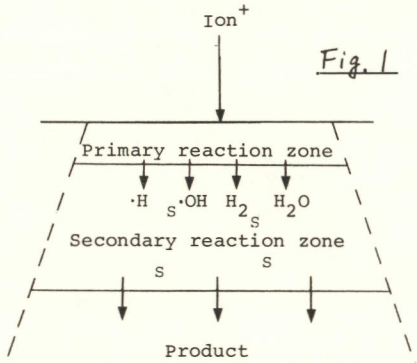
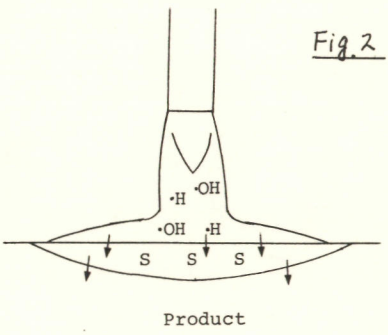


Fig. 2



1) 接触グロー放電法（CGD）　基質水溶液に対するCGDにおいては主として強力な酸化反応が進行すると共に，脱水素反応も進行する。CGDは脱水素反応と水酸ラジカルによる酸化により進行すると考えられる。イソセリン水溶液へのCGDは約50%の収率でグリシンを与えた。種々のアミノ酸，オキシ酸，脂肪族，カルボン酸，アルコール，アルキルアミン，アミノアルコールのCGDによる酸化反応の経時変化が研究された。水溶液にアンモニアを加えてCGDを行うと直接アミノ化が起り，ギ酸を加えてCGDを行うと

K. Harada

直接カルボキシル化が起る．CGDによる水溶液内反応の代表的な例は総説にまとめられている(文献1)．

2) アークプラズマ法　Fig. 3 の様な装置により基質を含む水溶液中にプラズマを噴射する時水溶液中で強力な酸化反応が進行する．この反応は水溶液に対するCGDにより引き起される反応に類似している．種々の基質の酸化反応の経時変化が調べられた(Fig. 4)．フェニルアラニンの酸化により生成するo-, m-, p-チロシンの生成比はフェントン試薬による酸化により得られる比率に等しい．

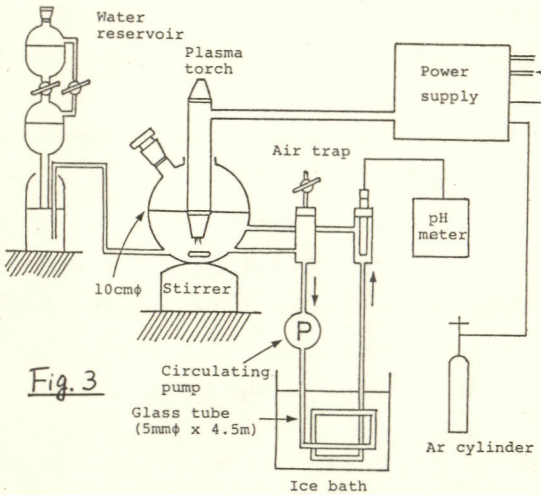


Fig. 3

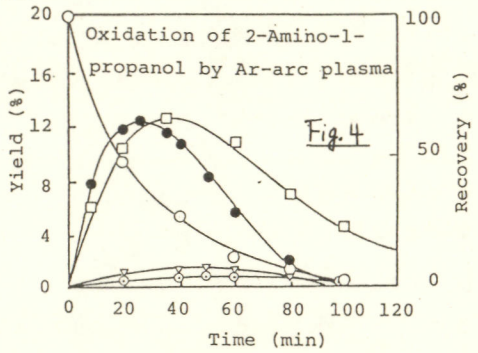
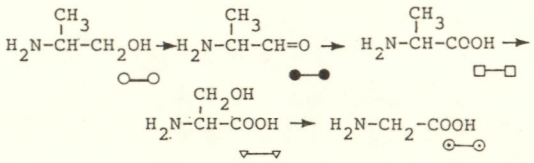


Fig. 4



3) 燃焼焔法　水素，メタン，エタン，エチレン，アセチレン，都市ガスなどの水素を含むガスを酸素と共に燃焼させFig. 5の様な装置によりその焔を水溶液上部に吹きつけると，その水溶液内で激しい化学反応が進行する．水素を多く含むガスを用いると酸化反応が強く，水素の少ないアセチレンの酸化反応は最も弱い．種々のアミノ酸，アミノアルコール，アミン，芳香環，チオエーテルの酸化反応及び種々のアルキルアミン類のカルボキシル化学反応が研究された(Fig. 6)．

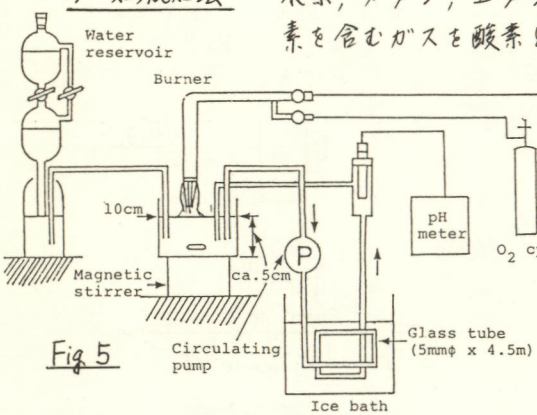


Fig 5

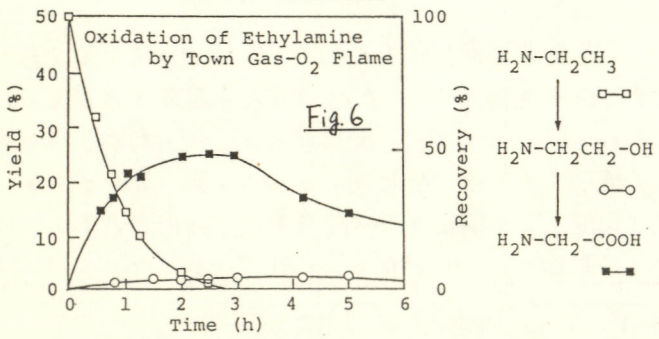


Fig. 6

文献

1) 原田馨，野本正代，有合化誌，40，368～376 (1982).

B113　　脂肪族カルボン酸の接触グロー放電電解反応

筑波大学・応用生物化学系　国府田悦男，○柴崎高実，袖山　享，中村汉正
化学　　系　藤森　憲，原田　馨

1．電解質溶液に陰極を浸漬し、陽極を気液界面近傍の気相部に置いて高電圧をかけると液相全体が陰極の役割を演じ、陽極と液面との間に放電が形成される。Hickling[1]によれば、このとき電解質溶液内で起こる化学反応は、放電ゾーンで発生するガスイオン（H_3O^+）が溶液中の水分子を攻撃し、H及びOHラジカルが発生することによると説明されている。しかしながら、両ラジカルが、接触グロー放電電解（CGDE）反応に関与していることを示す実験例はきわめて少ない。本研究では、脂肪族カルボン酸を基質としてCGDEを行ない、その反応生成物を詳細に検討することから、CGDE反応においてH及びOHラジカルが重要な役割を演じていることを明らかにする。

2．試料溶液は、各基質（表-1）を十分に脱気した脱イオン水に溶解し、10～20mMとなるように調製した。反応セルは、両極をポーラスガラスで分離したもの（全容積80ml）を使用し、電極は白金線とした。生成物の確認は、HPLC，GC-MS及びNMR等を組み合せて行なった。

3．CGDE反応の結果を一括して表-1に示した。供試した3種の不飽和カルボン酸のCGDE反応において、いずれもC=C結合にH及びOH基が導入された生成物が検出された。特に、マレイン酸を除いて、これらの生成物は、放電照射を行なった陽極側においてのみ検出された。従って、不飽和カルボン酸のCGDEにおいては、二重結合にH及びOHラジカルの付加反応が起こるものと予想される。なお、マレイン酸のCGDEでは、陰極においてもコハク酸がわずかに生成し、電解還元反応による影響が考えられた。そこで、各基質に対して、CGDEと同じ電流密度下で電解反応を検討したが、マレイン酸からコハク酸の生成（陰極側）が認められた以外、何らの生成物も得られなかった。他方、重酢酸のCGDE反応においては、重グリコール酸及びD-H交換体が陽極側においてのみ検出された。この結果は、重酢酸のDがOH（又はH）ラジカルによって引き抜かれた中間体ラジカル（$\cdot CD_2COOH$）にH及びOHラジカルがカップリングすることにより説明される。

以上の結果から、脂肪族カルボン酸のCGDE反応においては、放電照射により生成するH及びOHラジカルが重要な役割を演じているものと考えられる。

Table 1

Substrate	CGDE conditions			Product (mM)		
	Voltage (V)	Current (mA)	Time (min)		Anode	Cathode
$HOOCCH=CHCOOH$[a]	750	40	10	$HOOCCH=CHCOOH$	6.37	9.35
				$HOOCCH_2CH_2COOH$	trace	trace
				$HOOCCH_2CH(OH)COOH$	0.21	non
				$HOOCCH(OH)CH(OH)COOH$	0.53	non
$CH_2=CHCOOH$[a]	1100	25	10	$CH_2=CHCOOH$	8.12	9.96
				CH_3CH_2COOH	0.20	non
				$CH_3CH(OH)COOH$	0.23	non
				$HOCH_2CH_2COOH$	0.34	non
				$HOCH_2CH(OH)COOH$	0.34	non
$HOOCCH_2CH=CHCH_2COOH$[a]	1100	30	10	$HOOCCH_2CH=CHCH_2COOH$	8.08	9.36
				$HOOCCH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	0.36	non
CD_3COOH[b]	1100	75	30	CD_3COOH	16.6	20.0
				CD_2HCOOH	0.73	non
				$HOCD_2COOH$	2.60	non

[a] Initial concentration = 10mM. [b] Initial concentration = 20mM.

1) A.Hickling, in "Modern Aspects of Electrochemistry", Plenum Press, N.Y.(1971), P.329

E. Kokufuta, T. Shibasaki, T. Sodeyama, I. Nakamura, K. Fujimori, K. Harada

B 114

ビス(ジメチルアミノ)メチルシランのグロー放電重合

静岡大学工学部　°大石邦彰・稲垣訓宏

1．アミノ基を含む有機ケイ素ポリマーが生成すると期待できるビス(ジメチルアミノ)メチルシラン(BDMAMS)とビス(ジメチルアミノ)メチルビニルシラン(BDMAMVS)をモノマーとして用い、グロー放電重合から得られたポリマーの化学構造を検討した。さらに、得られたポリマーをCH_3Brで処理し、四級化の可能性を検討した。

2．3．グロー放電重合は、チューブ型無電極誘導式重合装置を用いて、周波数13.56 MHz、出力25Wの条件下で行なった。

モノマー流量に対するポリマーの析出速度は、モノマー間において違いが見られ、BDMAMVSに比べ、BDMAMSからのポリマー析出速度は遅い。これは、結合力の弱いSi-Hと、重合しやすいビニル基の違いによるものと考えられる。また、ポリマー析出速度は、モノマー流量とともに増加するが、BDMAMSからのポリマー析出速度は、あるモノマー流量以上では増加しない傾向が見られた。

BDMAMSおよびBDMAMVSからのポリマーの元素組成は、W/FM値(W：出力、F：モノマー流量、M：モノマー分子量)の増加に対し、C、H含量は、ほぼ一定値を示し、N含量については、増加する傾向が見られた。

BDMAMSからのポリマーのIRスペクトルは、3340(NH)、2960(CH_3)、2900(CH_2)、1460(CH_2)、1395，1260($Si\text{-}CH_3$)、1040($Si\text{-}O\text{-}Si$, $Si\text{-}O\text{-}C$)、910($N\rightarrow O$)および790(cm^{-1}, $Si\text{-}CH_3$)の吸収が、また、1700～1600(アミド)cm^{-1}に幅広い吸収が認められる。モノマー中に見られる2100cm^{-1}($Si\text{-}H$)の吸収が、ポリマー中に見られないことから、$Si\text{-}H$結合が開裂していると推測され、ポリマー析出速度に大きな影響を与えていると考えられる。さらに、BDMAMVSからのポリマーのIRスペクトルは、BDMAMSからの吸収に加えて、1180cm^{-1}($C\text{-}N$)の吸収が見られることが異なっている。W/FMパラメータの影響は、生成するポリマーすべてに見られる。W/FM値が増大するとともに、BDMAMSおよびBDMAMVSからのポリマーに見られる1600～1700cm^{-1}(アミド)と3340cm^{-1}($C\text{-}N$)の吸収強度が増大し、また、BDMAMVSからのポリマーに見られる1180cm^{-1}($C\text{-}N$)の吸収が弱く、認められなくなることより、アミド生成が進行すると考えられる。また、1180cm^{-1}($C\text{-}N$)の吸収は、モノマーには強く現われており、$Me_2N\text{-}Si$と帰属され、この吸収が、W/FM値増大とともに認められなくなることにより、$Si\text{-}N$結合が開裂していると考えられる。さらに詳しくESCAスペクトルで検討した。

BDMAMSおよびBDMAMVSからのポリマーをCH_3Br雰囲気下、70℃、48時間処理をした。処理したポリマーには、3030($N^+\text{-}H$)、1460($N^+\text{-}H$)および1400cm^{-1}($N^+\text{-}CH_3$)に新しく吸収があらわれ、四級化窒素の可能性が示唆される。

K. Oh-ishi, N. Inagaki

B115　テトラメチルチン(TMT)/NH_3混合系のグロー放電重合

静岡大学工学部　°橋本行正　稲垣訓宏

1．グロー放電重合では，グロー放電中に吹き込まれたモノマーガスは，fragmentationとrecombinationをくり返し，ポリマーが生成すると考えられる。したがって　基本的にはモノマーを構成する原子がすべてポリマー中に取り込まれる可能性がある。

本研究ではTMT／NH_3混合ガスのグロー放電重合から生成したポリマーの構造を元素分析，IRスペクトル，ESCAによって検討し，テトラメチルシラン(TMS)/NH_3混合系から生成したポリマーと比較し，グロー放電中でのTMTとNH_3との反応性について述べる。

2．3．内部電極式重合装置を用い，周波数20kHz，放電電流25mA，モノマー総流量8cm^3(STP)/min，反応管内の圧力0.12Torrでグロー放電重合を行なった。

TMT／NH_3およびTMS/NH_3混合系より生成したポリマーの元素分析の結果を表1に示した。TMT／NH_3混合系では，生成ポリマーはC，H，N，O，Snを含むが，Nをほとんど含んでいない。一方，TMS／NH_3混合系から生成したポリマーには多量のNを含んでいる。両混合系ともにNH_3濃度の増加に伴ない，C，H含量は減少した。したがってTMTとTMSではグロー放電中の挙動に違いがあることは確かであろう。

TMT／NH_3混合系より得られたポリマーのIRスペクトルは　$-CH_3$(2960，1460，1380cm^{-1})　$CH_3(-Sn)$(1400，1190，770cm^{-1})，C-O-C(1100～1000cm^{-1})，Sn-O-Sn(580～640cm^{-1})，$Sn-CH_3$(550～520cm^{-1})基にもとづくピークがみられた。このスペクトルはTMT単独系から生成したポリマーのIRスペクトルに比べて$-CH_3$のピークが弱くなっているが全体のピークは非常に類似している。またSn－N，N－H，C－N基に帰属されるピークはまったく，認められなかった。一方，TMS／NH_3混合系より生成したポリマーのIRスペクトルには，$-CH_3$，$Si-CH_3$，Si-O-Si基にもとづくピークの他に，N－H(3300cm^{-1})，NHC(O)(1600cm^{-1})に帰属される強いピークがあらわれ，NH_3はグロー放電中でTMSと反応し，ポリマーを生成したことを示している。

またESCAスペクトルより，TMT／NH_3混合系より生成したポリマーのC1sピークは，主にSn－C，aliphatic carbon，C－O基より構成されており，TMT単独系より生成したポリマーのC1sピークと類似している。

以上の結果より，TMTはTMSと比べてグロー放電中での挙動が異なることが明らかである。

TABLE 1. Elemental Composition of Polymers prepared from the Mixtures of TMT/NH_3 and of TMS/NH_3.

Polymers from	Mixing Ratio	Empirical Formula of Polymers
TMT/NH_3	1/0	$C_{3.5}H_{7.4}N_{0.1}O_{3.4}Sn$
	2/1	$C_{2.5}H_{6.3}N_{0.1}O_{2.5}Sn$
	1/1	$C_{2.5}H_{5.8}N_{0.2}O_{3.0}Sn$
	1/2	$C_{2.1}H_{4.8}N_{0.2}O_{2.6}Sn$
TMS/NH_3	1/0	$C_{3.1}H_{6.2}N_{0.1}O_{0.4}Si$
	2/1	$C_{2.9}H_{6.8}N_{0.9}O_{0.4}Si$
	1/1	$C_{2.1}H_{5.6}N_{0.9}O_{0.5}Si$
	1/2	$C_{1.6}H_{4.2}N_{1.1}O_{0.4}Si$

Y. Hashimoto，N. Inagaki

B116　有機溶媒上での接触グロー放電電解反応

埼玉工業大学工学部・°手塚 遥，矢島龍彦，土屋敦彦

1. 目的。近年，プラズマ化学は新しい分子活性化の手法として注目されている。特にプラズマ中に生成する高活性種の反応性を利用するユニークな合成反応の開発が期待されている。このような観点から，我々は従来，高周波プラズマ中での種々の有機化合物の反応挙動を検討してきたが，最近プラズマと溶液との間の相互作用によってきわめて興味深い反応が進行することを見いだした。本講演ではこのうち接触グロー放電電解法（CGDE）を有機溶媒に適用した場合の結果を報告し，その有機合成手法としての特徴と可能性についても言及したい。

2. 方法。有機溶媒としては主としてアセトニトリルを用いた。電導性を付与するため過塩素酸リチウムを支持電解質とした。放電極には白金線，対極には白金板を用い，両極部はガラスフィルターにより分離した。直流定電圧電源により，放電の発生および電解をおこない，通じた電気量はクーロンメータで測定し，生成物の定量はガスクロマトグラフィーでおこなった。

3. 結果。アセトニトリル溶液と陽極との間に放電を発生させたときの電圧－電流特性を図1に示す。ほぼ400 V（D点）以上の電圧で安定な放電が持続する。このとき溶液中にはプロピオニトリルとサクシノニトリルが主生成物として得られる。図2に電解電圧とサクシノニトリルの生成効率との関係を示す。明らかにサクシノニトリルはCGDE特有の生成物であることがわかる。陰極と溶液との間に放電電解をおこなった場合には生成物はより複雑となり，サクシノニトリルのほか，cisおよびtrans NCCH=CHCNさらに C_4H_2，C_6H_2などが得られた。陰極放電においてはより高エネルギーな活性種が関与していることを示唆している。芳香族化合物が共存している場合には芳香核上へのシアノ化が優先し，ベンゾニトリル類が生成する。DMFやDMSO上のCGDEについても検討した。

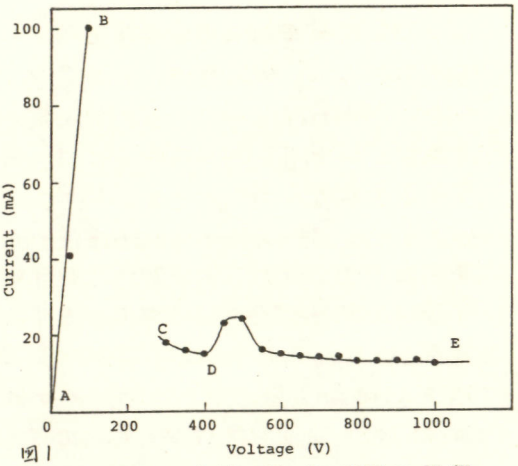


図1
Current-voltage relationship for CGDE on CH_3CN solution containing 0.1 M $LiClO_4$

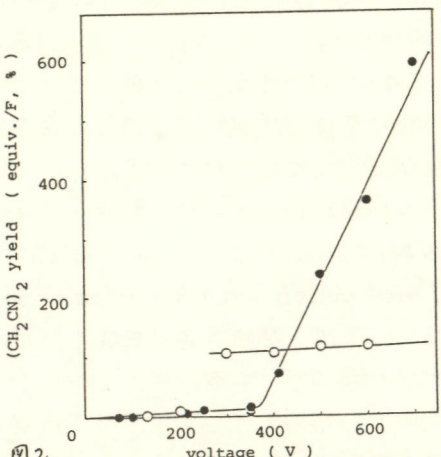


図2
Variation of $(CH_2CN)_2$ yield with voltage:
●; anodic, ○; cathodic discharge

M. Tezuka, T. Yajima, A. Tsuchiya

B117

プラズマ開始重合による水溶性超高分子量重合体の合成と長寿命活性種の挙動

茨城大学教養部

○水本　明・高瀬三男・長田義仁

1）我々はこれまで低温プラズマの応用である「プラズマ開始重合」について系統的な研究を展開している[1-3]。本講演では重合の溶媒効果，乳化及び逆乳化重合，加溶媒重合について報告し，重合活性種の挙動と重合機構について考察する。

2）プラズマ開始重合法の装置を図1に示した。プラズマ照射はモノマーを脱気後，出力100Wで60秒間行ない室温で後重合させた。

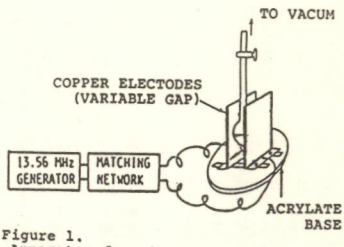


Figure 1.
Apparatus for plasma-initiated polymerization.

3）表1に各種モノマー溶液をプラズマ，開始剤及び紫外光によって開始させた場合の重合速度を示した[1]。プラズマ開始重合のみ水溶液中で特異的に大きい速度を示し非常に強い溶媒効果を示していることがわかる。本重合法により得られた重合体は直鎖状水溶性でありいずれも極めて大きな分子量である。2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)とAAMの共重合体に所定量の架橋剤を加え重合したゲルは170倍という高い吸水性を示す[2]。本重合法は上述の通り水溶液中で特異的に大きい重合速度を示すが，水にプラズマ照射してもそれ自身重合開始能力は示さない，しかし固体モノマーにプラズマ照射した後水を加えると図2に示す様に重合は2分間でほぼ完了してしまう(加溶媒重合)プラズマ照射によって固体モノマー上に生成した活性種は長寿命であり真空下では1ヶ月以上放置していても重合活性を維持している。図3にプラズマ照射後10日後のAAM結晶のESRスペクトルを示した。

また本重合法における水の効果を利用し，アクリル酸ブチル，メタアクリル酸ナトリウム，イソプレン等塊状では重合不活性なモノマーを乳化系及び逆乳化系にすることにより効率的に重合することが可能となることが明らかになった[3]。

Table 1. Rate of polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), acrylamide (AAM) and methacrylic acid (MAA) by various initiation methods (10^{-4} mol/l·min)[a]

Solvent	Plasma			Initiator ($K_2S_2O_8$)		UV
	HEMA	AAM	MAA	HEMA	AAM	MAA
H_2O	350 (4300)	480 (4800)	47	1100	3600	71 (2.0)
Ethanol	30 (330)	4.3 (43)	1.0			32 (0.9)
DMSO[b]	8.7 (110)	2.5 (25)	2.1	1700	1100	3.3 (0.09)
DMF[c]	0.08 (1)	0.1 (1)	0			35 (1)

[a] Monomer, 4.15 M; [b] DMSO, dimethyl sulfoxide; [c] DMF, N, N-dimethylfomramide
( ) denotes relative rate of polymerization against DMF.

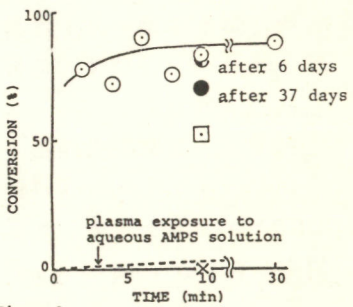


Figure 2.
Time-conversion relation for AMPS polymerization
⊙:water , ⊡:DMSO , ×:DMF

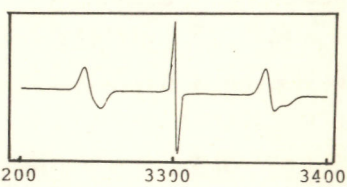


Figure 3.
ESR spectrum of plasma-exposed AAM

1)長田・入山・高瀬，高分子論文集，38，1981，629　　2)長田・高瀬，日化，1983，439

3)Y.Osada,and M,Takase,J.Polym.Sci.,Polym.Lett.Ed.,21,1983,643

A.Mizumoto, M.Takase, and Y.Osada

B118 プラズマ開始重合の適用範囲と限界に対するPMO法的考察

(岐阜薬科大学) °葛谷昌之, 大居稔弥, 河口徹
奥田高千代

［目的］ 先に、我々はMMAのプラズマ開始重合の開始活性種はアリリックラジカルであろうということを提案し、アリリックラジカルを含む非重合性有機化合物のプラズマガスによるプラズマ接触重合法によっても重合が開始され効率よく進行することを報告した。

一般にプラズマガス中にはイオンや中性分子種とともに種々のラジカル種が含まれるがこの種の重合法においては気相中、モノマーの重合を開始させる長寿命活性ラジカル種の存在が不可欠要素であり、そのラジカル種のモノマーとの反応性が重合の成否となる。かかる観点から本報告においては、アリリックラジカルの種々のビニルモノマーに対する反応性差異を二次摂動論(PMO法)によって明らかにする。また、種々のビニルモノマーとラジカル種との構造ー反応性相関のPMO法による一般的知見から本重合法の適用性と限界を検討する。

［方法］ 本研究の目的におけるPMO法的取扱いは二次摂動論によるπ-軌道相互作用安定化エネルギーの計算によって十分その基礎的知見が得られると考えられる。したがって、相互作用モデルは、ビニルモノマー末端炭素のP-軌道とラジカル種のP-軌道とのσ-結合型二中心相互作用のみを考慮し、相互作用二原子間はすべて等距離とした。またPMO計算の分子軌道(MO)はすべてMINDO/3法によって求め、ラジカル種においてはそのhalf-electron法を用いた。

［結果］ 上記相互作用モデルによるビニルモノマーとアリリックラジカル(π-アリルおよびσ-アリル)の二次摂動安定化エネルギー(ΔE_{rs})およびアリリックラジカルの半占軌道(SOMO)のみを考慮した安定化エネルギー($\Delta E'_{rs}$)の計算結果は両者とも実験事実とうまく対応した。さらに$\Delta E'_{rs}$の計算においてラジカルのSOMO係数を一定($C_{SOMO}=0.85$)として求められた安定化エネルギー対応値を相互作用ラジカルのSOMOエネルギーの関数としてプロットしたdiagramを種々のビニルモノマーについて求めた(図1)。その結果、電子吸引性基をもつビニルモノマーと大きい相互作用するラジカルはスチレン(ST)やN-ビニルピロリドン(NVP)とは小さくなることなどが示され、モノマー構造とラジカル種との相互作用の一般的指針を与えるとともに、重合開始に有効なラジカル種の決定に一つの有用な方法を提供した。また生成高分子構造についての類似の計算結果も、プラズマ開始重合がアリリックラジカルによって開始されるとき分岐構造をとりうることが示された。

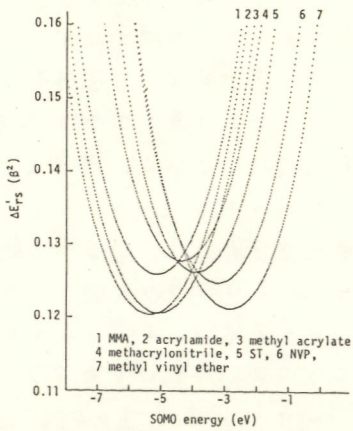


Fig. 1 Plots of the second-order perturbation energies as a function of the SOMO energy of radicals

M. Kuzuya, T. Daikyo, T. Kawaguchi, T. Okuda

B119　　プラズマ開始グラフト重合による表面修飾と機能高分子膜の合成

茨城大学教養部　○本田克典・太田克・長田義仁

1）プラズマ開始重合を用いると、基質に短時間プラズマ照射後、モノマーを導入するだけで容易に又、効率的にグラフト化することができる。この方法を用いることで、高分子の表面改質だけでなく金属捕集，酵素固定化，選択透過などの高機能を付与することができる。

2）グラフト重合は基質にプラズマを0.1 torr，100 Wで60～90秒発生させて基質表面に活性種を生成し、脱気したモノマー水溶液と接触させて25℃で10～20時間後重合させた。

3-1）ポリオレフィンの金属吸着反応

表1はポリエチレンフィルムにアクリル酸をグラフト重合させたグラフト膜の金属吸着性を示している。グラフト率が高くなるほど吸着量は増しており、金属を可逆的に吸脱着できることもわかった。

Table 1. Adsorption of metals to plasma-grafted PE film.

Grafted Film Run No.	Percent Graft	Adsorbed (10^{-2}g/g of PE) Cu^{2+}	Co^{2+}	Cr^{3+}	$Cu^{2+}+Cr^{3+}$	
C-11	99	3.1	0.7	-	1.5	1.7
C-12	90	-	-	1.2	1.1	1.1
C-13	360	4.4	2.7	2.8	2.6	2.6
C-14	530	5.2	6.7	3.9	4.0	3.9
C-15	5	0.6	0.3	-	-	-
C- 6	220	1.8	-	0.9	1.3	1.3

Measured by spectrophotometry
Initial metal conc.: 10^{-3}M (Cu^{2+}+Cr^{3+}:5x10^{-3}M)

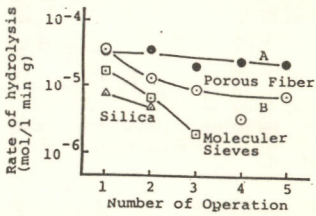


Figure 1. Changes in activity of invertase immobilized on the various porous substrates by repeated uses

3-2）固定化酵素の作成

プラズマ開始重合を用いることで各種多孔性担体に酵素を容易に包括固定化できる。図1に示すように多孔性アクリル繊維では繰り返し使用が可能であり、しかもフリーの酵素に比べて広いpH及び温度領域で高い活性を示した。これらは、固定化条件が温和で、得られる重合体が超高分子量を有するといったプラズマ開始重合の特性を生かしていると言えよう。

3-3）選択透過膜の作成

多孔質膜にメタクリル酸をグラフトした複合膜は溶液中の環境を変化させることで、グラフト重合体のコンホメーションを変化させる。(図2)　図3はグラフト重合体にCu^{2+}を可逆的に吸脱着させることで透水速度を1000倍にもわたって制御できることを示し、この膜が物質の透過性を制御できることがわかる。

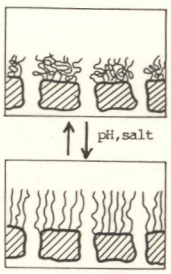
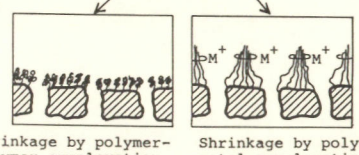


Fig.2 PMAA-grafted porous membrane



Shrinkage by polymer-polymer complexation　　Shrinkage by polymer-metal complexation

Schematics permeability increase by mechano-chemical contraction of grafted polymers.

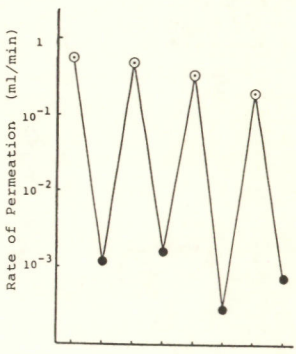


Fig.3 Change in water permeability by alternative addition of Cu^{+2} and EDTA
⊙: Cu^{+2} 1 x 10^{-4} mol
●: EDTA 4 x 10^{-4} mol

参考文献

長田，入山，太田，日化，1983，831

K. Honda, M. Ōta, Y. Osada

B 120

オゾナイザにおけるオゾン定常濃度

(上智大学理工学部) 杉光英俊　岡崎幸子　森脇隆夫

1．目的　　高圧低温プラズマの唯一の工業的な利用例としての大気圧オゾナイザ内の反応は、現在まで次のように考えられている。

$$O_2 + e \rightarrow 2O + e \qquad (0) \qquad\qquad O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (1)$$

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2 \qquad (2) \qquad\qquad O_3 + e \rightarrow O + O_2 + e \qquad (3)$$

この中で直接オゾン生成に関連している反応は(1)の3体反応であるが、我々はパルス放電直後のオゾン生成の速度は、むしろ次の2体反応によって合理的に説明し得ることを見出し、報告した。[1]

$$O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O \qquad (4)$$

本報告では、オゾン定常濃度の圧力依存性の検討から(4)式成立の確認を行う。

2．方法　　装置はテフロン製の放電管で、内部に距離可変のステンレス－ガラスタイプのオゾナイザが取付けられている。オゾン濃度は放電空隙を通った紫外光の吸収により、電気諸量は電圧～電流のリサジュー図法で、管内圧力はブルドン管式圧力計により測定した。

3．結果　　オゾン濃度は放電初期では放電電力に比例するが、終りには平衡値に達する。実測した定常オゾン濃度$[O_3]_{ss}$の圧力依存性を図1に、放電停止後のオゾン濃度の減衰を図2に示す。$[O_3]_{ss}$は$[O_2]$の1次に、また減衰は$[O_3]$の1次に比例している。反応(0)~(2)における$[O_3]_{ss}$の圧依存性は、$[O_2]^2/[O_3]_{ss} = k_2/k_1$となるので実測の結果に一致せず、(0)~(3)の反応過程を考慮した(I)式にも一致しない（図3）。このことはDevinsの得た結論[2]とも一致している。

$$[O_2]^2/[O_3]_{ss} = (k_2/k_1)\{1 + (k_0/k_3)\}([O_3]_{ss}/[O_2]) \qquad (\mathrm{I})$$

反応(4)を加えた場合は、$[O_3]_{ss} = (k_4/k_2)([O_2^*]/[O])[O_2]$　(II)　が与えられ、ここで$[O_2^*]/[O]$が圧力に依存しないとすれば、実測の結果を説明可能であり、オゾナイザ内における(4)式の反応の生起の一つの確認になる。

1) H. Sugimitsu, S. Okazaki, J. Chim. Phys. 79, 655 (1982).
2) J. C. Devins, J. Electro. Chim. Soc., 103, 460 (1956).

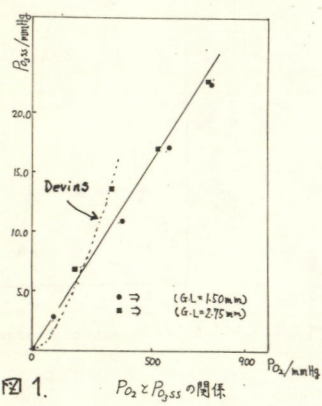


図1.　P_{O_2}とP_{O_3ss}の関係

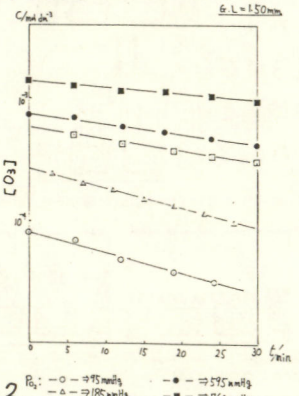


図2.

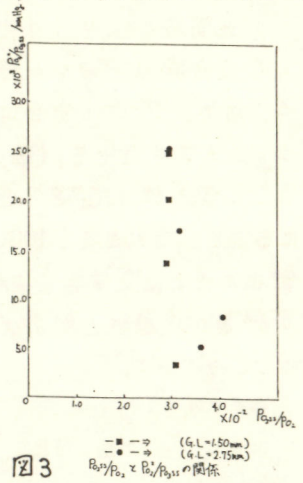


図3　P_{O_2ss}/P_{O_2}と$P_{O_2}^*/P_{O_3ss}$の関係

H. Sugimitsu, S. Okazaki, T. Moriwaki

B121

メタンプラズマからの急冷炭素質物質の物性

電気通信大学　坂田　明、和田節子、瀬野尾慎二
東京大学理学部天文教室　尾中敬、田辺俊彦

〈目的〉　炭素と水素のプラズマを真空中へ吹き出させ、急冷固化して生成する物質（QCC）の生成過程およびその物性を調べる。

〈実験装置および実験〉　実験の概念図を図1に示した。実験装置は反応室系と検出器系よりなる。反応室系はガス導入部、マイクロ波発振器を組み込んだプラズマ室（石英製 φ30×50l）、および生成物捕集のための真空槽からなる。メタンガスを原料とし、放電管内圧力を4 Torrに保ち、放電出力300 Wでプラズマをつくる。そのガスを真空中へ吹き出させ、ガス流に垂直に立てた捕集板（合成石英、MgF_2、NaCl etc.）上で生成物を採取した。

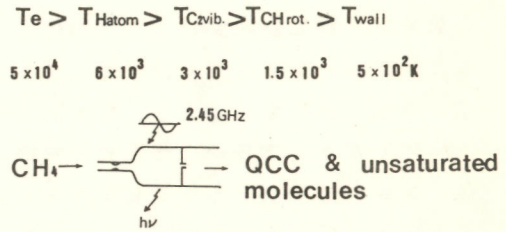


Fig. 1.　実験の概念図

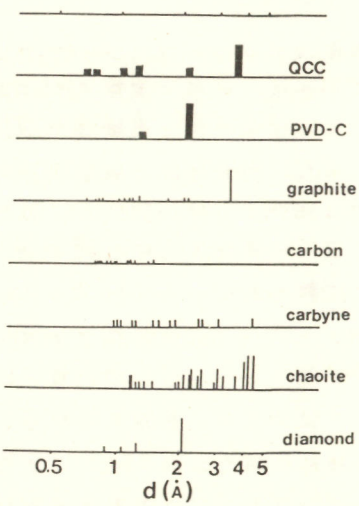


Fig.2.　電子線回折からの面間距離

〈結果および考察〉　電子顕微鏡観察から直径450-550 Åの微粒子の凝集体であることがわかる。電子線回折（図2）、X線回折の結果はいづれもグラファイトに似た構造の構成要素の存在を示した。また六方面間隔は、3.62～3.65 Åであり、結晶性のグラファイトの3.35 Åよりやや広がっている。ESR測定では不対自由電子の存在を示す鋭い共鳴スペクトルが見られる。体積抵抗率測定（図3）では、QCCは導伝性の金属やグラファイトと絶縁体の有機ポリマーの中間の値を示した。紫外吸光スペクトルの測定ではグラファイトの260 nmの吸収極大波長とは異なり、220 nmに極大が観測される。

これらの結果から、QCCはプラズマ中のラジカルの真空中への急激な放出により、炭素どうしの骨格生長反応と炭素骨格への水素付加の競走がおこり、微粒のグラファイテックな小球とこれに付着し、あるいは小球どうしを結合させる役目をしている不飽和有機物の凝集体となっていると推定される。

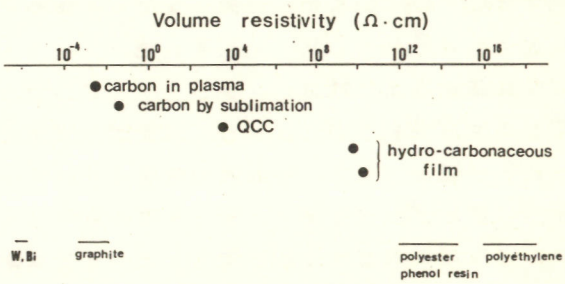


Fig.3.　炭素化合物の体積抵抗率

A. SAKATA, S. WADA, S. SENO, T. ONAKA and T. TANABE

B122　　マイクロ波放電プラズマによるダイヤモンドライクカーボン薄膜の生成

青山学院大学 理工学部　　戸嶋 博昭，神崎 愷
松本 修

1. 目的　本研究は、マイクロ波放電プラズマによってメタンを分解し、ダイヤモンド状炭素薄膜を生成した際に、アルゴンおよび水素添加の効果を析出生成物の電子回折および走査型電子顕微鏡観察により比較検討するとともに、発生したプラズマ中に存在する種と生成薄膜との関連性を検討することを目的とした。

2. 方法　試料基板として、厚さ310μm C 区法 P型シリコンウェハー(111)面を20×10mm²に切断したものを用い、導波管中央部に設置した。反応器を5×10⁻⁴Torr 以下まで排気した後、メタン(5%)ーアルゴンまたはメタン(5%)ー水素混合ガスを流量15SCCMで石英放電管に送り込み、無放電時圧力1Torr に設定し、マイクロ波(2.45 GHz)を供給し、プラズマを30～120分発生させた。放電出力は150Wの一定とした。基板上析出物の同定は、電子回折および走査型電子顕微鏡(SEM)により、生成膜の質量分析は、レーザーマイクロプローブマスアナライザー(LAMMA)を用いて行った。発光スペクトルをガス流出方向より測定(700～200nm)し、種の同定を行った。

3. 結果　サーモクレヨンによる温度測定の結果、基板温度はメタンーアルゴンプラズマにおいては750℃、メタンー水素プラズマにおいては700℃であった。基板の重量変化の測定の結果、メタンーアルゴンプラズマにおいては時間に対してほぼ直線的な重量増加が認められ、メタンー水素プラズマにおいては重量減少が認められた。所定時間の放電後の析出物の電子回折の結果、メタンーアルゴンプラズマにおいてはASTMカード6-675 に記載されている立方晶ダイヤモンドの回折環の他に、(100)、(210) 面等に相当する回折環が得られた。メタンー水素プラズマにおいてはASTMカード6-675 に記載されている回折環の他に、(100)、(110)、(210) 面等に相当する回折環が、また、ASTMカード19-268に記載されている六方晶ダイヤモンドの(100)、(101) 面等に相当する回折環が得られた。SEM観察の結果メタンーアルゴンプラズマにおいては膜状生成物が主として認められ、基板上部にグラファイトの析出も認められた。メタンー水素プラズマにおいては粒子状析出物が認められた。LAMMAによる析出物の質量分析の結果、メタンーアルゴンプラズマによる生成物においてはC_2^+、C_3^+、C_4^+等のC_x^+の強いスペクトルが得られ、メタンー水素プラズマによる生成物においては$C_4H_2^+$、$C_5H_2^+$、$C_6H_2^+$等の強いスペクトルが得られた。発光分光分析によりプラズマ中に認められた種は、メタンーアルゴンプラズマにおいてはC、C_2分子および水素原子(バルマー系列)が、メタンー水素プラズマにおいてはCH 分子および水素原子(バルマー系列)が認められた。生成膜の質量分析結果とプラズマ中の種を比較することにより、メタンーアルゴンプラズマにおける膜生成にはCおよびC_2が関与し、メタンー水素プラズマにおける膜生成にはCHが関与していると推測される。

H. TOSHIMA, Y. KANZAKI, O. MATSUMOTO

B123　マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化
Ⅲ　アフターグローにおける窒化

青山学院大学理工学部　渋田見哲夫，神崎愷
松本修

目的　マイクロ波放電により発生した窒素プラズマの特徴としてアフターグロー部分における活性窒素の存在がある。活性窒素は一般に基底状態の原子，励起した原子および分子を含むとされており，それら種は反応性に富みアフターグロー部分においてもチタンの窒化を促進すると考えられる。本研究においてはアフターグロー部分におけるチタンの窒化を放電部分における窒化と合せて検討することを目的とした。

方法　実験装置および試料は前回報告のものと同様である。[1] 窒素または窒素－水素プラズマを発生させアフターグロー部分および導波管部分において試料を窒化した。プラズマ診断として発光分光分析，電気的複探針法を行ない，N原子の存在を調べるためにNOをプラズマ中に添加した際の発光を観察した。

結果　電気炉により加熱されたアフターグロー部試料表面温度は約800℃であり誘導加熱される放電部試料表面温度は約900℃であった。前者の窒化による重量増加は初期において直線則ついで放物線則に，後者においては放物線則のみに従い，速度定数はそれぞれ $2.2\times10^{-8}\ g\,cm^{-2}s^{-1}$，$7.8\times10^{-13}\ g^2cm^{-4}s^{-1}$ および $1.0\times10^{-10}\ g^2cm^{-4}s^{-1}$ であり1時間までの熱窒化の速度定数の約2倍の値を示した。X線回折による結果アフターグロー部分では窒化時間6時間において Ti_2N のみが同定され放電部分では窒化時間6分ですでに TiN および Ti_2N が同定された。電子回折による結果アフターグロー部分により6時間窒化した試料においてTiNに基づく電子回折図が得られ，表面におけるTiNの生成が推定される。ESCAスペクトルの測定の結果いづれの生成物においてもTi-NおよびTi-Oの結合に基づくピークが認められ水素を添加するとその他にN-Hの結合に基づくピークが認められた。

発光分光分析により同定された950～200 nmにおける遷移は窒素プラズマの放電部分において N_2，N_2^+，NO，Siに基づくスペクトルが認められるのに対しアフターグロー部分では N_2，N_2^+ に基づくスペクトルが認められそれらスペクトル強度は1/100以下に減少した。水素を添加するとNHおよびHに基づくスペクトルが認められ N_2^+ に基づくスペクトルはほぼ消失した。帯頭スペクトル強度比より算出した N_2 の振動温度はアフターグロー部分において2000～6900 K，放電部分においては2600～5000 Kであった。電気的複探針法により電子エネルギーおよびイオン密度を算出した結果いづれも導波管からの距離の増加に共ない減少した。窒素プラズマ中にNOを添加した際の発光を観察した結果 NO_2 およびNOに基づく発光が増加しN原子の存在が推定された。

以上の結果によりアフターグロー部分における窒化速度は熱窒化に比して大きく，活性種が窒化を促進しているものと推定される。

文献　1) 渋田見，神崎，松本，電気化学協会第50回大会講演要旨集，P126（1983）．

T. SHIBUTAMI, Y. KANZAKI, O. MATSUMOTO

B 124

減圧窒素プラズマジェットによるニオブの窒化

青山学院大学　理工学部　古滝敏郎，神崎 愷
松本　修

1．目的　我々はすでに圧力約200 Torrにおいてアルゴンに窒素または窒素および水素を加えて発生したプラズマジェットによりチタンおよびジルコニウムの窒化を行った[1,2]。今回は同一条件においてニオブの窒化を試みた。

2．方法　先に報告したと同様の装置を用いて，出力1.5kW(19V,80A)~2.5kW(20V,120A)で発生したアルゴン－窒素(3%)またはアルゴン－窒素(3%)－水素(2%)プラズマジェットによりニオブの窒化を行った。所定時間の窒化後，試料の単位面積当りの重量増加を測定した。X線回折により生成物を同定した。生成物の性質としてビッカース硬さおよび電気抵抗の温度変化を測定した。発光分光分析によりプラズマ中の種を同定した。

3．結果　プラズマ照射時の試料表面温度は，1200～1500℃であり，電流を増加することにより高くなり，水素を添加することによりいくぶん低くなった。窒化前後の重量変化によるニオブの窒化反応の速度論的検討から，反応はほぼ放物線則に従って進行し，得られた放物線速度定数10^{-8}~10^{-6} $gcm^{-4}s^{-1}$はチタンおよびジルコニウムの窒化の際の値とほぼ同様であった。水素を添加することにより放物線速度定数は増加した。100 Aにおいて両プラズマジェットによる30秒間の窒化した生成物中にはδ-NbN，β-Nb_3N，γ-Nb_4N_3が認められ，δ-NbNは窒化時間の経過とともに増加し，他の二相は減少した。120 Aにおいてアルゴン－窒素プラズマジェットによる10分間の窒化ではδ-NbNのみが認められたが，水素を添加したものはδ-NbN，γ-Nb_4N_3が認められ，γ-Nb_4N_3は窒化時間の経過とともに増加した。四端子法により試料表面の電気抵抗を測定した結果，アルゴン－窒素プラズマジェットにより短時間窒化したものが高い超伝導転移温度を示し，15.5 Kが最高であった。長時間の窒化により超伝導転移温度は低くなった。アルゴン－窒素プラズマジェットによるものは14 K前後の値を示し，水素を添加することによって13 K前後の値を示した。γ-Nb_4N_3が認められた120 Aにおいて水素を添加して窒化したものは12.5 Kの低い値を示した。試料表面のビッカース硬さは，1000~2000 Kg/mm^2であった。水素を添加することにより試料表面の硬さは増加した。試料の断面の硬さの分布は，チタンおよびジルコニウムが徐々に硬さの減少を示したのに対して，急激に減少した。

発光分光分析の結果，アルゴン－窒素プラズマ中には，アルゴン原子の他に励起された窒素原子，窒素分子イオン，窒素原子および一酸化窒素の存在が確認された。水素を添加したプラズマ中には，窒素分子，窒素分子イオン，窒素原子，窒素水素分子および水素原子の存在が確認された。チタンおよびジルコニウムの場合と同様，プラズマ中の種の相違が反応速度や生成物の性質に違いをもたらしていると考えられる。

文献　1)　速水，神崎，松本；電気化学協会才48回大会講演要旨集，P 71 (1981).
2)　笠原，神崎，松本，電気化学協会才50回大会講演要旨集，P 125 (1983).

T. KOTAKI, Y. KANZAKI, O. MATSUMOTO

B 125

プラズマアークによる酸化アルミニウムの炭素還元

青山学院大学理工学部

小松 勉，神崎 愷
松本 修

1．目的　酸化アルミニウムの炭素還元においてアルミニウムは、アルミニウム蒸気または亜酸化物として蒸発する。先に減圧プラズマアークによる酸化アルミニウム－炭素系の反応における気体生成物の同定および熱力学的検討により、酸化アルミニウムの炭素還元における反応を検討した。[1] 今回は常圧下において同様の実験を行ない、圧力の差異による反応の相異を検討した。

2．方法　Al_2O_3－黒鉛混合タブレットを減圧下(炉内10Torr)，常圧下(炉内760Torr)において発生したアルゴンプラズマアークによって加熱し、発生した気体種を減圧下においてはプラズマの発光分光分析と質量分析，常圧下においては発光分光分析とガスクロマトグラフィーにより同定し、水冷陽極上およびその周辺の水冷コイルに析出した粉末をX線回折，化学分析，さらに電子線回折によって同定した。

3．結果　プラズマによって加熱されているタブレットの表面温度は減圧下で約2000°C，常圧下で約2400°Cであり両方とも気体の発生ならびに水冷陽極，水冷コイルに粉末の析出が認められた。陽極上に析出した粉末は、減圧，常圧とも少量の炭素，Al_4C_3 およびアルミニウム酸化炭化物を含むアルミニウムおよびα-Al_2O_3 であり、水冷コイルに析出した粉末は無定形物質であった。化学分析の結果、減圧，常圧のいずれの場合にも陽極上析出物中に少量の遊離炭素，結合炭素，アルミニウム約30%，酸化アルミニウム約30%～60%の存在を認め、酸化アルミニウムはタブレットに混合する炭素の量の増加につれ減少した。常圧プラズマにおける水冷コイル上析出物中のアルミニウムは約40%と陽極上の析出物よりアルミニウムの含有率が大であることが確認された。減圧常圧いずれの場合にも発光分光分析によりプラズマ中に存在する主な種はアルミニウム原子であった。減圧下においてはさらにAlO，COならびにC_2が確認され、質量分析によってAl_2Oの存在が確認された。常圧下においてはガスクロマトグラフィーによってCOを確認した。Al_2O_3に炭素を加えることにより，減圧下においては約2000°C常圧下においては約2400°Cで還元反応が進行することが予想され常圧ではCOの確認と上記の結果および熱力学的検討と共に次の反応を予想した。

Al_2O_3－炭素混合タブレット上(減圧下2300K，常圧下2700K)

$Al_2O_3(l) + C(s) \rightarrow 2AlO(g) + CO(g)$，$Al_2O_3(l) + 2C(s) \rightarrow Al_2O(g) + 2CO(g)$，

$Al_2O_3(l) + 3C(s) \rightarrow 2Al(g) + 3CO(g)$

プラズマアーク中(10000K以上)

$AlO(g) \rightarrow Al(g) + O(g)$，$Al_2O(g) \rightarrow 2Al(g) + O(g)$

減圧と常圧のプラズマ温度の差により，陽極表面温度は減圧下で900K，常圧下で1100Kとなり固体生成物の粒子の大きさに影響することが確認された。

1) 下田，中，神崎，松本，電気化学協会第50回大会講演要旨集，P127 (1983).

T. KOMATSU, Y. KANZAKI, O. MATSUMOTO

機能材料の化学

（セッションチェアマン　小　山　　昇）

B201～B224

B　会　場

B 201

高分子被覆電極によるレドックス対間の電子交換反応の速度論的研究
—— $Co(tpy)_2^{3+/2+}$ / $Mo(CN)_8^{3-/4-}$ 系 ——

○大坂武男, F.C. Anson, J.M. Saveant
(東京農工大・工, カリフォルニア工科大, パリ大)

(目的) 高分子錯体膜被覆電極の溶存化学種の酸化・還元反応に対する"mediation"および"catalysis"作用を定量的に評価するためには, 高分子膜内に固定されているレドックス化学種(活性点)と固定されていない基質との間の電子交換反応, 基質の膜内での拡散, 活性点間の自己電子交換反応および膜/溶液界面への基質の供給反応の四つの各反応を明らかにする必要がある。本報告では, "mediation"の典型的例として, $Mo(CN)_8^{4-}$を静電力によってその膜内に固定しているプロトン付加したpolylysine copolymer (PLC) 膜被覆電極による$Co(tpy)_2^{2+}$ (tpy=2,2',2-terpyridine)の酸化反応機構を, 回転円板電極を用いた対流ボルタンメトリーおよびクロノクーロメトリーによるこれら四つの各反応の定量的評価に基づいて, 明らかにする。

(方法) 実験および結果の解析方法は前報[1]と同じである。

(結果) 0.5 mM $Co(tpy)_2^{2+}$, 0.2 M CH_3COONa (pH 5.5) 溶液中でPLC-$Mo(CN)_8^{4-}$で被覆した回転円板炭素電極(0.17 cm^2)で得られた定常状態電流-電位曲線の典型的な回転数依存性がFig.1に示されている。0.05 V vs. SSCE付近の第一酸化波はPLC膜を透過した$Co(tpy)_2^{2+}$の電極表面での直接酸化に相当し, また0.5 V付近に観察される第二酸化波はPLC-$Mo(CN)_8^{4-}$被覆電極でのいわゆるelectron-mediation反応に相当する。第一, 第二波での反応機構はScheme 1のように表わすことができる。第一波および第一波+第二波の電流の$Co(tpy)_2^{2+}$濃度, PLC中の$Mo(CN)_8^{4-}$濃度, PLCの膜厚, 電極の回転数への依存性の解析により, $Co(tpy)_2^{2+}$の膜内での拡散係数, PLC-$Mo(CN)_8^{4-}$膜内での電子移動反応に対する見かけの拡散係数および$Co(tpy)_2^{2+}$と$Mo(CN)_8^{3-}$との電子交換反応速度定数はそれぞれ3×10^{-6} cm^2s^{-1}, 4.8×10^{-7} cm^2s^{-1}および4.5×10^{3} $M^{-1}s^{-1}$と求められた。さらに, 反応機構についてより詳細に考察する。

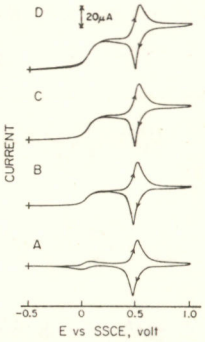
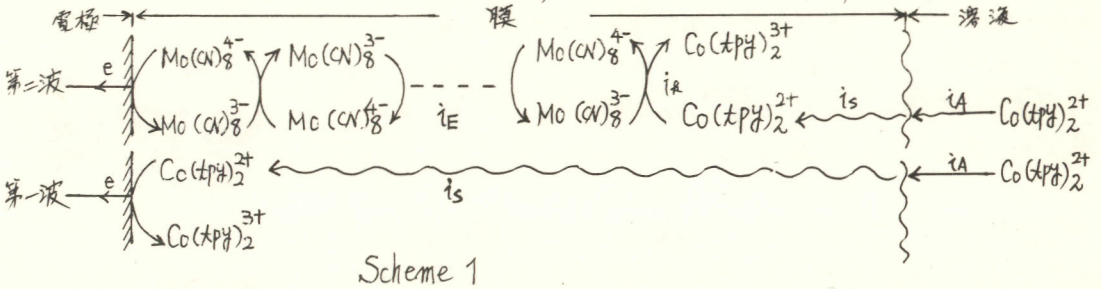


Figure 1. Current–potential curves for oxidation of 0.5 mM $Co(tpy)_2^{2+}$ at a rotating graphite disk electrode coated with PLC–$Mo(CN)_8^{4-}$. The coating contained 2.8×10^{-7} mol cm^{-2} of PLC and 3.5×10^{-8} mol cm^{-2} of $Mo(CN)_8^{4-}$. Supporting electrolyte: 0.2 M acetate buffer at pH 5.5. Electrode rotation rates: (A) 0; (B) 400; (C) 1600; (D) 3600 rpm. Electrode potential was scanned at 10 mV s^{-1}.



Scheme 1

1) F.C. Anson, T. Ohsaka and J.M. Saveant, J. Phys. Chem. 87, 685 (1983).

T. Ohsaka, F.C. Anson, J.M. Saveant

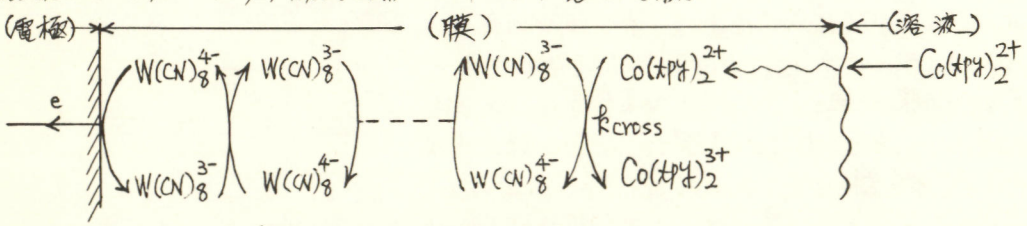
B 202　高分子被覆電極によるレドックス対間の電子交換反応の速度論的研究
—— $Co(tpy)_2^{3+/2+}$ / $W(CN)_8^{3-/4-}$ 系 ——

○大坂武男，F. C. Anson，J. M. Saveant
（東京農工大・工，カリフォルニア工科大，パリ大）

（目的）高分子膜被覆電極を用いることによって，二種類のレドックス対間の電子交換反応あるいは一種類のレドックス対間の自己電子交換反応を比較的容易に調べることが可能である。本報告では，$Co(tpy)_2^{2+}$（tpy = 2,2',2''-terpyridine）溶液中において，$W(CN)_8^{4-}$ を静電力によりその膜内に固定しているプロトン付加した polylysine copolymer（PLC）膜被覆回転円板電極を用いた対流ボルタンメトリーにより，$W(CN)_8^{4-/3-}$ / $Co(tpy)_2^{2+/3+}$ 系の電子交換反応速度定数を膜中での $W(CN)_8^{4-}$ および溶液中での $Co(tpy)_2^{2+}$ の種々の濃度において測定する。

（方法）実験および結果の解析方法は前報[1]と同じである。

（結果）PLC-$W(CN)_8^{4-}$ で被覆した回転円板炭素電極（0.11 cm^2）で得られた $Co(tpy)_2^{2+}$ の酸化反応に対する定常状態限流一電位曲線の典型的な回転数依存性が Fig. 1 に示されている。この場合の酸化反応は膜中に固定されたW(CN)$_8^{4-/3-}$ レドックス対による electron-mediation 反応であり，模式図的に次のように表わせる。



このような高分子膜被覆電極による electron-mediation 反応機構の解析方法[1-3]に従って，限界電流密度の膜中での $W(CN)_8^{4-}$ 濃度，溶液中での $Co(tpy)_2^{2+}$ 濃度，電極の回転数および膜厚への依存性を解析した結果，電子交換反応速度定数（k_{cross}）は $8.7 \times 10^3\ M^{-1}s^{-1}$ と得られた。この値は前報の同一系での値（$> 6.3 \times 10^4\ M^{-1}s^{-1}$）に比べて小さい。これは，反応化学種の溶存状態の違いによるものと考えられる。これについての若察および同様にして得られた $Mo(CN)_8^{4-/3-}$ / $Co(tpy)_2^{2+/3+}$ 系の結果との比較についても述べる。

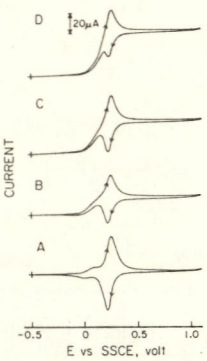


Figure 1. Current–potential curves for oxidation of 0.5 mM $Co(tpy)_2^{2+}$ at a rotating graphite disk electrode coated with PLC–$W(CN)_8^{4-}$. The coating contained 2.8×10^{-7} mol cm^{-2} of PLC and 3.5×10^{-8} mol cm^{-2} of $W(CN)_8^{4-}$. Supporting electrolyte: 0.2 M acetate buffer at pH 5.5. Electrode rotation rates: (A) 0; (B) 400; (C) 1600; (D) 3600 rpm. Electrode potential was scanned at 10 mV s^{-1}.

1) F. C. Anson, T. Ohsaka and J. M. Saveant, J. Phys. Chem., 82, 685 (1983).
2) C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat and J. M. Saveant, J. Electroanal. Chem., 131, 1 (1982). 3) N. Oyama et al. Nippon Kagaku Kaishi, 1983, 940, 949.

T. Ohsaka, F. C. Anson, J. M. Saveant

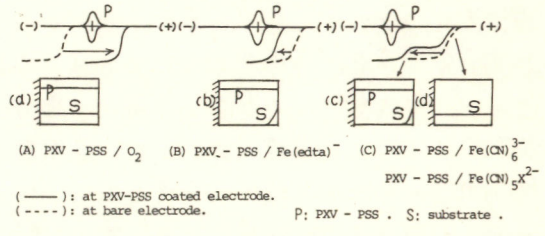
B 203　ポリ(ビオローゲン)膜被覆電極を用いた溶存化学種の触媒的酸化・還元反応

東京農工大・工　°小山 昇，広川友明，大坂武男
東工大総合理工　大貫由紀夫，松田博明
日本女子大　中村節子，中村美知子，大林和子，山岸益美

目的　高分子被覆電極に関する数多くの報告の中で，電極被覆膜中に固定された化学種による溶存基質の電極反応に対する触媒作用が定量的に評価されてきている。[1,2] 触媒反応の律速過程の相違に基づいて膜中での基質と触媒化学種との濃度分布によって反応機構を類別することが可能である。本研究では，触媒化学種としてはポリ(キシリルビオローゲン)－ポリ(スチレンスルホン酸)イオンコンプレックス(PXV-PSS)を選び，溶存基質として酸素および鉄錯体の還元反応に対する触媒あるいはmediation作用の機構を，触媒化学種と基質の膜内濃度分布から検討する。

方法　実験方法および結果の解析は前報[1]と同様である。

結果　高分子被覆電極による電極触媒反応を触媒化学種と基質の酸化還元電位の相対的な位置および基質の電極表面での電極反応速度の大きさによって4つのタイプに区別することができる。すなわち，基質の酸化あるいは還元反応に対して電極被覆膜中の化学種が実質的に触媒作用を及ぼす場合と電子移動媒体として機能する場合である。電極被覆膜に同じPXV-PSSを用いても，溶存基質によって被覆膜の機能が変化する。例えば，ビオローゲンは酸素の還元反応に対して触媒作用があり，未被覆電極上で反応する電位より正電位で酸素を還元することができた(図-A)。これに対して，基質が $Fe(edta)^-$ や $Fe(CN)_6^{3-}$ イオンである場合，PXV-PSS膜は電子移動媒体として機能した(図-B,C)。さらに，$Fe(edta)^-$ と $Fe(CN)_6^{3-}$ イオンのPXV-PSS膜内での物理的拡散速度はその大きさが異なり，後者は前者に比べてその速度が大きく，しかも部分的に膜を透過して直接電極表面で還元されるので，電流－電位曲線は二段波となった。図中にはそれぞれ基質が還元される電位における膜内の触媒化学種と基質の濃度分布図を示した。図1-Aのように，触媒化学種と基質の膜内拡散速度が十分に速い場合，電極触媒は最も効率よく働き，また基質の反応する電位を電極被覆膜によって制御するという目的では図－Bのような条件下でその機能が可能となる。以上のように，電極被覆膜の触媒作用やmediationの作用を定常状態下での電流－電位曲線の解析によって定量的に評価でき[1,2]，電極触媒反応の挙動を触媒化学種と基質の膜内濃度分布から解釈できる。



1) N.Oyama et al. Nippon Kagaku Kaishi, 1983, 940, 949.
2) C.P.Andrieux, J.M.Dumas-Bouchiat, J.M.Saveant, J.Electroanal.Chem., 131, 1 (1983).

N.Oyama, T.Hirokawa, T.Ohsaka, Y.Ohnuki, H.Matsuda, S.Nakamura, M.Nakamura, K.Ohbayashi, M.Yamagishi,

B 204　　ポリアニリン薄膜の電気化学特性と
エレクトロクロミックディスプレイへの応用

大阪大学工学部　　°小林哲彦，米山宏，田村英雄

1. 目的　電解生成する導電性高分子であるポリアニリンは、半導体光電極の安定化膜、イオン選択性電極、電池活物質などへの応用が研究されている。また　ポリアニリンは酸化還元反応に伴い色変化する事も示唆されているが、その詳細については明らかでない。そこで本研究では　ポリアニリン薄膜で被覆した電極について　そのエレクトロクロミックディスプレイ素子への応用の可能性を検討した。

2. 方法　電極には平滑白金板、白金を蒸着(100Å)した石英板またはネサガラスを選び、1M塩酸アニリン水溶液(塩酸でpH≒0とした)から定電流酸化($100\mu A\cdot cm^{-2}$)で所定量のポリアニリン薄膜を析出させて用いた。測定は、1M塩酸水溶液中で行った。通常の電気化学測定の他に透過法および反射法による膜の光学的測定も行った。

3. 結果　電位走査法により −0.2 ～ +1.0 V vs. SCE での膜の色変化を調べた。この結果、−0.2 V で透明淡黄色、+0.5 V で緑色、+0.8 V で紺色、+1.0 V で黒色と可逆的に色変化する事が分った。しかし、電位走査を繰り返すに従いボルタモグラムが変化し(図1)、これに伴い色変化も乏しくなり、300サイクル以上では膜は黒ずんだ半透明のままほとんど色変化しなくなった。膜の安定電位領域を調べた結果、−0.2 ～ +0.6 V vs. SCE 間では　少なくとも5000サイクル以上　ボルタモグラム、色変化(淡黄↔緑)ともに安定である事が分った。図2に　透過法により得たポリアニリン膜の吸収スペクトルを示す。還元体は可視部にほとんど吸収を持たないが、酸化体は740nmにピークを持つブロードな吸収を示した。図3に −0.15 ↔ +0.4 V vs. SCE の電位ステップに応答する　膜の電流変化および740nm光の反射率変化を示す。ほぼ30mS以内に電流変化　色変化ともに終る速い応答性を示した。さらに　引き続きこの電位ステップを繰り返した結果、100万サイクル経過時においても応答速度の低下はなく、膜のコントラスト(酸化時と還元時の740nm光の反射率の差)の低下も20%程度にとどまり、安定な表示素子として期待できる。

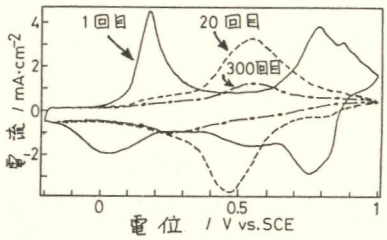


図1　サイクリックボルタモグラム
電極：ポリアニリン(90mC析出)/白金板.
電解液：1M HCl.　走査速度：$50mV\cdot sec^{-1}$.

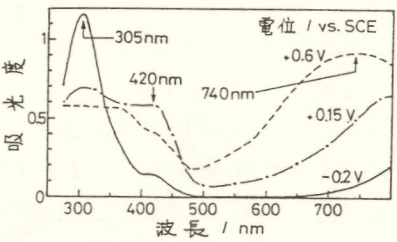


図2　吸収スペクトルの変化
電極：ポリアニリン(48mC析出)/白金/石英板
電解液：1M HCl

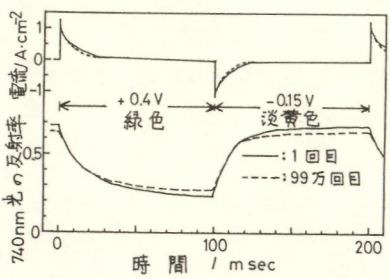


図3　エレクトロクロミズム応答性
電極：ポリアニリン(45mC析出)/白金板.
電解液：1M HCl.　反射率：bare白金板の反射率を1として、ポリアニリン/白金電極の反射率を表示.

T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura.

B 205　　ポリアニリン薄膜のエレクトロクロミズム着脱色機構

大阪大学工学部　　°小林哲彦，米山 宏，田村英雄

1. 目的　先に ポリアニリン薄膜で被覆した電極が 酸化・還元反応に伴い安定にエレクトロクロミズムを行い得る事を示した。これまでに ポリアニリンの酸化・還元機構については、水素の付加・脱離を伴う機構 および ポリピロールなどと同様のアニオンのドープ・脱ドープを伴う機構が報告されている。本研究では、ポリアニリン膜の酸化・還元機構とエレクトロクロミズム着脱色との関連について 検討した。

2. 方法　実験条件は 講演B204と同様とした。また、ポリアニリン薄膜で被覆した白金をディスク電極、bare白金をリング電極とした 回転リング・ディスク電極(RRDE)法を用いて、膜内へのアニオンの出入りについても検討した。

3. 結果　図1に ポリアニリン膜の安定電位領域である -0.2 ～ +0.6 V vs. SCE におけるボルタモグラムを示す。+0.13 Vに1対のRedoxピークがあり、+0.3 ～ +0.6 Vでは大きな容量性電流が認められた。膜の吸収スペクトルの変化(講演予稿B204の図2)から、ポリアニリン膜は電位により3種の状態 すなわち 305nmに吸収ピークを持つ還元状態(1)、420nmに吸収ショルダーを持つ中間状態(2) および 740nmに吸収ピークを持つ酸化状態(3)の存在する事が示唆された。電位走査に伴うそれぞれの吸収の変化を 図2に示す。還元状態1はアノードピーク電流に対応して減少、中間状態2はアノードピーク電流に対応して増加し +0.3 → +0.6 Vでは減少、また酸化状態3はアノードピーク電流に対応して増加し +0.3 → +0.6 Vでも引き続き増加する事が分る。この事から、アノードピーク電流が主に状態 1 → 2 の変化に対応し、広い電位範囲での容量性電流が状態 2 → 3 の変化に対応する 2段の反応機構が考えられた。さらにRedoxピーク電位が pH当り -59mV シフトする事 およびRRDE法により膜へのアニオンの出入りが主に +0.2 ～ +0.6 Vの範囲で起こる事が確かめられ、この結果、状態 1 ↔ 2 の変化はポリアニリン膜への水素の付加・脱離を伴うRedox反応であり、また、状態 2 ↔ 3 の変化は膜へのアニオンのドープ・脱ドープを伴うRedox反応である事が 示唆された。

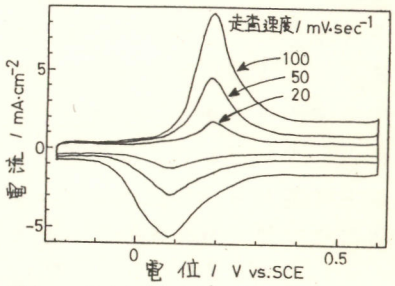


図1　サイクリックボルタモグラム
電極：ポリアニリン(90mC析出)/白金板.
電解液：1M HCl.

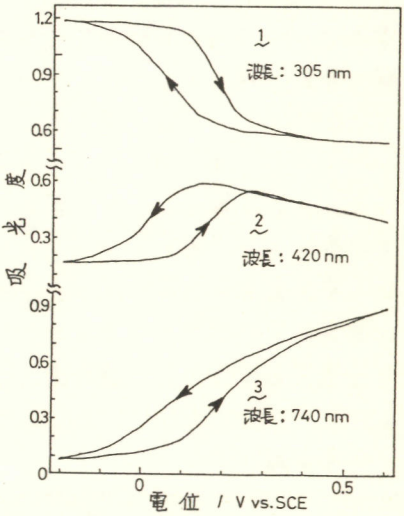


図2　吸光度の電位依存性
電極：ポリアニリン(48mC析出)/白金/石英板.
電解液：1M HCl. 走査速度：5mV·sec⁻¹.

T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura.

B 206

アニリン誘導体電解重合膜の電気化学的挙動

東工大総合理工 °大貫由紀夫　松田博明
東農工大工　大坂武男　小山昇

目的　酸性水溶液からアニリンの電解酸化反応によって白金電極上に得られたポリ(アニリン)(PA)膜は電気化学的に活性であり[1,2]、そのレドックス反応は高分子鎖中のジアミノ基やジイミノ基の酸化・還元反応に対応すると考えられる[3]。本報告ではアニリン誘導体の電解重合膜の電気化学的挙動をPA膜のそれと比較して検討した。また、電気化学的に活性なPAはアミノ基に対してベンゼン環のパラ位にアミノ基が結合した構造(1,4-置換型)をしていると考えられるので[4]、これを明らかにするために、置換され難いフルオロ基を同じ位置に置換基としてもつアニリン誘導体を用いて得られた電解重合膜の電気化学的挙動と構造についても検討した。

実験　アニリン誘導体には、ベンゼン環に置換基をもつ2,6-ジメチルアニリンや2,5-ジメトキシアニリンなどを、またアニリンのアミノ基に置換基をもつN-メチルアニリンやN-エチルアニリンなどを用いた。フルオロ基を置換基としてもつアニリン誘導体には、2-フルオロアニリンや4-フルオロアニリンなどを用いた。

結果　ベンゼン環に置換基をもつアニリン誘導体である2,6-ジメチルアニリンやアミノ基に置換基をもつN-エチルアニリンなども酸性水溶液(pH=1.0)中で電解酸化でき、電気化学的に活性な膜を白金電極上に与える。図(A)には、N-エチルアニリンの電解酸化反応によるサイクリックボルタモグラム(CV)を示した。N-エチルアニリンはアニリンの場合と同様に1.0V(対飽和カロメル電極)付近で酸化され、電極表面上に生成した膜のレドックス応答が0.5V付近に観測された。この膜被覆電極を支持塩のみを含む溶液中に移した後のCVをPA膜のレドックス反応によるCVと比較して図(B)に示した。両者共ほぼ同じ電位範囲内にあり、ピーク電位はpHの増加に従い負電位へ移行した。他のアニリン誘導体の電解重合膜の場合にも同様の挙動が得られた。従って、これらの電解重合膜の反応はPA膜の場合と同様に膜中のジアミン=ジイミン酸化還元対の反応であると考えられる。これに対して4-フルオロアニリンや2,4-ジフルオロアニリンの電解重合膜は電気化学的に不活性であった。それは、アミノ基に対してベンゼン環のパラ位にフルオロ基があるために、生成した膜は1,4-置換型の構造とならないからと考えることができる。これらの結果は、1,4-置換型のPA膜は電気化学的に活性であるが、1,3-置換型の膜は不活性であるという電気化学的挙動と膜の構造の間の相関性[4]を支持している。

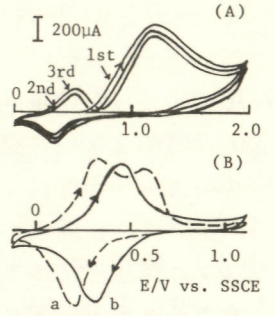


Figure 1 (A) Cyclic voltammograms recorded during the oxidation of N-ethylaniline on a platinum electrode in the electrolytic solution containing 0.1 M N-ethylaniline and 0.5 M Na_2SO_4+H_2SO_4 (pH 1.0). can rate: 50 mV s^{-1}. (B) Cyclic voltammograms showing the electroactivity of (a) poly(aniline) film, (b) poly(N-etylaniline) film onplatinum electrodes in 0.2 M $NaClO_4$-$HClO_4$ (pH 1.0) solution. Scan rate: 200 mV s^{-1}.

参考文献

1) A.F. Diaz et al. J. Electroanal. Chem., 111, 111 (1980).
2) R. Naufi et al. J. Electrochem, soc., 129, 2261 (1982).
3) 小山昇 他 ポーラログラフ討論会予稿集 29, 94 (1983).
4) T. Ohsaka et al. J. Electroanal. Chem., submitted (1983).

Y. Ohnuki, H. Matsuda, T. Ohsaka, N. Oyama

B 207

ポリ(アニリン)およびその誘導体被覆電極の溶存レドックス化学種のレドックス反応に対する選択性

東農工大・工 °千葉和幸，大坂武男
小山昇，大貫由紀夫

目的　酸性水溶液からアニリンの電解酸化反応によって電極表面に得られたポリ(アニリン)膜は電気化学的に活性であり[1,2]、この膜被覆電極上での溶存化学種の酸化あるいは還元反応に対して、この電極は電位に依存した選択性を示した[3]。本報告では、このような特性を対流ボルタンメトリー法によって評価した。

実験　酸性水溶液(pH=1.0)中でアニリンやアニリン誘導体を1.2V(対飽和カロメル電極)で定電位電解し、ポリ(アニリン)(PA)およびポリ(アニリン誘導体)被覆電極を作製した。アニリン誘導体には2,6-ジメチルアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、N-メチルアニリンおよびN-エチルアニリンを用いた。溶存化学種として $W(CN)_8^{4-}$ や $Fe(CN)_6^{3-}$ イオンなど8種類の化学種を用いた。

結果　図に支持塩のみを含む酸性溶液中でのPA膜の酸化還元反応によるサイクリックボルタモグラム(CV)(図1-A)とPA被覆電極と未被覆電極を用いて溶存化学種の酸化あるいは還元反応を対流ボルタンメトリー法によって調べた結果をまとめて示した(図1-B)。両電極による $Fe(CN)_6^{3-}$ イオンの還元反応の対流ボルタモグラムから得られた限界電流値の電極回転数依存性は両者ともに同じ傾向であり、Levichプロットは同じ傾きの原点を通る直線となった。電流ー電位曲線の対数プロットはよい直線関係を与えた。半波電位値($E_{1/2}$)は0.33V(対飽和カロメル電極)であり、その直線の逆勾配は60 mV/decadeであり両方共未被覆電極による場合とほぼ一致した。$W(CN)_8^{4-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ および I^- イオンの酸化反応に対しても同様の挙動が得られた。$IrCl_6^{2-}$ イオンのPA電極上での還元反応による対流ボルタモグラムから得られた$E_{1/2}$は0.54Vであり、未被覆電極を使用して得られた値(0.66V)に比べて120mV負側にシフトした。これに対して、PA被覆電極上での $Ru(CN)_6^{4-}$ イオンの酸化反応は観測されず、Br^- イオンの酸化と $Ru(NH_3)_6^{3+}$ イオンの還元に対して波高の小さな波が観測されたが、それはこれらの化学種の部分的膜透過によると考えられる。ポリ(アニリン誘導体)被覆電極も同様の挙動を示した。以上の結果より、PA膜と溶存化学種の酸化還元反応が両者の酸化還元電位の差から判断して熱力学的に可能である場合、溶存化学種と電極との間で起こる電子授受に対してPA膜は電子媒体として機能し、またこの酸化還元反応が熱力学的に起こりえない場合には、PA膜は絶縁体であり、溶存化学種の部分的透過膜として機能する。すなわち、PA被覆電極は溶存化学種のこの電極上での酸化還元反応に対して電位に依存した選択性を示すことが明らかになった。

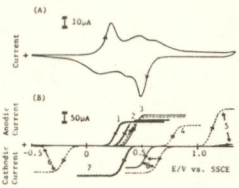


Fig. 1. (A) Cyclic voltammogram showing the electroactivity of poly(antiline) film on the BPG electrode in 0.2 M CF_3COONa-CF_3COOH (pH 1.0) solution. Scan rate: 50 mV s^{-1}. (B) Steady-state current-potential curves for the oxidation or the reduction of various redox species at both bare and poly(antiline)-coated rotating BPG disk electrodes.
(—): At a poly(antiline)-coated BPG electrode; (---): at a bare BPG electrode. Oxidation of (1) $[W(CN)_8]^{4-}$, (2) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, (3) I^-, (4) $[Ru(CN)_6]^{4-}$, (5) Br^-. Reduction of (6) $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, (7) $[Ir(Cl)_6]^{2-}$, (8) $[Ir(Cl)_6]^{3-}$. Concentration of its redox species: 2 mM. Supporting electrolyte: 0.2 M (1 (CONa-CF_3COOH (pH 1.0). Rotation rate: 400 rpm. Scan rate: 5.2 (?

1) A.F.Diaz et al. J.Electoanal.Chem., Interfacial Electrochem., 111, 111(1980).
2) R.N.Noufi et al. J.Electrochem.Soc., 129, 2261(1982).
3) T.Ohsaka et al. Chem.Lett., in press.

K.Chiba, T.Ohsaka, N.Oyama, Y.Ohnuki

B 208

ポリピロール薄膜の水溶液中高アノード電位下での電気化学的挙動

大阪大学 工学部　桑畑 進　米山宏　田村英雄

1．ポリピロールは、ピロールの電解酸化により電極表面に伝導性の高いフィルムとして析出するので、例えばn-Siの様な水溶液中で自己酸化がおこる半導体電極上に析出して安定化させて、酸素発生等の電気化学反応を起こす試みが行なわれている。しかし、ポリピロールの高い電位における挙動、特に耐久性についてはまだほとんど明らかにされていない。そこで白金にポリピロールを析出させた電極(Pt/P.Py.)について水溶液中における高アノードの電気化学的特性について調べた。

2．ポリピロールの析出は、0.1Mピロール＋0.3M $LiClO_4$ のアセトニトリル溶液中で定電流酸化(0.3mA cm^{-2}, 2分)により行なった。電解液は主に0.5M KClを用い、pH調整には0.5M KClと0.5M KOHを混合することによって行なった。測定にはサイクリックボルタンメトリーと、ロックインアンプを用いた交流法を主として行なった。

3．図1はPt/P.Py.の0Vから1Vの間のサイクリックボルタモグラムであり、図中の数字はサイクリック数である。高アノードにおいて酸化電流が現われ、サイクル数とともにその電流値は減少してゆく。この酸化電流のpH依存性を調べたのが図2であるが、アルカリ性にすると電流の立上がりおよびピークはカソード方向へ移動する。この高アノードにおける酸化によるポリピロールの変化を調べてみた。

図3はPt/P.Py.電極をE＝0.8Vに保った時の交流法による複素平面プロットより求めた容量成分(C)と電価移動抵抗成分(θ)の経時変化を調べたものであるが時間の経過に伴ないθが大きくなり、電気化学的な活性が悪くなっていることがわかる。またポリピロールの伝導性がこの酸化により 10^{-2} Ω·cmから 8×10^{4} Ω·cmにまで増加することも確かめられた。

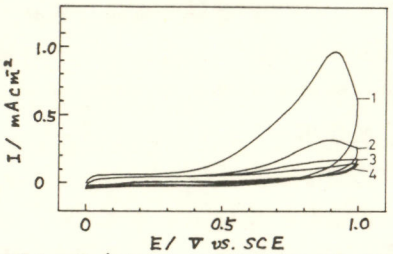


図1　Pt/P.Py. のサイクリックボルタモグラム
in 0.5 M KCl　dE/dt = 10mV s⁻¹

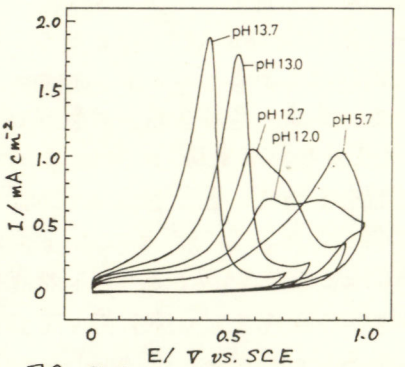


図2　Pt/P.Py. のサイクリックボルタモグラム
in 0.5 M KCl + 0.5 M KOH
dE/dt = 10mV s⁻¹

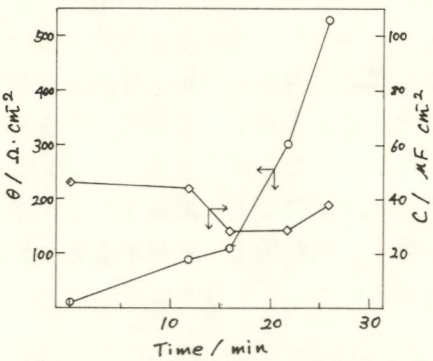


図3　Pt/P.Py. の E＝0.8V におけるθとCの経時変化　in 0.5 M KCl
(測定はE＝0Vで行なった)

S. Kuwabata, H. Yoneyama, H. Tamura

B209

ポリピロールの電極反応と応用

東工大 資源研
井上 徹，細谷郁雄，佐々木緑男，山瀬利博

1、目的

ピロール，フラン，チオフェン，インドールなどの複素環化合物は電解酸化により重合し、一次元高分子の薄膜を得ることができる。これらの高分子薄膜は導電性を有し、かつ電気化学的に物性制御が行えることから，電極材料および電解質材料として興味深い。我々は、これまで種々の複素環高分子薄膜の合成を行い、導電性電極材料としての特性，ドーパント制御による有機半導体としての特性，および酸化還元状態の変化を利用したエレクトロフロミズムなどに関する基本的特性を調べてきた。今回は，ポリピロールに関して電極反応とその応用例について述べる。

2、方法

ポリピロールはTBAPやNH_4BF_4などの支持塩を含む溶媒（アセトニトリル，プロピレンカーボネート，DMF）中でピロールを酸化重合させてPtやITO上に合成した。種々の特性の測定は従来と同様の方法によって行った。

3、結果

ポリピロールは極めて高い導電性（ca. 100 S/cm）を有しており、良い電極材料となり得ることが確認された。種々の酸化還元種の反応を調べた結果、I^-, H_2Q, $Fe(CN)_6^{4-}$, などの可逆波を得た。また、金属イオン（Ag^+, Cu^+, In^{2+}, Pb^{2+}）などの析出もPt電極の場合とほぼ同様に起った。さらに，ポリピロールは酸化状態と還元状態によって電気物性が異る。還元状態では合成時吸蔵していたドーパントの放出が起り，半導性を有する。ポリピロールの光電極反応としては、P型特性を示すカソード光電流が現れ，ポリピロール電極上で光還元反応が促進され、光電極として作用する。ポリピロール電極自身の酸化還元によってその構造および電子状態に変化が起る。Fig.1に酸化および還元状態の吸収スペクトルを示す。短波長側はπ-π^*吸収，長波長側は一種の不純物（プラズモン）吸収である。このように，酸化還元によるドーパントの吸蔵・放出により黄↔青の色変化を示すエレクトロクロミック表示素子が作成できた。色変化速度は0.1OD/10msで，3万回（1Hz）以上安定であった。また、ドーパントの吸蔵・放出特性を利用すると、充・放電ができるバッテリーが構成できる。負荷1kΩで $i_{sc} \fallingdotseq 200\mu A$，$V_{oc} \fallingdotseq 1.0V$ の電池特性を示す。

Ref.
S57. 電化大会着 B204
S58 日化大会着 3Q
S59 電化大会着 B111
Bull Chem Soc. 56. 985 ('83)

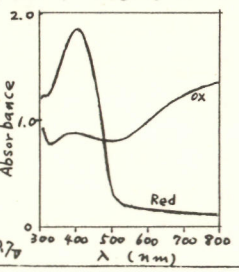


Fig. 1.
ポリピロールの酸化還元状態での吸収スペクトル。
1M KBr
E_{ox}=0.7, E_{red}=-0.7V

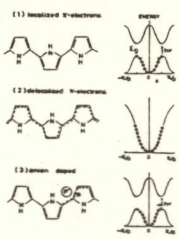


Fig. 2.
ポリピロールの酸化還元における，構造と電子状態

B211

安定化ジルコニア/Pt, $O_{2(g)}$ 系の電極反応

(東大工) 天野耕治 水崎純一郎 山内 繁 笛木和雄

〈目的〉 標記電極反応は、酸素センサ、燃料電池等の電極過程として重要であるが、未だ理論的取扱いが確立していない。本研究では、複素インピーダンス測定及び参照極を付したセルのV-I特性をふまえ、界面導電率 σ_E の温度T、酸素分圧 P_{O_2} 依存を説明するモデルを提案する。

〈実験〉 サンプルには、ZrO_2·8mol%Y_2O_3 のペレットの両側にPtペースト(田中マッセイ KT-5)を焼き付けたものを用い、交流法で σ_E を求めた。直流V-I特性測定の際にはもう一箇所にPtペーストを焼き付け、参照極とした。

〈結果〉 図1に σ_E のT、P_{O_2} 依存を示す。σ_E の値は $P_{O_2}=P_{O_2}^{MAX}$ において極大値をとり、その値 $P_{O_2}^{MAX}$ は、温度とともにシフトする。以下にこのような σ_E の挙動を説明するモデルを示す。

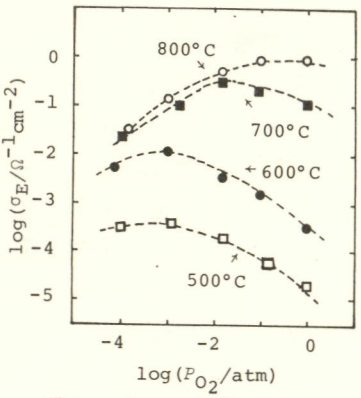


図1 σ_E のT、P_{O_2} 依存

白金上に解離吸着した酸素原子は、拡散して電気化学反応サイト(ERS)に達する。流束Jは電流単位で

$$J=-2F\lambda\theta(1-\theta)\frac{d\mu_O}{dx} \quad (1)$$

(λ, F: 定数、θ: 被覆率、μ_O: 化学ポテンシャル)

で与えられる。$\theta=1/2$ となる時の酸素活量を a_O^* とすると、上式は次のように変形される。

$$J=-\frac{2F\lambda RTa_O^*}{\delta}\cdot\frac{P_{O_2}^{1/2}-a_O}{(a_O^*+P_{O_2}^{1/2})(a_O^*+a_O)} \quad (2)$$

(δ: 平均拡散距離)

ここに $a_O=P_{O_2}^{1/2}\exp(2FE/RT)$ は、電位Eによって決まるERSでの酸素活量である。よって σ_E は、

$$\sigma_E=\frac{4F^2\lambda a_O^* a_O}{\delta(a_O^*+a_O)^2} \quad (3)$$

となる。

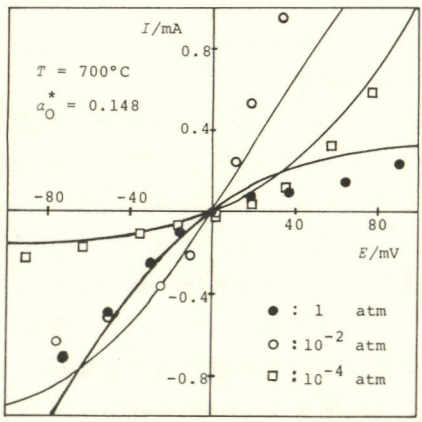


図2 Pt/YSZ界面のV-I特性

(3)式は図1の結果をよく説明する。また図2のV-I特性も、(2)式でカーブフィットされた(図中実線)。パラメータとして求まる a_O^* から $P_{O_2}^{MAX}=a_O^{*2}$ を用い $P_{O_2}^{MAX}$ を算出し、交流法より求めた $P_{O_2}^{MAX}$ とともに、図3に示す。両者はよく一致しており、提案したモデルが上記電極反応過程をよく説明することがわかった。

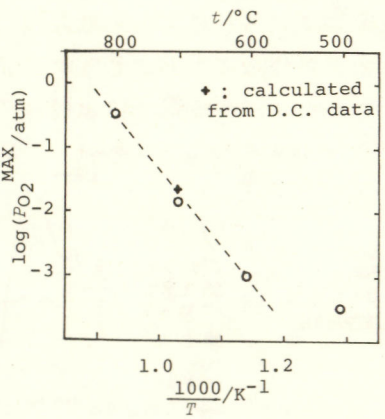


図3 $P_{O_2}^{MAX}$ のアレニウスプロット

K.amano J.mizusaki S.yamauchi K.fueki

B212

融点近傍における硝酸バリウムと二酸化チタンとの反応

（横浜国立大学環境科学研究センター）　°大橋淳一・田川博章

［目的］　チタン酸バリウムは強誘電性材料として，また高レベル放射性廃棄物の基体として重要である。これは一般に二酸化チタンと炭酸バリウムを1000°C以上に高温加熱して固体反応によって作られ，反応機構の研究もされているが，$BaTiO_3$のほかにBa_2TiO_4などのチタン酸塩が副生するために，高温と長時間を要した。そこで反応温度を下げることを目的として出発物質の化学反応性を調べたところ，二酸化チタンとしてはアナターゼ型，バリウム塩としては硝酸塩を用いることが適当であることがわかった。そこで両者の反応によるチタン酸バリウムの生成挙動を調べたが，硝酸バリウムの融点の上下の温度において反応の進行が異なることが見出された。

［方法］　試料として，硝酸バリウムとアナターゼをモル比で1:1の割合に混合し，直径7mm，高さ約4mm，重さ約300mgの円筒に成型したものを用いた。これを熱天秤（Cahn社，型式1000）の棒の一端から吊下げた白金ルツボ（直径10mm，高さ7mm）に入れ，100 $ml\ min^{-1}$の流速の空気気流中にて500～620°Cの間の任意の温度において加熱した。反応率は重量変化から求めたが，X線回折による定量結果と極めてよい一致を示した。なお生成物は$BaTiO_3$のみであった。

［結果］　硝酸バリウムの融点は592°Cとされているが，反応後の生成物の形状を調べてみると，580°C以下では円筒状試料は反応後も同じ形状を保つが，580°C付近から上の温度では上面と下面の中央部分が膨張し，586°Cでは融解してルツボに付着する場合も見られた。生成物の形状から580°C以下は固－固相反応，580°C以上は固－液相反応であることがわかる。図1に異なる温度での反応率と時間との関係を示すが，曲線の形状は580°Cを境にして変ることが見られる。反応速度を求めるために$1-\sqrt[3]{1-\alpha}$と時間の関係を調べると580°C以下では，図2に示すように直線になる。活性化エネルギーを計算すると215 $kJ\ mol^{-1}$になる。580°C以上では反応率の曲線は上方に凹になり，580°Cにおける反応ではα<40%での反応速度は530°Cでの固－固相反応でのそれにほぼ等しくなる。

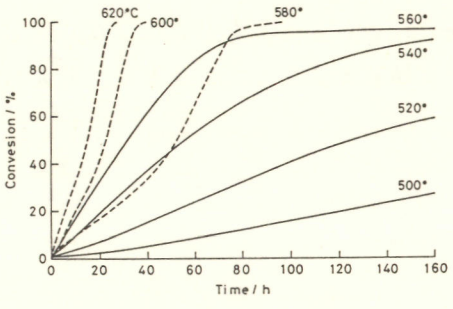


図1　反応率と時間との関係

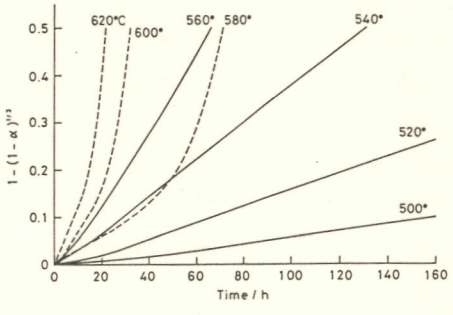


図2　$1-\sqrt[3]{1-\alpha}$と時間との関係

J. Ôhashi, H. tagawa

B213

水素－ハフニウム系状態曲線

京都大学原子エネルギー研究所

由良慶太　馬淵真人　内藤静雄　端野朝康

目的　水素－遷移金属系状態曲線は、これまで種々の金属について測定され解析されてきたが、水素－ハフニウム系の状態曲線に関する研究報告は極めて乏しい。一般の水素－遷移金属系等温曲線は二相共存領域において水平プラトーを有する特徴ある形を示す。これに対し、金属中の水素－水素相互作用、水素－金属相互作用等を考慮した理論状態方程式が導かれ、この特徴が説明された。

我々は、これまで報告されているものより高温域での水素－ハフニウム系等温曲線を測定し、この等温曲線が他の一般的な水素－遷移金属系等温曲線とは異なった特徴をもっていることを見出した。さらにこの新しい型の等温曲線を説明できる理論状態方程式を導く試みを行った。

方法　真空度を10^{-8} Torrに保てる超高真空装置を用いて測定を行った。純度99.99％(3％wtジルコニウムを含む)塊状ハフニウム10.7gに、水素ガスを吸収させ、各温度における吸収量と平衡圧を測定した。試料を電気炉で加熱し白金ロジウム熱電対で温度を測定し、一定温度になるように制御した。水素ガスはパラジウム膜を透過させて精製した。

結果　等温曲線は1073 K以下についてはEdwards[1]らの結果とほぼ一致し、水素濃度(モル分率)が約0.1から約0.4の領域で二相共存を示す水平プラトーが見出された。1173 K以上では二相共存領域と思われる部分が水平プラトーを示さず濃度の増加と共に平衡圧が徐々に上がった。しかも高温になるほど勾配が大きくなる。

一般型の等温曲線を示す水素－遷移金属系の場合、Wagner[2]らは、金属中の水素の自由エネルギーFを内部エネルギー部分と表面の効果による部分に分けることを提案し、

$$F = k_B T f(c) - \frac{1}{2} M c^2$$

に表わすことによって相転移を説明した。水素－ハフニウム系のときは一般型のそれと異なり、Maxwell水平域をもたずそれが傾斜しているので$f(c)$はLandauによるオーダパラメータによる展開をする場合次のようにとることができる。

$$f(c) = \alpha c^4 + \beta c^3 + \gamma c^2$$

この3次項は水素のconfigurationに関するfluctuationによるものと考えられ、βについての分布を考慮した。βについての平均をとり、熱力学関数を決定し、この系の状態方程式を導いた。

(1) R. K. Edwards and E. Veleckis, J. Phys. Chem., 66 1657 (1962)

(2) H. Wagner and H. Horner, Adv. Phys., 23 587 (1974)

K. yura　M. mabuchi　S. naitoh　T. hashino

B214

β－ＬｉＡｌ合金のＬｉ空格子点の電子構造

大阪大学　産業科学研究所　　○中松博英・東　裕子・河合七雄
兵庫教育大学　自然系　　足立裕彦

β－ＬｉＡｌはエネルギー貯蔵のための２次電池電極としての利用が考えられている。Ｌｉ単体の電極に比べ、融点が高く、充放電をくりかえしても電極の形状の変化が少ないこと、Ｌｉの拡散が速いことが長所である。　このような性質から、Ａｌ－Ａｌ間の結合のつくる格子は強く、電極形状を保つのに望ましく、一方、Ｌｉの結合は、Ｌｉの拡散に好都合なものになっていると予想される。　そこで、今回、ＬｉＡｌクラスターの分子軌道計算を行ない、Ｌｉ原子とＡｌ原子のそれぞれがどのようにＬｉＡｌ化合物の結合に寄与しているか調べた。　さらに、Ｌｉの拡散はＬｉ空孔を介して起こることが報告されているので、空孔を含んだＬｉＡｌクラスターの計算を行ない、空孔の周囲の結合の変化と拡散の容易さについて考察した。

【計算】　ＮａＴｌ型構造をもつβ－ＬｉＡｌについてＤＶ－Ｘα法によるクラスター計算を行なった。　空孔の周囲の結合の変化を調べるために、３５個の原子からなるクラスターを採用した。

【結果と考察】　それぞれの原子の寄与を調べるため、Ｌｉ－Ｌｉ，Ａｌ－Ｌｉ，Ａｌ－Ａｌの各結合成分を分類してプロットした。　Ｌｉ－Ｌｉ間の結合は弱く、低エネルギーから高エネルギーまで広く分布していた。　Ａｌ－Ａｌ間の結合は、価電子帯の低エネルギー側では強い結合性であるが、フェルミ準位の近傍では弱い反結合性になるまでの大きな変化を示した。　Ｌｉ－Ａｌ間には、かなり強い結合があった。

次に、空孔がある時これら結合がどのように変化するか調べた。　エネルギーの変化を見るため、クラスターの周辺部にあって中心部での変化の影響をうけにくい非結合軌道の準位を基準に比較を行なった。　Ｌｉの空孔が生じたときには、変化は少なく、Ｌｉ空孔が生成しやすいことがわかった。　切断した結合がどのように安定化しているか調べるために、図に示すようにＬｉ空孔の生成によって変化した電子分布の図を求めた。　点線はＬｉ空孔の生成によって電子が減少した部分で、実線は増加した部分である。　ＬｉとＡｌとの間の結合が切れただけでなく、空孔をとり囲む結合が生成している。　又、空孔に隣接するＬｉでは、空孔側の結合が強くなって、その反対側の結合が大きく減少している。　空孔の方へ向けて拡散しやすい結合になっていることがわかる。

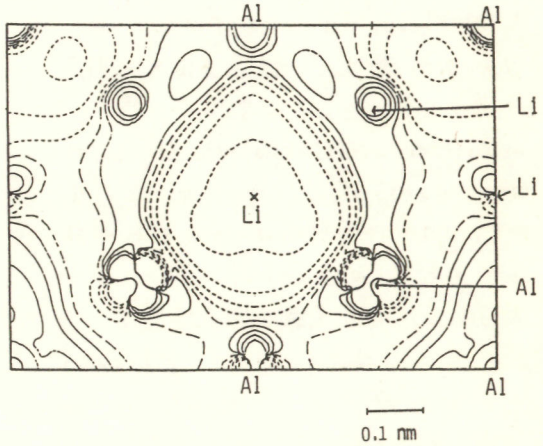


図　Difference in Electron Density
$[\square_{Li}Li_{16}Al_{18}-LiLi_{16}Al_{18}\ ,(110)]$

H．Ｎａｋａｍａｔｓｕ，　Ｙ．Ａｚｕｍａ，　Ｓ．Ｋａｗａｉ，　Ｈ．Ａｄａｃｈｉ

B215

ニオブ酸リチウム固溶体単結晶の合成とその性質

山梨大学工学部

児島弘直　○佐野一広

（目的）

ニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）、タンタル酸リチウム（$LiTaO_3$）は、イルメナイト（$FeTiO_3$）型の結晶構造を持つ強誘電体単結晶として知られ、SAWデバイス、光導波路素子などに応用されており、また、酸化鉄（α-Fe_2O_3）との固溶体単結晶は、光メモリー媒体として期待されている。しかし、その詳細な物性は、数例の知見[1]をみるだけである。そのため本研究では $LiNbO_3$-$LiTaO_3$-αFe_2O_3 系の固溶体単結晶をFZ法により合成し、誘電体損（tanδ）、誘電率（ε）、格子定数などの測定により、その性質を明らかにしようとするものである。

（実験方法）

単結晶合成に用いる出発原料は、市販試薬 Li_2CO_3, Ta_2O_5, Nb_2O_5, α-Fe_2O_3 を所定モル比にした粉末を、1000℃, 1150℃ Ar中でそれぞれ、焼成、焼結を行なった丸棒状緻密体とし、1.5kW ハロゲンランプ赤外線集光加熱FZ装置（ニチデン機械製）により N_2 雰囲気中にて、単結晶の合成を行なった。得られた単結晶は、粉末X線回折法により格子定数を決定し、C軸方向に垂直に円板状に切り出した単結晶を、Agペーストを両面に塗布し、変成器ブリッヂ型誘電体損測定装置（安藤電気）により、tanδ, ε を測定した。

（結果）

単結晶の合成は、$LiNbO_3$-αFe_2O_3 系とLTN（$LiTa_xNb_{1-x}O_3$）-αFe_2O_3 の固溶体では、共に α-Fe_2O_3 の固溶量増加に伴うキュリー点の低下により容易であったが LTN-αFe_2O_3 では、$x=0.05$ 以上では、クラックが発生し、誘電体損等の測定に供与しうる大きさの単結晶は得られていないため、LN（$LiNbO_3$）-αFe_2O_3, LTN-（$x=0.01\sim0.03$）-αFe_2O_3 について測定を行なった。（Fig.1）誘電体損は、それぞれの結晶で α-Fe_2O_3 の増加に伴って、その上昇がみられた。格子定数の測定結果は、LN-αFe_2O_3（3mol%）で $a_H=5.1470(4)$ Å $c_H=13.857(1)$ Å, LTN-αFe_2O_3（3mol%）では、$x=0.1$ で $a_H=5.1491(3)$ Å $c_H=13.843(2)$ Å となり、Taの増加により、a_H が増加し、c_H が減少する傾向がみられた。

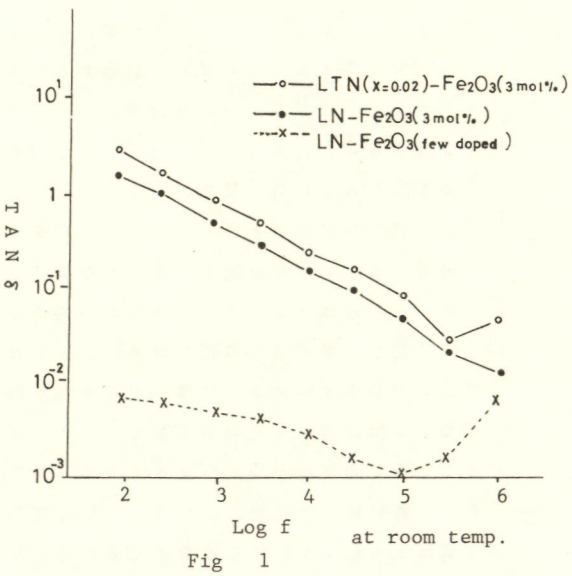


Fig 1

1) Humihiko. Takei and Tōru. Katsumata　J.J.A.P Vol 21 (1982) 994

H. Kojima　K. Sano

B216

アミノピレン電解重合膜の電気化学的挙動

東農工大工 °平林和彦，大坂武男，小山昇

目的 1-アミノピレンは非水溶媒中で電解酸化され，カーボン電極上に電解重合膜を生成することがわかったので，この電気化学的挙動について報告する。

実験 10mMのアミノピレンと0.2MのNaClO$_4$を含む非水溶媒中で，1.2V（対飽和カロメル電極）で定電位電解を行ないポリ(アミノピレン)(PAP)体を生成する。PAP膜の電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー(CV)，ノーマルパルスボルタンメトリー(NPV)，クロノアンペロメトリー(CA)，及びクロノクーロメトリー(CC)によって測定した。

結果 PAP被覆電極を支持塩のみを含む水溶液中に移した後のサイクリックボルタモグラムを図1に示した。支持塩のみを含むいくつかの非溶媒中で膜の酸化還元波は観測されなかったが，水溶液中特に酸性溶液中でPAP膜の可逆なレドックス応答が得られた。膜自身は電位のサイクリングに対して安定であり，再現性のよいレドックス応答が得られた。ピーク電流値(i_p)の電位走査速度(v)に対する依存性を検討した結果，i_p-vとi_p-$v^{1/2}$のプロットはどちらも直線関係を満足しなかった。測定溶液のpHが1.0のとき，PAP膜の酸化還元電位は0.26V（対飽和カロメル電極）にあり，アノーディックピーク電位(E_p^a)とカソーディックピーク電位(E_p^c)の差は60mV/pHであった。(図-A)。E_p^aとE_p^cの溶液のpHに対する依存性は各々異なった挙動を示した。即ち，E_p^aは溶液のpHに依存せずほぼ一定値であったが，E_p^cはpHに比例しpHの増加に従って負電位へ移行した。(図-B)また，E_p^c-pHプロットの傾きはほぼ60mV/pHであった。このことはPAP膜の酸化反応の律速過程にプロトンは関与せず，還元反応の律速過程にプロトンが含まれることを示している。NPVによる測定の結果，PAP膜のレドックス反応はみかけ上拡散律速であり，フィックの第二法則に従うことが明らかになった。更に，このみかけの拡散過程をCA及びCCによって評価した。pH=1.0の溶液中ではみかけの拡散係数(D_{app})は酸化反応に対して$D_{app}=1.5\times10^{-8}cm^2\cdot s^{-1}$であり，還元反応に対しては$D_{app}=2.3\times10^{-8}cm^2\cdot s^{-1}$であった。溶液のpHが増加するにつれて，観測されたみかけの被覆量が減少するのでD_{app}も同様に減少する傾向が得られた。例えば，pH=3.0の場合$D_{app}=3.8\times10^{-9}cm^2\cdot s^{-1}$であり，pH=5.0の場合$D_{app}=3.4\times10^{-9}cm^2\cdot s^{-1}$であった。

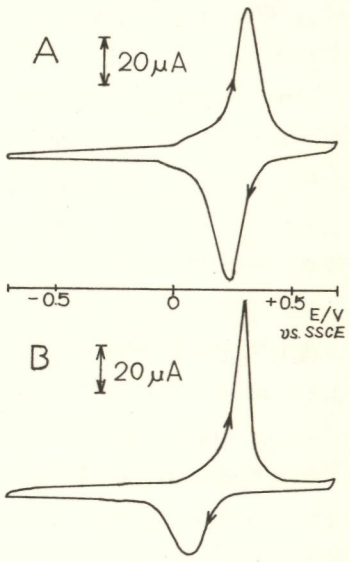


Fig.1 Cyclicvoltammograms showing the electroactivity of poly(1-aminopyrene)film on the BPG electrode in 0.2M CF_3COONa-CF_3COOH solution at (A) pH=1.0 and at (B) pH=5.0. Scan rate:100mV/s. Electrode area is 0.17cm^2.

K.Hirabayashi, T.Ohsaka, N.Oyama

B217

ポリチエニレン膜の電気化学的カチオンドーピング

筑波大学物質工学系

相澤益男, °渡辺 滋, 篠原寛明, 白川英樹

1. 共役系高分子膜のドーピングは、電気化学的酸化還元によって行なえることが明らかにされて以来、数多くの例が報告されている。ポリアセチレンなどについてはアニオンドーピングとともにカチオンドーピングも認められている。しかし、ポリピロールやポリチエニレンなどについてはアニオンドーピングだけが認められているだけで、カチオンドーピングの報告はない。演者らは、電解重合ポリチエニレン膜においてはカチオンの電気化学ドーピングが行われることを見出した。本報ではポリチエニレン膜の電気化学カチオンドーピングの特性を明らかにする。

2. 0.1Mの4級アンモニウム塩などを含むアセトニトリル溶液中に、0.5Mチオフェンを溶かし、+1.7V vs. $Ag/AgCl$ 以上で電解酸化によりポリチエニレンを調製した。作用極には白金線、白金蒸着ガラス電極を用いサイクリックボルタンメトリー、吸収スペクトル測定などを行なった。

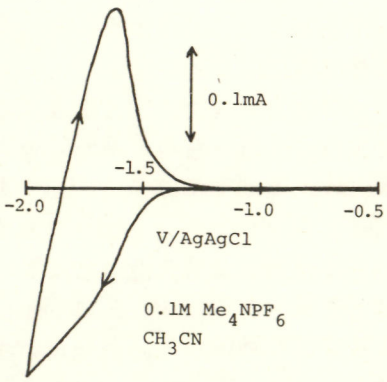


Fig.1 Electrochemical cation doping of polythienylene film.

3. 白金線上に調製したポリチエニレンのサイクリックボルタモグラムを Fig.1 に示す。電解質として0.1M Me_4NPF_6 を用いた。−1.5V vs. $Ag/AgCl$ 附近から立ち上がるカソード電流は、ポリチエニレンが電気化学的に還元され Me_4N^+ イオンがポリマー中にドーピングすることを示している。逆走査時には、ポリマーが中性状態にもどり Me_4N^+ の脱ドーピングが生じ、アノード電流が得られた。この現象は、Et_4N^+, Bu_4N^+ を含む電解液中でも同様に見られ、これらのカチオンのドーピングも起きることが示された。

Me_4NPF_6/CH_3CN 溶液中でカソード分極したポリチエニレンの吸収スペクトルを Fig.2 に示す。中性状態の吸収ピークは約480nmであるが、還元状態になるとしだいに長波長側の吸収が増大することが明らかとなった。吸収スペクトルの変化は、約−1.5V vs. $Ag/AgCl$ より負の電位で起きており、Fig.1 のボルタモグラムの立ち上がり電位にほぼ一致している。以上より、ポリチエニレンの電気化学カチオンドーピングの機構を考察した。

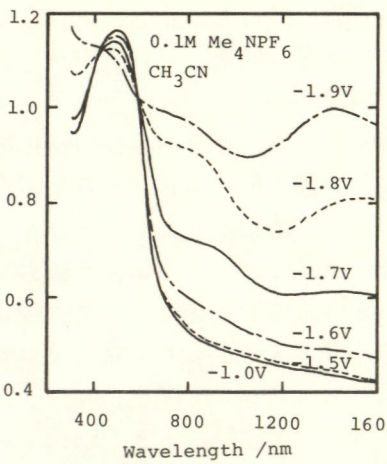


Fig.2 Absorption spectra of a cation doped polythienylene film.

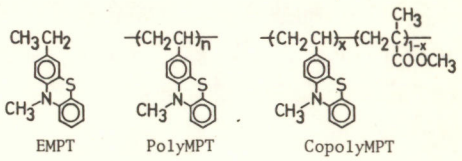
M. aizawa, S. watanabe, H. shinohara, H. shirakawa

B218

N－メチルフェノチアジンを含む高分子膜のエレクトロクロミズム

(阪大理) ○森島洋太郎, 小八木淳文, 伊藤恵啓, 野桜俊一

1. 緒言　N－メチルフェノチアジン(MPT)の一電子酸化体であるカチオンラジカル($MPT^{+\cdot}$)は赤紫色の安定な化学種である。先に合成したMPTを側鎖に含むポリマー[1]を用いると, 固体電極表面に容易に薄膜を形成することが出来る。この高分子レドックス薄膜のエレクトロクロミックな挙動に関し興味ある知見を得たので報告する。



2. 方法　MPTを含む単独重合体(PolyMPT), メタクリル酸メチルとの共重合体(CopolyMPT), 及び低分子モデル化合物(EMPT)の合成は既報[1]に従った。薄膜は, ポリマーの二塩化エチレン溶液を用いてスピンコート法により作製した。電気化学測定は, 0.4M $LiClO_4$ を含むアセトニトリル(ACN)中で, Ag/AgClを参照電極として定電位条件下に行なった。

3. 結果　Fig. 1はPolyMPTの膜をコートしたPt電極のCVである。膜は最初電気的にほぼ絶縁体なので, 1回目のアノード走査のとき, 著しいiR損のため酸化電位の立ち上りが大きくアノード側にシフトする。しかし, 一担酸化が起り始めると膜抵抗が急激に低下するため一挙にアノード電流が流れる。このとき膜は$MPT^{+\cdot}$に基づく赤紫色を示す。2回目以後のサイクリングでは全く同一のCVを示し, 異状波形は初回走査にのみ見られた。PolyMPTの酸化に伴ったスペクトル変化をFig. 2に示す。$MPT^{+\cdot}$に基づく520nm付近の吸収はEMPT溶液の吸収に比べ著しくブロードで, 820nm付近に新らしい吸収が出現した。この長波長吸収はCopolyMPT膜では弱いことから, $MPT^{+\cdot}$の近接効果によるダイマーの形成を示唆する事実だと考えられる。電位ステップ(+0.1V ⟷ +0.8V)に対する応答速度は, 被覆率約0.2μmol/cm² (膜厚約0.6μ)のPolyMPT膜の場合1秒程度であった。酸化状態の着色膜は予外に電位開放状態で取り出しても安定で, 自然大気中に数日放置しても色の変化はなかった。この膜は電解還元により再び元の無色に戻り, 安定な色メモリー性を示した。

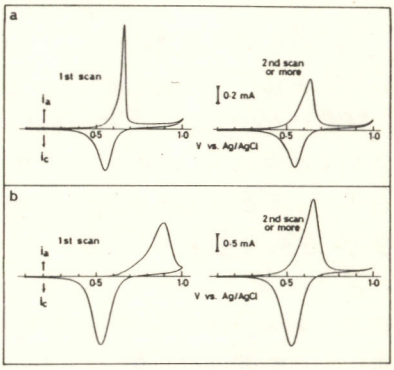


Fig. 1. CV for polyMPT film on Pt electrode at 36 mV/s in 0.4M $LiClO_4$/ACN; (a) Γ=0.062μmol/cm², (b) Γ=0.228μmol/cm².

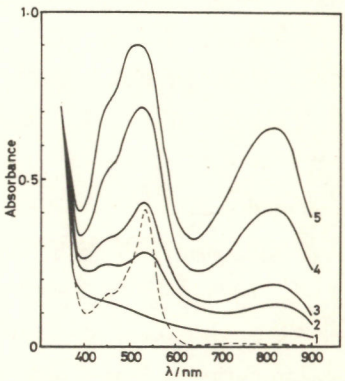


Fig.2. Absorption spectra for a polyMPT film on an ITO in 0.4M $LiClO_4$/ACN at various potentials: (1)+0.1, (2)+0.45, (3)+0.5, (4)+0.55, (5)+0.75 vs. Ag/AgCl; ----, for an EMPT solution at +0.75V.

(文献1) Y. Morishima et al. J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed., 21, 953 (1983).

Y. Morishima, A. Koyagi, Y. Itoh, and S. Nozakura

B 219

高分子膜内での $Fe(CN)_2(phen)_2^0$ の不均化反応の電気化学的検討

°大坂武男，F. C. Anson

（東京農工大・工，カリフォルニア工科大）

（目的）高分子膜被覆電極は溶存化学種の酸化・還元反応に対する電極触媒作用，選択的イオン透過作用，濃縮作用などを有することが知られてきている。これらの作用は被覆されている高分子のもつ"高分子場効果"（高分子ドメイン内での物質移動に対する選択性，反応制御，触媒作用，濃縮作用など）の反映によるものと考えられる。本報告では，電極上に被覆された Nafion 膜中への中性分子である $Fe(CN)_2(phen)_2^0$ の集積・固定および その不均化反応への高分子場効果についてサイクリックボルタンメトリーで検討した結果について述べる。

（方法）パイロリティックグラファイト電極表面（$0.17 cm^2$）に 5.2 wt% Nafion（メタノール：水（5:1）混合溶媒に溶かしたもの）2μl を塗布し，風乾することにより Nafion 被覆膜電極を作製した。測定はすべて 0.2M CH_3COONa（pH5.5）溶液中で行った。

（結果）Nafion 被覆電極（$\Gamma_{Nafion} = 6.2 \times 10^{-7} mol\,cm^{-2}$）を 0.02 mM $Fe(CN)_2(phen)_2^0$ 溶液中に 3時分，および 10時間浸したのち，支持電解質溶液中に移して得たサイクリックボルタモグラム（CV）が Fig.1 に示してある。0.5V vs. SSCE にみられる CV は $Fe(CN)_2(phen)_2^{0/+}$ の酸化・還元反応に相当する。このピーク電流値（i_p）は soaking 時間が約一時間後に最大に達し，それ以後は徐々に減少し代って 0.8V に新しい波がみられるようになる。この新しい波は $Fe(phen)_3^{2+/3+}$ の酸化・還元反応に相当することが分かった。10時間 soaking した場合には $Fe(phen)_3^{2+/3+}$ の波が $Fe(CN)_2(phen)_2^{0/+}$ のそれよりも大きくなっている。この結果は，$Fe(CN)_2(phen)_2^0$ の膜内での不均化反応：

$$2Fe(CN)_2(phen)_2^0 \rightleftarrows Fe(phen)_3^{2+} + Fe(CN)_4(phen)^{2-} \quad (1)$$

によって説明される。膨潤した Nafion 膜は親水性領域（γ= オン性），疎水性領域およびこれらの境界領域からなり $Fe(CN)_2(phen)_2$ は疎水性領域に固定され，そして(1)のような不均化反応が起こり，生成した $Fe(phen)_3^{2+}$ は Nafion の $-SO_3^{\ominus}$ 基との静電的相互作用によって膜中に強く固定され，他方 $Fe(CN)_4(phen)^{2-}$ は静電的反発によって膜内から溶液中へ排除され，こうして(1)の平衡が右へ傾き，$Fe(CN)_2(phen)_2^0$ の酸化反応に相当する i_p が減少し，$Fe(phen)_3^{2+}$ のそれに相当する i_p が増加すると考えられる。同様の不均化反応は溶液中においても起こっていると考えられる。

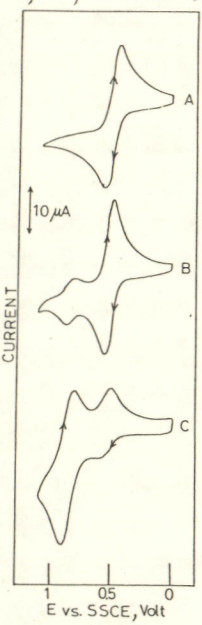


Fig.1 Cyclic voltammograms for $Fe(CN)_2(phen)_2$ incorporated in a coating of Nafion-sulfonate polymer on a graphite electrode. The electrodes were soaked for 30min, 2 and 10h in a solution containing 0.02mM $Fe(CN)_2(phen)_2$ and 0.2M CH_3COONa(pH5.5), washed and transferred to the some supporting electrolytic solution. Scan rate: 100mV/s. $\Gamma_{Nafion} = 6.2 \times 10^{-7}$ mol/cm².

T. Ohsaka, F. C. Anson

B 220

レドックス化学種を固定した高分子膜被覆電極
―膜内での電荷輸送機構―

○大坂武男，T. C. Anson
(東京農工大・工，カリフォルニア工科大)

(目的) 高分子膜被覆電極の電極触媒能や選択的イオン透過能を評価する上で，電極上に被覆された高分子膜内での電荷移動反応(均一電子移動反応)は電極/膜界面での不均一電子移動反応とともに明らかにされる必要がある。膜内での電荷移動反応はレドックス化学種自身の物理的拡散移動あるいはレドックス化学種間の自己電子交換反応によって進行すると考えられ，いずれの場合にも電荷移動過程は拡散過程とみなすことができることが明らかになってきている。この膜中の電荷移動過程を特徴づけるパラメータが電子移動反応に対する見かけの拡散係数(D_{app})である。本報告では，レドックス化学種として$Fe(CN)_2(phen)_2^0$を取り込んだNafion膜被覆電極において，$Fe(CN)_2(phen)_2^0$の酸化反応および$Fe(CN)_2(phen)_2^+$の還元反応過程に対するD_{app}を求め，さらにD_{app}の膜内での$Fe(CN)_2(phen)_2^0$および$Fe(CN)_2(phen)_2^+$濃度依存性について述べる。

(方法) 膜内でのD_{app}はポテンシオスタティック・クロノクーロメトリーにより前報[1,2]と同様にして得られた。

(結果) D_{app}のΓ_{Fe}(膜中での$Fe(CN)_2(phen)_2^0$あるいは$Fe(CN)_2(phen)_2^+$の表面濃度，$mol\,cm^{-2}$)依存性をFig.1に示されている。錯体の膜中への取り込み方法によってD_{app}は異なる。すなわち，1.1V vs. SSCEに電位を保持しながら$Fe(CN)_2(phen)_2^+$として取り込んだ場合，D_{app}は酸化反応および還元反応ともにΓ_{Fe}とともに直線的に増加した。他方，単にNafion被覆電極を$Fe(CN)_2(phen)_2$溶液中に浸して取り込んだ場合にはD_{app}はΓ_{Fe}にはほとんど無関係であった。前者の場合には物理的拡散過程への$Fe(CN)_2(phen)_2^{0/+}$レドックス対間の自己電子交換反応の寄与を示唆している。このような違いは錯体(および溶媒や対イオン)の取り込みによって膜自身のmorphologyの変化が生じ，結果として膜内での錯体の分布状態が異なることになり，この分布状態が前者の場合には後者よりも自己電子交換反応に適していると考えることにより説明される。さらに，これまで報告されているいくつかの系のD_{app}との比較検討を行なう。

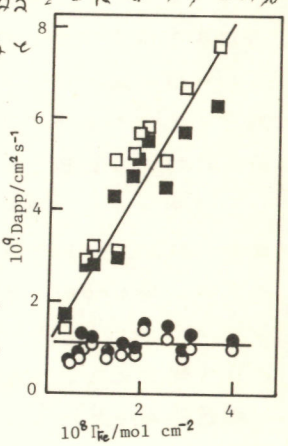


Fig.1 Dependence of D_{app} upon Γ_{Fe}. Γ_{Nafion} =6.2X10^{-7}mol/cm^2. (□,○):oxidation, (■,●):reduction. (□,■):during the soaking, the electrode potential was held at 1.1V vs. SSCE, (○,●):the soaking at open circuit.

1) F.C. Anson, T. Ohsaka and J.M. Saveant, J. Phys. Chem., 87, 640 (1983).
2) K. Oyama and F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., 127, 640 (1980).
3) D. A. Buttry and F.C. Anson, J. Am. Chem. Soc., 105, 685 (1983).

T. Ohsaka, F. C. Anson

B221

液晶を被覆した電極上での溶存レドックス化学種の電気化学的挙動

東農工大工　°丸山　剛，大坂武男，小山　昇

目的　高分子に液晶をブレンドした高分子／液晶複合膜の気体透過性が液晶の転移温度の前後で大きく変化する系がある[1]。このような性質をもつ膜の温度変化によって、水溶液中の溶存化学種の膜透過を制御できることが期待される。本研究では、このような複合膜を被覆した炭素電極を用いて、温度変化による電極活性種の膜透過能の違いを対流ボルタンメトリー法によって評価した。

方法　複合膜の支持体である高分子としてポリカーボネート(PC)、液晶物質としてN-(4-エトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン(EBBA)をそれぞれ用いた。これらを共通溶媒である1,2-ジクロルエタンに溶解し、マイクロシリンジでその一定量を電極上にのせ、溶媒を風乾してPC/EBBA複合膜被覆電極を作製した。PCに対してEBBAを重量分率で50～90wt%ブレンドした複合膜を用いた。

結果　60wt%のEBBAを含む複合膜中のEBBAは31°Cで結晶から液晶へ転移し、72°Cで液晶から等方性液体へ転移する。この膜被覆炭素電極上での$Fe(CN)_6^{3-}$イオンの還元反応に対する対流ボルタモグラムを図1に示した。EBBAが結晶状態である25°Cの温度では$Fe(CN)_6^{3-}$イオンの部分的膜透過による限界電流値が観測された(図1-A)。EBBAが液晶状態である50°Cでは、未被覆電極による限界電流値(i_{lim}^{B})と複合膜被覆電極による限界電流値(i_{lim}^{F})との比(i_{lim}^{F}/i_{lim}^{B})は25°Cの値に比べて大きく、約1.7倍増加した。(図1-B)　どちらの温度の場合にも複合膜と同じ重量のPC膜では、$Fe(CN)_6^{3-}$イオンを透過できなかった。さらに、80°CではEBBAは等方性液体であるが、(i_{lim}^{F}/i_{lim}^{B})の値は50°Cのときの値に比べて大きな変化はなかった。このような温度変化による$Fe(CN)_6^{3-}$イオンの膜透過能の変化は、PCに対するEBBAの混合比の異なる複合膜の場合にも観測された。複合膜中のEBBA混合比が大きくなるに従って、25°Cと50°Cにおける(i_{lim}^{F}/i_{lim}^{B})の値は大きくなる傾向を示した。また、メチルビオローゲン、$W(CN)_8^{4-}$、$Ru(NH_3)_6^{3+}$などを溶存化学種として用いた場合にも、温度変化に依存してこれらの化学種の膜透過能が変化した。

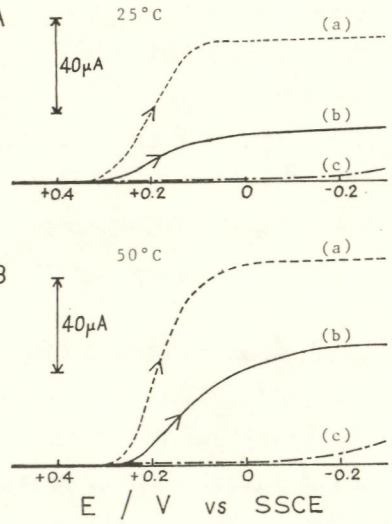


Fig.1 Current-potential curves for the reduction of 1mM $Fe(CN)_3^{3-}$ ion at rotating disk electrodes. Supporting electrolyte: 0.2M Na_2SO_4+H_2SO_4 at pH=2.0. Scan rate: 5mV/s. Rotation rate of electrode: 400rpm. (a): Freshly cleaved electrode, (b): 60wt% EBBA composite PC film coated electrode, (c): PC film coated electrode. The coverage of the film was 3.0×10^{-4}g/cm^2.

1) 鷲巣信太郎，梶山千里，高柳素夫，日化，838 (1983)

T.Maruyama, T.Ohsaka, N.Oyama

B222

液膜修飾電極

東京工業大学　工学部　藤平正道　○小倉仁志　佐治哲夫　青柳茂

＜目的＞従来の高分子膜修飾電極の欠点の1つとして，膜内での物質移動速度の低いことが，指摘されている。本研究では，比較的粘度の低い膜としてポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）－可塑剤から成る液膜被覆電極を作製し，その電気化学的特性も検討した。また，疎水性有機液体膜の溶液中有機化合物の無機化合物に対する選択的透過性についても検討した。

＜実験＞可塑剤としてフタール酸ジオクチル（ＤＯＰ），アジピン酸ジオクチル（ＤＯＡ），ジフェニルエーテル（ＤＰＥ），及びニトロベンゼン（ＮＢ）を使用した。液膜修飾電極は，アルミナで研磨したグラシーカーボン（東海カーボン製，ＧＣ－30）上に可塑剤－ＰＶＣのＴＨＦ溶液を滴下し，室温で1～2日風乾して調製した。液膜修飾光透過性金電極（AuOTE）も同様に調製した。

＜結果と考察＞

Ⅰ：選択透過性　溶液中に $K_4Fe(CN)_6$，あるいはフェロセンカルボン酸（Fc-COOH）を含む系の液膜修飾電極上でのサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）をFig. 1に示した。$K_4Fe(CN)_6$ の場合，膜で被覆することにより電流値が減少すると共に，電極反応の可逆性が著しく低下した。一方，Fc-COOHでは $K_4Fe(CN)_6$ よりも電流値は増し，可逆性も良くなった。

Ⅱ：膜組成による変化　ＮＢは水への溶解性が高いため，薄膜（10000Å程度）の調製が困難であった。ＤＯＡは，ＳＣＥに対し正側の電位領域で不純物によると思われる大きなアノード電流を示し，この電位領域での使用には不適当である。以上の観点からは，ＤＰＥ及びＤＯＰは良好な結果を与えた。ＤＯＰについては，ＰＶＣとの混合組成比を変えて，（ＰＶＣ比率：10，20，40，60，80，w/w%），Fc-COOHの電流応答を観測した。ＰＶＣの割合の低下と共にFc-COOHの酸化電流は増大した。ただし，風乾時間も電流値に影響を及ぼす。

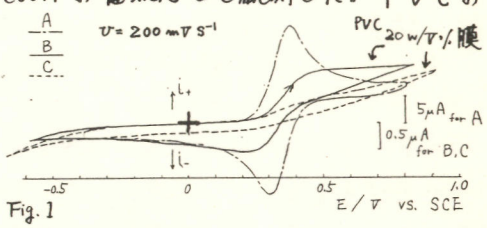


Fig. 1

A: GC/0.05M NaOH + 0.1M $Na_2B_4O_7$ + 1mM Fe-COOH

B: membrane GC/溶液組成はAと同じ　C: membrane GC/0.1M KCl + 1mM $K_4Fe(CN)_6$

Ⅲ：フォトガルバニ電池への応用　液体膜修飾AuOTEでのチオニン，T（0.03mM）－$FeSO_4$（10mM）－$Fe_2(SO_4)_3$（1mM）水溶液のＣＶをFig.2に示した。Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元は，Fig.3のように説明される。光照射下，+0.15～0.5Vの全ての電位でアノード光電流が観測され，ロイコチオニン（ＬＴ）が優先的に電極反応している事が明らかになった。開回路光起電力は－45mVであった。

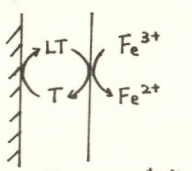


Fig.3

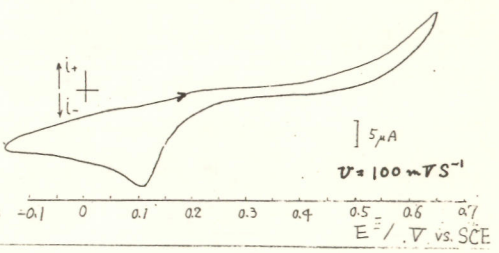


Fig.2

M. Fujihira, H. Ogura, T. Saji, S. Aoyagui

B223

モザイク荷電膜中のイオン移動現象－溶質流速(J_s)の直接測定

(東北大工) ○板谷謹悟，管原 静郎，新井邦夫，斉藤 正三郎

1。目的

陽イオン交換部と陰イオン交換部がモザイク状に配列した膜(モザイク荷電膜)においては通常のイオン交換膜で出現するドナン平衡は相殺され，電解質の透過が可能になる。この問題はSollner[1]あるいはKatchalsky等[2]によって考察されて来たが，最近多元ブロック重合体に見られるミクロ相分離を利用したモザイク荷電膜の合成が報告され実用化に向けて現実味をおびて来ている。[3] ここでは電気化学的に極めて興味のある本系を取り上げ，モデル系を用いた溶質流速(J_s)の直接測定を行い，併せて非平衡熱力学による前の現象方程式と比較検討した。[4]

2。方法

Fig.1にはモザイク荷電膜と電解質移動の概念図を示した。Fig.2-Aにはモザイク荷電膜と熱力学的に等価な配置を与える概念図を示した。可逆Ag/AgCl電極を短絡して流れる電流(Fig.2-B)は，現象方程式のJ_sそのものである。可逆Ag/AgCl電極はAg粉体(50メッシュ)から加圧製形したデスクであり，電極抵抗が非常に小さい(<1Ω)。使用したイオン交換膜はセレミオンCMV及びAMVであり，膜面積は3.14 cm^2である。

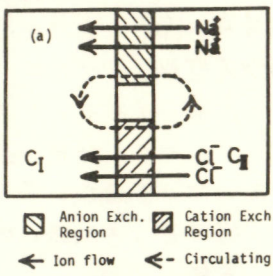


Fig.1 モザイク荷電膜の概念図.

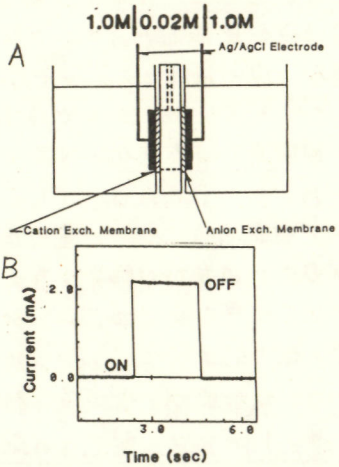


Fig.2 モザイク荷電膜等価回路(A)と短絡電流(B).

3。結果

Fig.2-Aの配置で種々の条件下(膜間距離，電解質濃度)でJ_sを測定した。その1例をFig.3に示した。各測定点は，膜間距離12mm，外部濃度(C_{NaCl}=1.0M)一定で内部濃度を変化した場合のもので，図中実線は次式によって計算した値で両者の一致は良い。

$$J_s = -\kappa(\beta_c - \beta_a)\cdot\frac{2RT}{F}\cdot(C_{in} - C_{out}) - \kappa\cdot\frac{2RT}{F^2}\cdot\ln\frac{C_{in}}{C_{out}}$$

圧力差の存在するいわゆる圧透析についても述べる。

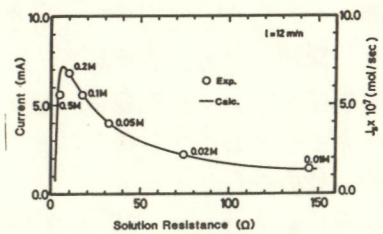


Fig.3 溶質流速(J_s)の測定点(○)と理論曲線(—).

文献) 1) K.Sollner, Arch. Biochem. Biophy., 54, 129 (1955). 2) O.Kedem, A.Katchalsky, Trans. Faraday Soc., 59, 1918, 1931 (1963). 3) 宮木，藤本，膜，8，212(1983). 4) 管原，板谷，新井，斉藤，第5回日本膜学会要旨集，5，8(1983).

K.Itaya, S.Sugawara, K.Arai, S.Saito

B224

ゼオライト薄膜 Prussian blues 中の電子移動反応速度

(東北大工) ○板谷謹悟・貴堂宏和・内田勇・外島忍

1. 目的

Prussian blues (PB) は演者等の研究によって[1-3]、極微細穴径 (~3.2 Å) を有する明確なゼオライト性を示し、水和イオンで K^+, NH_4^+, Cs^+, Rb^+ 以外のカチオンは細穴の中には入れない。又、結晶中には2種類の原子価の異なる鉄イオンが存在し、独立して電子移動反応を行う。Fig. 1 にはその電子移動を示した。単位格子定数は 10.2 Å であり、最近接同種イオン間距離は約7 Å と幾何学的には固定されている。この様な系の電子移動反応の理解は、修飾電極全般に対しても固体電気化学にとっても極めて重要と思われる。ここではクロノアンペロメトリーを中心に、交流インピーダンスを併用して検討を加えた。

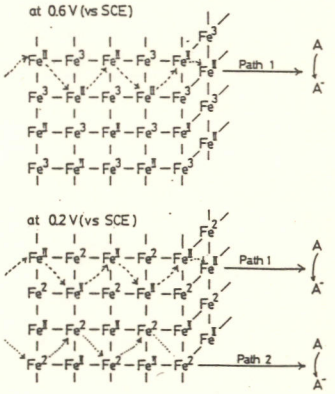


Fig. 1 2種の原子価を有する PB 中の電子移動チャンネル.[2]

2. 方法

Pt ディスク電極上に PB を電解製膜し、Solartron-1186 型ポテンショスタット、Nicolet-4094 デジタルオシロ及び HP-85 マイクロコンピューターによってデーターを処理した。交流インピーダンスは Solartron-1250 FRA によって高精度に測定を行っている。

3. 結果

Fig. 2 には PB の 1.0 M KCl 水溶液中の CV を示した。電子移動反応の検討には 0.2 V vs SCE の波について行い、この電位においては次の反応が起る。

$$Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e^- + 4K^+ \rightleftharpoons K_4^+Fe_4^{2+}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \quad \cdots (1)$$

クロノアンペロメトリーの結果は Yap 等の Migration を考慮した拡張 thin layer 理論によって解析を行った。[4] 詳細は発表で述べたい。[5]

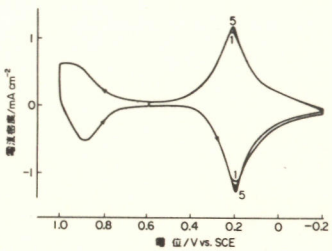


Fig. 2 PB 修飾 Pt 電極の 1.0 M KCl 中の CV.[1]

文献

1) K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima, J. Am. Chem. Soc., 104, 4767 (1982). 2) K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima, J. Phys. Chem., 87, 105 (1983). 3) 板谷, 内田, 外島, "化学", 37, 601 (1982). 4) W. T. Yap, R. A. Durst, E. A. Blubaugh, D. D. Blubaugh, J. Electroanal. Chem., 144, 69 (1983). 5) K. Itaya, I. Uchida, S. Toshima, Rev. Polarography in Japan, 29, 44 (1983); 第29回ポーラロ討論会で一部発表

K. Itaya, H. Kudo, I. Uchida, S. Toshima

電気化学反応

（セッションチェアマン　徳　田　耕　一）

C101～C124

C　会　場

C101

五酸化バナジウムの電極挙動 (19)
Li^+ イオンを含む非水溶媒中での電極挙動

慶応義塾大学　理工学部

°杉浦英太郎，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1． 近年，リチウム2次電池用の正極材料として，層状の結晶構造を有する種々の化合物が注目されている[1]。本研究では，その1つとして五酸化バナジウム（V_2O_5）をとりあげ，単結晶試料電極を用いて非水溶媒中におけるLi^+イオンの放電反応を速度論的に検討することをおもな目的とした。

2． 試料電極は V_2O_5 単結晶の（0 1 0）面を用いて作製した。この場合電流のフラックスは層面に垂直となる。試料の導電率が低い（約10^{-6} s・cm^{-1}）ため，電極表面上に電位検出用のリード線もとりつけ，通常の4電極法装置を用いて測定を行った。溶液は炭酸プロピレン（PC）に $LiClO_4$ を種々の濃度で溶解させ，必要に応じ支持電解質としてテトラエチルアンモニウムを添加した。

3． 試料電極の開回路電位の，溶液中のLi^+イオン濃度に対する依存性は，

$$Li^+ + e = Li \quad (\text{in } V_2O_5) \qquad (1)$$

なる反応式から予想される Nernst の関係をほぼ満足することが確かめられた。（図1）

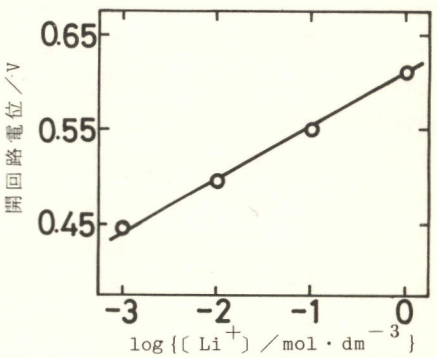


図 1　開回路電位のLi^+濃度依存性

試料電極をごく短時間（<10ms）定電流カソード分極し，このときの電位の経時変化を測定して，t→0における過電圧を求めた。図2に示したように$\eta_{t\to 0}$は log jに対して直線的な依存性をもち，(1)式の電極反応の過電圧は Tafel の関係に従がうものと考えられた。さらに，その交換電流密度j_0は，溶液中のLi^+イオン濃度の上昇とともに増加することが分った。

定電流カソード分極時の電位経時変化は，電極相中における反応生成物の輸送に対する濃度過電圧の関係式[2]

$$\eta = \frac{2.3RT}{F}\log\left(\frac{k}{j\sqrt{t}} - 1\right) \qquad (2)$$

を用いて解析することができた。さらに，分極後の開回路時の電位経時変化についても同様の解析を試みた。なお，電極相中における Li の拡散定数と

$$k = k' D_{Li}^{0.5} \qquad (3)$$

なる関係にある定数k の値は，0.2 A・m^{-2}・ s$^{0.5}$ 程度と推定された．

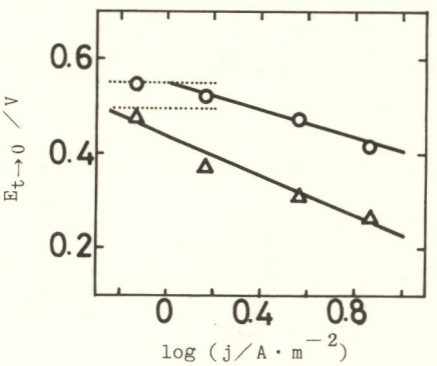


図 2　$E_{t\to 0}$ と log jの関係

1) M.B. Armand, in "Materials for Advanced Batteries" Plenum Pr., New York, 1980.

2) A.B. Scott, J. Electrochem. Soc. 107, 941 (1960).

E. Sugiura, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

C 102

硫酸水溶液中における鉛合金のアノード酸化挙動

日本電信電話公社　武蔵野電気通信研究所

武　哲夫，阿久戸敬治

1．目的　Pb－Sb合金は，従来から鉛蓄電池の極柱や格子材料として知られているが，近年，鉛蓄電池の正極柱と正極格子における本合金のアノード酸化腐食が大きな問題となっている。本研究では，この様な観点から，硫酸水溶液中におけるPb－Sb合金のアノード酸化挙動に着目し，これらの挙動に対するSb濃度の影響を調べるとともに，主にα－PbO_2とβ－PbO_2の生成過程の相違について考察した。

2．方法　試料電極には，Sb濃度0～11.3％Pb－Sb合金（0.25％As含む）を使用した。また，電極挙動は主に電位走査法を用いて測定した。

3．結果　29.6％硫酸水溶液中における Pb－5.2％Sb合金の分極特性（i－E曲線）を図1に示す。なお，本測定は0Vを走査折り返し電位とし，アノード，カソード両領域について行った。図中，A，B，C，Dの各ピークは，それぞれ，$PbSO_4$の生成，α－PbO_2の生成，β－PbO_2の生成，$PbSO_4$への還元反応に対応する。A～Cの各ピーク電流値と試料電極中のSb濃度との関係を調べ，図2～4に示す結果を得た。図2に見られるように，$PbSO_4$生成反応は，Sb濃度の増加に伴い増大する。これは，Sbの酸化生成物が電極表面での$PbSO_4$皮膜生成過程に影響を与えたことなどによるものと考えられるが，ここで注目すべき点は，本依存性が，図4に示すβ－PbO_2生成反応のSb濃度依存性と酷似していることである。これに対して，図3に見られるように，α－PbO_2生成反応のSb濃度依存性は，前ニ者とは大きく異なる。これらの結果から考えて，β－PbO_2は$PbSO_4$の酸化により生成するのに対し，α－PbO_2は$PbSO_4$皮膜下でPbの直接酸化により生成すると結論づけることができる。

一方，B～Dの各ピーク電流値の走査回数依存性については，Bは走査回数の増加に伴い直線的に増加するのに対し，CとDは一定値に飽和するという反応挙動の相違が見られた。各反応挙動に対するこれら走査回数依存性の類似性からも，β－PbO_2とα－PbO_2は異なる生成過程を示し，前者は$PbSO_4$から生成し，後者はPbから生成するという前述した結果と同様の生成機構を導くことができる。

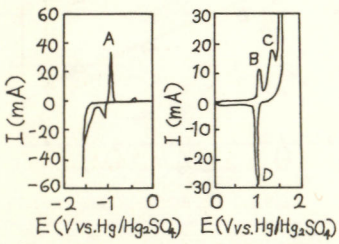


図1　Pb－5.2％Sb合金の分極曲線（10mV/sec, 25℃）

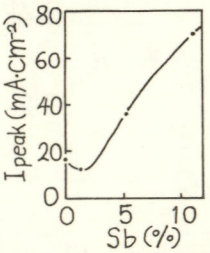


図2　ピーク電流値"A"のSb濃度依存性

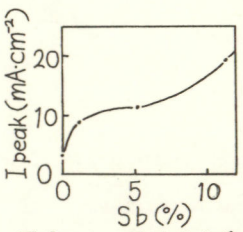


図3　ピーク電流値"B"のSb濃度依存性

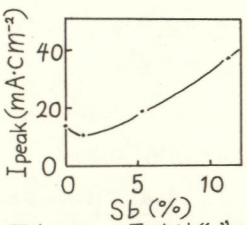


図4　ピーク電流値"C"のSb濃度依存性

T. Take, K. Akuto

C 103

熱分解法による酸化イリジウム被覆チタンアノードの電極特性に及ぼす添加物効果

埼玉大学工学部　梅園豊、野口文雄、飯田武揚、三田村孝
石福金属興業研究部　○荒井幸雄、亀ヶ谷洋一

1．目的　硫酸系電解液用のアノードとしての酸化イリジウム系チタン電極について、製造方法及び添加物の効果を調査し、耐久性，酸素過電圧特性の優れた電極を開発する事を目的とした。

2．方法　塩化イリジウム酸ブタノール溶液に種々の金属塩化物等を添加し、Ti基体上に塗布後熱分解することで、IrO_2-M_eO_x/Ti電極を作製した。一方、電極製造方法の調査として、金属塩化物等を予めTi基体上に塗布熱分解後、その上に塩化イリジウム酸ブタノール溶液を塗布し熱分解することで、IrO_2/M_eO_x/Ti電極を作製した。これらの電極を60℃ 4M H_2SO_4 溶液中、4 A/cm² で電解し、セル電圧10 Vに達するまでを電極寿命（ライフタイム）として消耗加速試験を行ない、製造方法、添加物の各々の効果について調査した。また、電極電位を含めた電極特性についても測定を行なった。

3．結果　(1)添加物の効果：Co，Mn，Pd塩化物にライフタイムを延長する効果が見られ、特にCoは、添加物の無いIrO_2/Tiに比べ10倍以上のライフタイムを示し、酸素過電圧を下げる効果も見られた。[1] 一方、Ta塩化物・Ti化合物にはライフタイムに及ぼす効果はほとんど見られなかった。(2)製造方法の効果：添加物として使用した化合物ブタノール溶液のみを予め塗布し熱分解してから作製したIrO_2/M_eO_x/Ti電極については、Coを含め、添加効果の見られなかったTa，Tiについても顕著なライフタイムの延びを示した（Fig 1）。IrO_2/CoO_x/Tiが最もライフタイムが長く、IrO_2-CoO_x/Tiの約5倍，IrO_2/TaO_x/TiはIrO_2-TaO_x/Tiの約10倍のライフタイムの延びを示した。(1)(2)の結果から、金属酸化物層とTi基体表面との境界部分の電解時における不動態化が電極寿命に達する要因の一つとして考えられ、Co，Ta，Tiは不動態化を抑制する働きのあることが推察された。IrO_2/Ti電極については、寿命に達した電極を再び熱処理する事で通電可能となることから、電解液がTi基体表面に到達してできると思われる不動態化物は、500℃程度の熱処理で分解される抵抗値の高い化合物であると思われる。今回の調査結果により、製造方法及び添加物を検討することで、長寿命かつ酸素過電圧特性の優れた酸化イリジウム系チタン電極を開発できる可能性を見出すことができた。

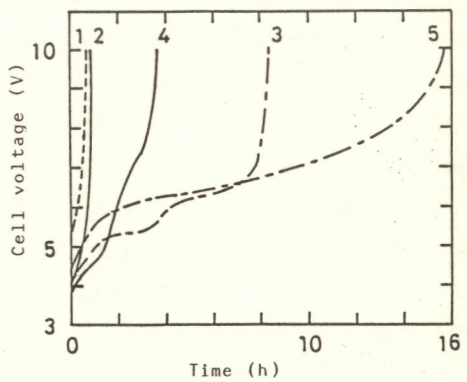


Fig.1 Time course of cell voltage during the accelerated lifetime test
1:IrO_2/Ti, 2:IrO_2-TaOx/Ti, 3:IrO_2/TaOx/Ti
4:IrO_2-CoOx/Ti, 5:IrO_2/CoOx/Ti
Ir:0.1mg/cm², Ta,Co:10mol%
Treating temperature:500°C

1）野口文雄他，電気化学協会第50回大会，予稿集 P.297 (1983)

Y.Umezono, F.Noguchi, T.Iida, T.Mitamura, Y.Arai, Y.Kamegaya

C104

黒鉛電極への硫酸のインターカレーション

豊橋技術科学大学　°前田庸久，稲垣道夫

1. 目的　黒鉛は，炭素原子の六角網平面が層状に積み重なった構造をもち，層間に種々の原子，分子，イオンを挿入して黒鉛層間化合物（Graphite Intercalation Compounds）を生成する。近年，黒鉛層間化合物の有する特徴を生かした機能性材料としての応用に関する研究が注目を集めるようになり，例えば黒鉛層間化合物を二次電池のカソードとして用いる試みがいくつかなされている。本研究では，炭素繊維を電極とし，電解による硫酸のインターカレーション挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 方法　電極として種々の温度で加熱処理されたメソフェースピッチ系およびPAN系炭素繊維を用い，98% H_2SO_4 中で電解を行ない，電解後のX線回折，カソード電気量とアノード電気量の比について検討した。

3. 結果　図1は2700°Cにて加熱処理したメソフェースピッチ系炭素繊維電極の，1回目の電位走査によって得られた電位－電流曲線である。アノード電流では，I, II, III，カソード電流ではNの顕著なピークが観測された。電位－電流曲線の形状は，I, IIにおいて電位走査の繰り返しに伴い，変化した。アノード電流は，黒鉛層間への硫酸のインターカレーションによるものであり，生成エネルギーの異なる黒鉛－硫酸層間化合物の存在が示唆される。カソード電流は，硫酸の黒鉛層間からのデインターカレーションによるものである。0V(vs. SCE)からアノード方向に電位を走査し，IIIの位置（+2.12V vs SCE）にて電位を保持し約80分間電解した後のX線回折図形を図2に表わした。(a)は電解前のものであり，$2\theta = 30.9°$ 付近に黒鉛の(002)回折線がみられるが，電解後は黒鉛の回折線は消え，$2\theta = 26.2°$ 付近にあらたな回折線があらわれ，第1次ステージ構造の黒鉛－硫酸層間化合物の生成が確認された。0.00～2.30V (vs. SCE)での電位－電流曲線から得られる，カソード電気量のアノード電気量に対する比は，加熱処理温度の低い炭素繊維電極ほど小さな値を示し，黒鉛化度に依存することがわかった。

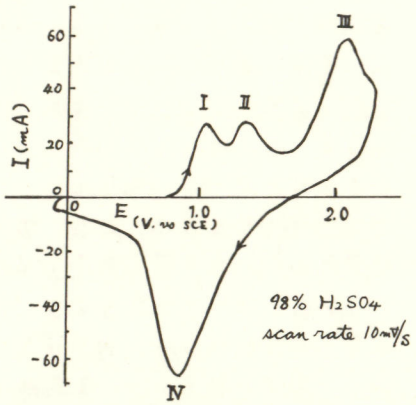


図1.　電位－電流曲線

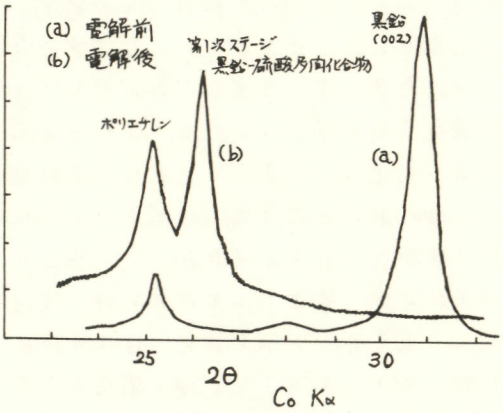


図2.　X線回折図形

Y. MAEDA　M. INAGAKI

C 105

溶融NH_4F-HF系電解浴中における炭素電極上でのアノード反応

同志社大学工学部 °田坂 明政, 山元 司, 川村 一男, 寺田忠史

1. 目的　溶融酸性フッ化アンモニウムを電解浴に用いてNF_3を合成する際，陽極材料として炭素が使用可能である。そこで，ニ，三の電気化学的測定法を用い，炭素電極上のアノード反応を解析することを目的とした。

2. 方法　使用した電解浴$NH_4F \cdot xHF$ ($x=1\sim2$)は市販の酸性フッ化アンモニウムに高純度のHFを吸収させて$NH_4F \cdot 2HF$とし，それに所定量のNH_4Fを添加して調製した。浴温はエアーバス中にて各組成に応じた融点よりも5～6℃高く（60～140℃）保った。陽極には見かけ表面積2.0cm^2の炭素棒を，照合電極には白金棒を用いた。定電位法，定電流法および電位走査法によりi－E曲線を求め，炭素電極反応を解析した。また，陽極生成ガスはガスクロマトグラフィーおよびIRにて同定した。

3. 結果　得られた結果を要約すると次のようになる。

(1)定電位法による炭素電極のi－E曲線より，フッ素発生電位よりも卑な電位領域では流れる電流が添加するNH_4F濃度に依存することがわかった。Fig.1に示した電位走査法による炭素電極のi－E曲線では，上述のフッ素発生電位よりも卑な電位領域における電流値がSecond runにおいて減少した。しかしながら，6.5Vにおけるピーク電流値はSecond runの方がFirst runよりも増大した。（Fig.1参照）

(2)電位走査法による黒鉛電極のi－E曲線においては，炭素電極と比較して，領域Dでの陽極効果の生ずる電位が卑であること，また，6.0Vでの First runとSecond runのピーク電流値の差が小さいことが異っている（Fig.2参照）。

(3)浴中へKFを添加すると，走査回数に伴い，6.0Vでのピーク電流値は減少した。

(4)$NH_4F \cdot HF$の電解フッ素化では，N_2，O_2，CF_4，NF_3，CO_2，N_2Oなどの陽極生成ガスが得られた。

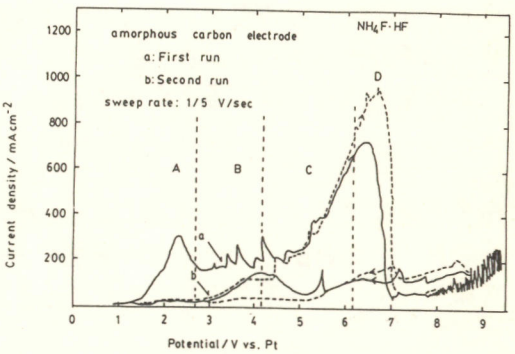


Fig. 1　Cyclic voltammograms of amorphous carbon in the molten $NH_4F \cdot HF$

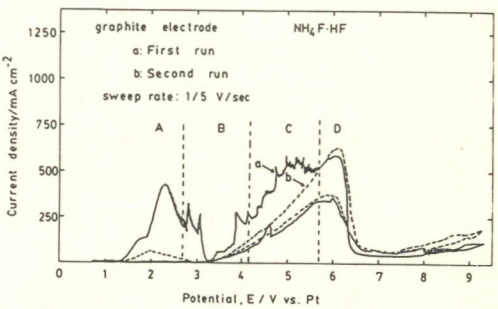


Fig. 2　Cyclic voltammograms of graphite in the molten $NH_4F \cdot HF$

A. tasaka　T. yamamoto　K. kawamura　T. terada

C 106

溶融フッ化物中でのジルコニアセンサー

京都大学工学部　伊藤靖彦，°中井俊之，江間恵子，大石純

Ⅰ．目的

安定化ジルコニア固体電解質は，酸素分圧・温度をある条件に保つと酸化物イオンの輸率が1，即ち酸化物イオンのみを透過することが知られており，溶融金属・排ガス中の酸素活量の測定に実用化されている。本研究では，多くの分野で応用が期待されている溶融フッ化物中における酸化物イオンの濃度の測定に，これをセンサーとして応用する可能性について検討する。

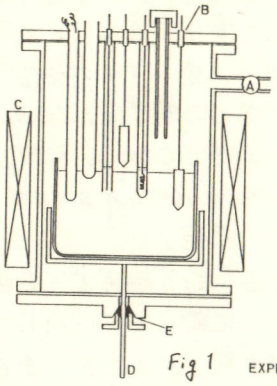
Ⅱ．方法

溶融塩として200°Cで一昼夜，その後350°Cで半日間真空乾燥したLiF-KF共融混合物を用い，電池の起電力より酸化物イオンの濃度を決定する方法をとった。電極には，ジルコニアチューブの内壁に白金ペーストを焼結したものと，参照極としてムライトチューブ中にLiF-KFを入れ，NiOを飽和させニッケル線でリードをとったものとを使用した。

この電池は次の様に書き表わせる。

$$Pt\,(air)\ \left|\ \begin{matrix}CaO\ stabilized\\ ZrO_2\end{matrix}\ \right|\ \begin{matrix}LiF\text{-}KF\\ O^{2-}\end{matrix}\ \left|\ \begin{matrix}Mullite\\ tube\end{matrix}\ \right|\ \begin{matrix}LiF\text{-}KF\\ NiO,\ Ni^{2+}\end{matrix}\ \left|\ Ni\quad (550°C)\right.$$

浴中の酸化物イオンの制御の方法としてはNa_2Oを添加し，これが浴中で完全に解離するものとして酸化物イオンの濃度を算出した。装置図をFig 1に示す。



A: valve (to vacuum pump)
B: feedthrough
C: furnace
D: spindle
E: teflon packing

Fig 1　EXPERIMENTAL APPARATUS

Ⅲ．結果および応用の可能性

酸化物イオン濃度とジルコニア電極電位との関係をFig 2に示す。両者は非常によい直線関係を満たし，これより直線回帰により求めた関係式は

$$E = -0.079 \log[O^{2-}] + 0.286 \qquad (1)$$

となる。実験温度における理論勾配は−0.081であることからもネルンストの関係式とよく一致しており，この方法による酸化物イオンの定量は実用に値すると結論できる。

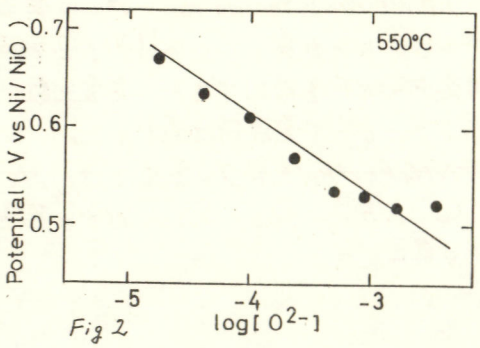


Fig 2

さらに，電位の測定値と(1)式とから酸化物イオン濃度が決定できるため，金属酸化物の溶融フッ化物中における溶解度積を含め，金属カチオンの酸化物イオン濃度に対応した挙動を知ることも可能である。

Y. Ito, T. Nakai, K. Ema, J. Oishi

C 107

溶融フッ化物中での酸化物生成反応

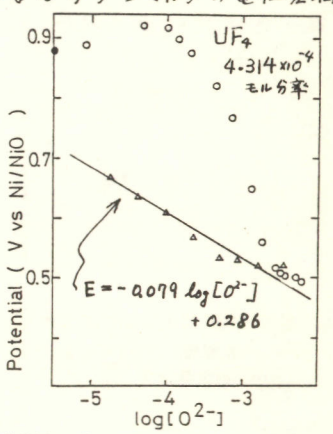
京都大学工学部　江間恵子、伊藤靖彦、中井俊之、大石純

I. 目的　溶融フッ化物中での酸化物生成反応を、ジルコニアセンサーを用いて追跡する方法の可能性を確認し、この方法を適用してウランフッ化物と酸化物イオンとの反応を検討する。

II. 方法　フッ化物としてフッ化リチウム－フッ化カリウム共融混合物を用いる。気密容器中でフッ化物をニッケルルツボに入れ、520℃で溶融する。なお容器中にはアルゴンガスを封入しておく。フッ化リチウム－フッ化カリウムのみから成る電解浴と、これに更に四フッ化ウランを加えた電解浴とを用意し、これらを目的に応じて使い分ける。酸化物イオン供給は、酸化ナトリウム（Na_2O）を順次、添加することによって行う。浴中の酸化物イオン濃度をジルコニアセンサーで追跡し、滴定曲線の形から酸化物生成反応を確認する。ジルコニアセンサーの電位は、酸化ニッケル電極、アルカリ金属電極等を参照極に用いて測定する。

一方、酸化物の生成過程を観察し、生成物を確認するために、透明電気炉を用いる実験も行なう。パイレックスガラスまたは石英の容器中で上記の塩を溶融し、四フッ化ウランと酸化ナトリウムを反応させる。浴中の変化を肉眼で観察し、生成物をX線回折像によって検討する。

III. 結果　透明電気炉を用いた実験では、LiF-KF（無色透明）にUF_4（淡緑色）を溶解させると、液全体が淡緑色を呈した。これにNa_2O（灰色）を加えると、焦茶色の沈澱が生成した。初め、淡緑色液体と焦茶色沈澱であったものが、数時間を経ると、上澄液（無色透明）と焦茶色沈澱とにわかれた。沈澱部には、X線回折像から、UO_2の存在が確認された。また、ジルコニアセンサーを用いて、酸化物イオンによるウラン(IV)の電位差滴定曲線が得られた。（右図参照）四フッ化ウランを含む浴での電位変化は、何らかの固体が生成したことを示唆する。先の実験結果から、これを二酸化ウラン（UO_2）の生成とみなし、滴定曲線からその溶解度積を求めると次のようになる。



$$UF_4 + 2O^{2-} \rightarrow \text{ウラン酸化物}\ (UO_2(s))$$

$$K_{sp} = [U^{4+}][O^{2-}]^2, \quad K_{sp} = 8\times10^{-20}$$

以上、ジルコニアセンサーを用いた、酸化物生成反応を追跡することの可能性が確認できた。原子価の異ったウラン化合物や、異った元素にもこの方法を適用すれば、さらに多くの知見が得られるものと思われる。

K. Ema, Y. Ito, T. Nakai, J. Oishi

C 108

溶融塩系での温度差質量移行(I)　——現象論的考察——

京都大学工学部

伊藤靖彦，　鎌田正裕，　堀川俊治，　大石 純

1．目的

溶融塩は，例えば溶融塩増殖炉等に見られる様に，熱輸送ループ系の機能材料として，近年注目を集めている。しかしながらループ内では，高温部で金属材料の一部元素の選択溶出が起き，低温部でそれが析出する，いわゆる温度差質量移行と云われる現象が生じ，これがループ作動時の障害の原因になることが懸念される。

ここでは，まず温度差質量移行現象を理解するために形態学的立場からのアプローチを試みる。次に，それに対する電気化学的機構による解釈の妥当性を確める。また，その現象の駆動力となる熱起電力に影響を及ぼす種々の要因についても検討する。

2．方法

形態学的アプローチにおいては，LiCl－KCl 共融混合物（[Ni(II)]≃0.1 mol/kg-salt）を図1の様な上部と下部に30度程度の温度差を設ける事の出来るセルに，細長いニッケル電極と共に入れ，そこで実際に起きた質量移行現象をSEM等を用いて観察した。熱起電力に影響を及ぼす要因の検討に際しては，図2に示す様なパイレックスのループの中に上と同じ，LiCl-KCl（[Ni(II)]≃ 0.01 mol/kg－salt）を入れ，ガスリフトで流れを作り，そこでのニッケル電極間の熱起電力を測定し，その流速依存性について調べた。

3．結果

ニッケル電極の質量移行現象については肉眼でもはっきり認識出来るほどのものが確認され，細長い電極の代わりに上部と下部とを電気的に切断した電極を用いた実験との比較により，電気化学的機構の妥当性も一応確認された。又，熱起電力の流速依存性については，図2の装置で行った実験に，非平衡熱力学より導びかれた式(1)で示される様な傾向がはっきり見い出された。

$$\varepsilon = \frac{\Delta\phi^{obs}}{\Delta T} = -\frac{y_{as'}}{y_{aa}} - \frac{y_{ap}}{y_{aa}}\frac{\Delta P}{\Delta T} \qquad (1)$$

ε　熱起電力　　ΔP　圧力差

ΔT　温度差　　$y_{xx'}$　定数

$\Delta\phi^{obs}$　測定電位差

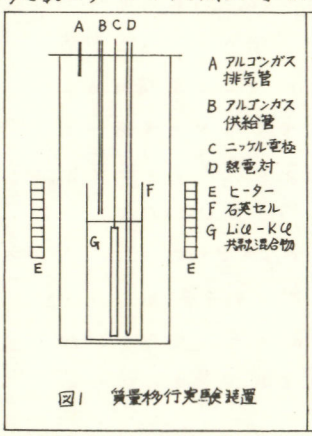


図1　質量移行実験装置

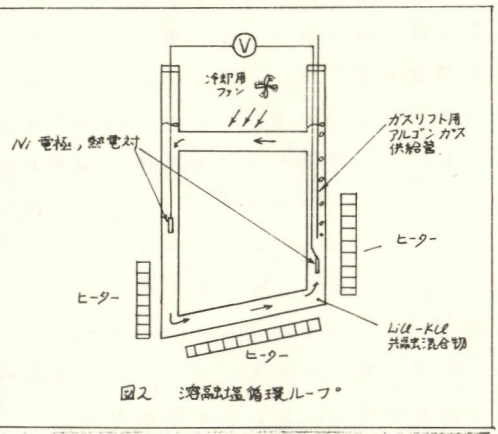


図2　溶融塩循環ループ

Y. ito ,　M. kamata ,　T. horikawa,　J. oishi

C 109

溶融塩系での温度差質量移行(2)理論的考察

(京大工) 伊藤靖彦，堀川俊治，大石純

I 目的

本研究は，溶融塩と金属の界面で起こる，温度差及び流動が同時に存在する場合の電気化学的腐食を，定量的に把握する研究の一環として行なった。ここでは特に，腐食の駆動力となる熱起電力の成因について，実験的検討を加えた。

II 方法

本研究は，二通りの実験よりなる。一方の実験では，H型セルを用いて，流動のない系での温度差と起電力の関係を求めた。溶融塩にはLiCl－KCl共融混合物を用いた。電極にはニッケル，銀，銅を用い，それぞれの電極に対応して，溶融塩中に塩化ニッケル，塩化銀，塩化ナトリウム，ナトリウム銅を，電極反応物質として溶解させた。これらそれぞれの系について，温度差をつけた二本の同種電極間の起電力を測定した。他方の実験では，溶融塩循環ループを用いて，流動下での温度差と起電力の関係を求めた。溶融塩としては，LiCl－KCl共融混合物，電極にはニッケルを用い，溶融塩中に塩化ニッケルを電極反応物質として溶解させて，流動下で，ループ内の異なった場所に挿入して温度差をつけた二本の電極間の起電力を測定した。

III 結果

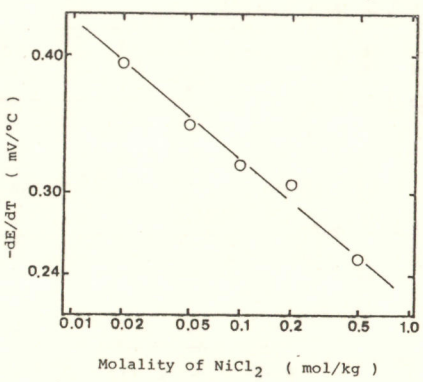
H型セルを用いた実験では，この系の熱起電力が，電極反応物質の電荷数，及びその濃度に影響されることが，確認された。この結果は，非平衡熱力学より導びかれる式(1)とよく一致する。

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{R}{nF} \ln [X^{n+}] \qquad \cdots(1)$$

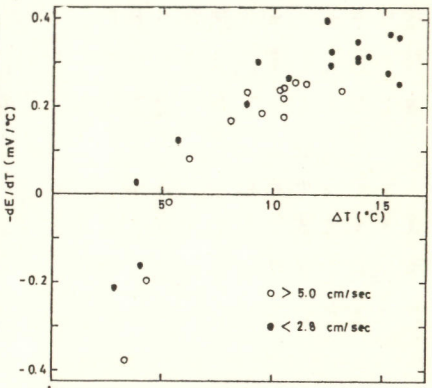
ループを用いた実験では，この系の熱起電力が，流動の流速に影響されることが，確認された。この結果は，非平衡熱力学より導びかれる式(2)とよく一致する。

$$\varepsilon = -(\gamma_{es}/\gamma_{ee}) - (\gamma_{ep}/\gamma_{ee})(\Delta P/\Delta T) \qquad \cdots(2)$$

(1)式，(2)式に合った実験結果の例を，右に示す。式の導出については，当日くわしく説明する予定である。



熱起電力の濃度依存性



熱起電力の流速依存性

Y. ito, S. horikawa, J. oishi

C111 リン酸ヘキサメチルトリアミド(HMPA)中における溶媒和電子の電気化学的研究

東京工業大学 大学院 理工学研究科
佐藤浩一、佐治哲夫、青柳 茂

1、目的 HMPA中の溶媒和電子種の溶液組成を求め、さらにその結果に基いて溶媒和電子の電極反応速度を求めることを目的とする。

2、方法 HMPAは減圧蒸留しアントラセンアニオンラジカルで脱水脱酸素後40℃で再蒸留したものを用いた。支持塩には0.2M $NaClO_4$または$NaB(C_6H_5)_4$を用いた。電極反応速度は定電流ダブルパルス法(GDP法)により決定した。測定はすべて真空下、または窒素雰囲気下で行い、測定温度は5℃とした。

3、結果 HMPA中の溶媒和電子種、すなわち一電子種である自由な溶媒和電子e_s^-とイオン対$Na^+\cdot e_s^-$、二電子種であるナトリウムアニオンNa^-は次の平衡にあると考えられる。

$$Na^+ + e_s^- \rightleftarrows Na^+\cdot e_s^- \quad (1) \qquad e_s^- + Na^+\cdot e_s^- \rightleftarrows Na^- \quad (2)$$

メチルアミン溶液の場合からの類推で、GDP法の観測時間($<10^{-5}$ S)に対して(1)の平衡は十分に速いが(2)の平衡は遅く、このため一電子種のみがGDP法で観測されると仮定する。

Fig 1は電位走査法におけるピーク電流i_p対掃引速度vの平方根のプロットである。直線からのずれは(2)式で示される先行反応のためと思われる。Table 1は全溶媒和電子濃度c_tとFig 1の直線部分から求めた$c_tD_{ap}^{1/2}$、およびこの二つの値から求めた見かけの拡散係数D_{ap}、さらにD_{ap}から求めたNa^-の生成定数$K_2=[Na^-]/([e_s^-]+[Na^+\cdot e_s^-])^2$を示している。これより$K_2\sim10^4 M^{-1}$と決定された。Table 2はGDP法から求めた$cD^{1/2}$を、電位走査法から求めた$c_tD_{ap}^{1/2}$、および$K_2$から算出した一電子種に対する$c_1D_1^{1/2}$と比較したものである。$c_1D_1^{1/2}$値と$cD^{1/2}$値の一致は、上に仮定した反応スキームの妥当性を裏付ける。一電子種濃度$c_1=0.05$ mMにおける交換電流密度は4 mA cm^{-2}と決定された。この値は2電子種の存在を考慮に入れなかった神崎、青柳の値よりふさい[1]。同一濃度における液体アンモニア中の値21 mA cm^{-2}(−40℃)、およびメチルアミン中の値33 mA cm^{-2}(−50℃)と比較し温度差を考慮するとHMPA中の溶媒和電子の電極反応速度は他の溶媒中に比べて非常に遅いことがわかる。

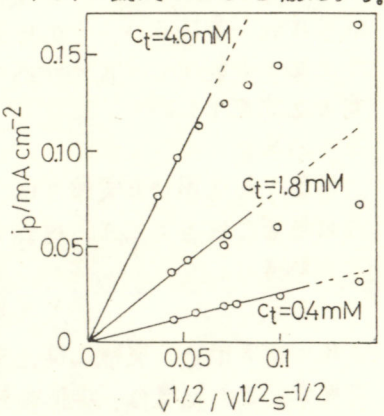


Fig. 1

Table 1

c_t/mM	$10^9 c_t D_{ap}^{\frac{1}{2}}$ /mol cm^{-2} s$^{-\frac{1}{2}}$	$10^6 D_{ap}$/cm^2 s^{-1}	$10^{-4}K_2$/M^{-1}
0.30	0.49	2.6	2
0.45	0.68	2.3	3
1.8	2.1	1.4	2
4.6	5.4	1.4	6

Table 2

c_t/mM	$10^{10} c_t D_{ap}^{\frac{1}{2}}$ /mol cm^{-2} s$^{-\frac{1}{2}}$	$10^{10} c_1 D_1^{\frac{1}{2}}$ /mol cm^{-2} s$^{-\frac{1}{2}}$	$10^{10} cD^{\frac{1}{2}}$ /mol cm^{-2} s$^{-\frac{1}{2}}$
0.49	7.5	2.3	1.2
5.8	68	8.3	2.7

1) Y. Kanzaki and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 51, 19 (1974).

H. sato, T. saji, S. aoyagui

C 112

Pd電極における低級オレフィンの還元機構

(室蘭工業大学，北大 理学部*)
○冨士川 計吉，小野美 忠，嶋津克明*，喜多 英明*

1. 白金触媒上におけるモノオレフィンの還元はエチレンの吸着状態の差異に関連する二つの経路で同時に起っていることを明らかにした（二経路反応）[文献]。パラジウム上のエチレン吸着状態および水素電極反応活性に関する報告から白金との類似性が期待される。今回はパラジウム電極上の電解および無電解エチレン還元の結果から反応機構の検討を行なう。

2. Pd線（約10cm², 0.5mmφ, 99.99%）をテフロンパッキンおよびアラルダイトによりガラス製ホルダーに固定し試験極とした。対極，参照極は水素電極である。電解液は過塩素酸および重硫酸（99.5% D）の重水（90%D以上）溶液を用いた。反応温度は室温である。

3. (1). 速度論；(i) 分極，(ii) 酸濃度，(iii) エチレン圧の関数として測定されたエチレン電解還元電流は次式で表わされる。

$$i = \text{constant} \cdot \exp(\phi_{nhe}/0.06V) \cdot [H^+]^1 \cdot P_E^{1\sim0}, \quad (1)$$

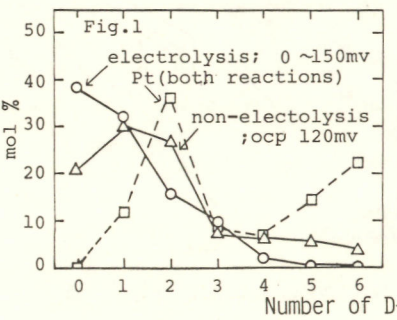
(2). 素反応；(i) $C_2H_4 + D^+/D_2SO_4$（電解還元）；生成するエタンの重水素化物分布を図-1に示す。分布の電位依存はない。溶解水素生成による電流を差引いた還元電流は全てエタン生成に使われている。(ii) $C_2H_4 + D_2/D_2SO_4$（無電解還元）；図-1に同様の分布を示す。生成エタン全量は，同じ電位の電解に比べて約4.5倍である。(iii) 上記(i)および(ii)から，全電流は(i)の方がかなり大きく，かつ，水素の供給源に違いがあるにもかかわらず，図-1の分布に類似性がある。一方，白金との類似性から，本実験の結果を白金上の反応機構に基づいて解釈されよう。

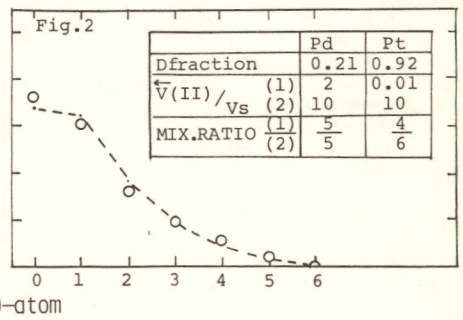
(3). 反応機構；白金との類似性を考慮して，白金電極と同じく次式のIIに二つの経路をもつ機構を仮定する。iがH⁺に1次，および分布がD原子単位で順に量の変ること等より，IVが遅くIIは正および逆方向に速いことが示唆される。白金と同様に，IおよびIIIを不可逆とすれば，分布が白金と異なることは吸着水素のD原率が小さいことによると説明される。無電解還元で活性が上りかつ分布が重い方に移ることはこの説明を支持する。

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_4(s) \xrightarrow{I} C_2H_4(a) \\ \qquad\qquad H(a) \end{array}\right\} \underset{}{\overset{II}{\rightleftarrows}} \left.\begin{array}{l} C_2H_5(a) \\ H(a) \end{array}\right\} \xrightarrow{III} C_2H_6 \quad (2)$$

$$H^+ + e^- \xrightarrow{IV} H(a), \quad H_2 \xrightarrow{V} 2H(a), \quad [\, H(a) \longrightarrow H(d) \,]$$

(4). D分布シミュレーション；(2)式に基づいて実測の分布をシミュレートしたのが図-2の点線であり，その際得られるパラメター値が図中のようになる。パラメター値は白金のそれとよく一致している。従って見掛け上の分布の差は，吸着水素のD原率がパラジウム上で低下していることに起因する。





		Pd	Pt
Dfraction		0.21	0.92
←V(II)/Vs→	(1)	2	0.01
	(2)	10	10
MIX.RATIO	(1)	5	4
	(2)	5	6

[文献]
J.C.S. Faraday T. I., 75, 2638 (1979)
ibid., 77, 3055 (1981)

K. Fujikawa · T. Onomi · K. Shimazu · H. Kita

C 113

n型GaAs単結晶電極の水素発生挙動と貴金属メッキの影響

（室蘭工業大学，北大理学部*）

○飛驒俊秀・冨士川計吉・鳥崎浩平・金塚高次・喜多英明*

1. 化合物半導体上における光電気化学的水分解による水素発生の研究において、最近、半導体電極表面に極微量の貴金属メッキをすることにより大幅に効率を向上させることができたとの報告がなされた。[1] 鳥崎ら[2]はp-およびn-GaAs上にRuをメッキすることによってそれぞれ照射および暗時の水素発生過電圧の低下を観測したこと等から、Ruが電極反応を促進することで光電気化学反応の効率を向上させるものとしている。そこで、n-GaAs上の暗時における水素発生反応について貴金属メッキの効果を調べた。

2. n-GaAs（Laser Diode社，単結晶，面積0.26 cm^2）を In-Gaの合金を用いてオーミックコンタクトをとり試験極とした。毎測定前に H_2SO_4-H_2O溶液でエッチングした。0.1M-$HClO_4$中で白金線水素電極を対極、飽和カロメル電極を参照極とし、スイープ法によって行った。

3. GaAsを塩化白金酸溶液に浸漬するだけで無電解的に白金がGaAs上にメッキされる。図1.のPt-n-GaAs-1及び-2にこれらの電極で得られる分極曲線を例示する。n-GaAs上での結果に比べ、反応開始電極は約0.8から1V卑に移り、メッキ白金の促進効果が大きいことが分る。しかし、白金電極（図1，Pt）に比較して白金メッキ極の活性はまだ低い。

白金メッキ量による効果を調べるために塩化白金濃度を 3.86×10^{-5}Mから500倍まで変え、これらにGaAsを15秒間浸した電極を用いて実験した（図2）。最もメッキの量の少ない電極Pt-n-GaAs-1からメッキ量の増大と共に僅かに活性が増大する。しかし、高濃度塩化白金酸に長時間浸した電極Pt-n-GaAs,Lの結果は本法による電極の活性の上限を与えるように見える。Tafel Slopeはこれらすべての電極上で100から140mVの間にありメッキ量の増大に対して系統的な変化を示さない。

以上の結果は、無電解メッキ白金による促進効果はGaAs上における水素電極反応を加速する効果をもつが、白金上の水素電極への移行を意味するものではないことが示唆される。更に他の白金メッキ方法及びGaAs上の白金の分布及び他の金属メッキ効果について調べる。

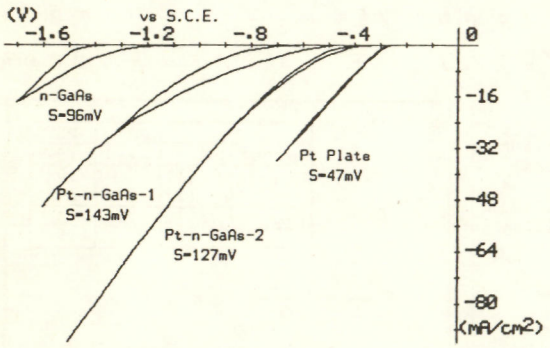


Fig.1

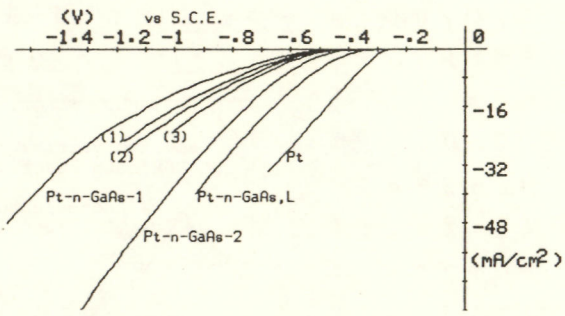


Fig.2

[文献] 1) Science, 17, 38 (1983), 2) 日化48秋季年会, 4083,

T.Hida, K.Fujikawa, K.Uosaki, T.Kanazuka, H.Kita

C 114

白金属電極上メタノール電解酸化反応に対する陰イオンの効果について

北海道大学触媒研究所　荒又明子

[緒言] Pd電極上のメタノール電解酸化反応において硫酸と過塩素酸溶液中では電位走査 i-E 曲線の顕著な違いを見出した。しかし、Pt多結晶電極上では両溶液中の i-E には顕著な差はないが、Pt(111)上では両溶液間に界面吸着状態の大きな差異があり、標記反応の i-E 曲線も著るしい違いがあった。[1] 本報告では両溶液中における白金属多結晶電極上の電位走査 i-E 及び定常反応を観測すると共にその結果を比較検討する。

[実験] Pt はガラス管に封じ込んだもの、他はこの白金に溶接し、各金属のみが溶液と接する電極とした。結果はすべて室温における potentiostatic な測定である。

[結果と考察] 図1に Rh 上の結果を示す。硫酸中ではメタノール電解酸化電流は顕著でないが、過塩素酸中では大きな値になった。この結果の傾向は Pd 上の傾向と一致する。Ir(図2)は酸化されやすく陽分極電位を高くすると、その酸化状態に不可逆性が現われる。そのような電位まで電位走査をすると図2a が得られ、それは既報と一致する。Ir の酸化状態が電位走査に可逆である電位(図2b)で折り返すとメタノール電解酸化による大きな電流ピークが現れた。ここで電流ピークは 0.57 V vs. RHE にあり、測定した金属(Pt, Pd, Rh, Ir)中で一番低過電圧電位に位置している。このピークより負電位の i-E 曲線のメタノール酸化による電流値は Pt 上の同電位における値に匹敵する。硫酸と過塩素酸溶液における差異については、他金属と傾向が反対であった。すなわち、硫酸中における Ir の方が過塩素酸中より高い活性を示した。これは Ir の酸化状態の電位変化に対する可逆性と関連づけて議論しうるであろう。

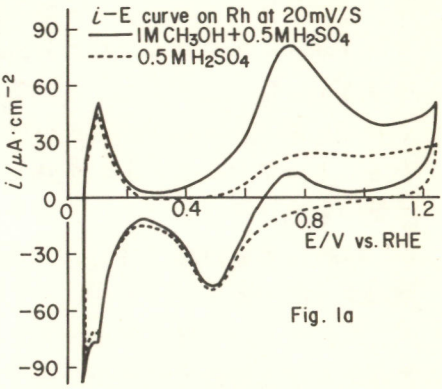


Fig. 1a

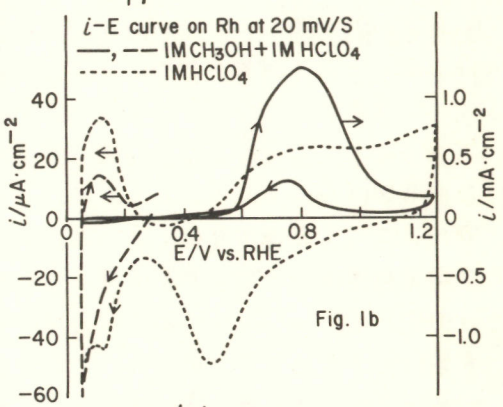


Fig. 1b

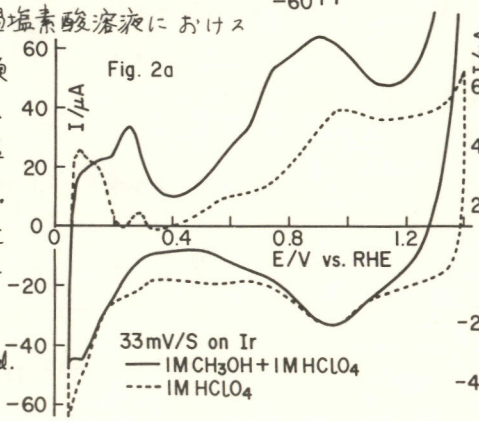


Fig. 2a

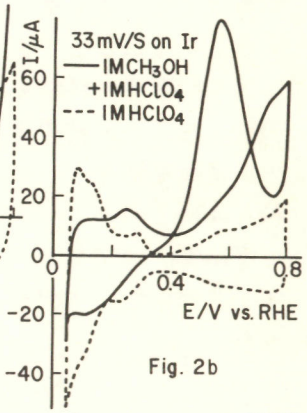


Fig. 2b

1). Clavilier et al. J. Electroanal. Chem., 150, 71 (1983).

A. Aramata

C 115

白金属電極によるベンゼンの電解酸化反応について

北海道大学触媒研究所　荒又明子

[緒言] ベンゼンを完全酸化させて燃料電池の燃料とする考えの仕事をPt上低陽極電位領域で行い、Pt上へのベンゼン吸着をベンゼンC^{14}で観測した。[1] ベンゼンをフェノールまで部分電解酸化する試みはフェントン試薬による反応との類似性の考えの基で行なわれている。一方、ベンゼンのキノンまでの部分酸化については硫酸溶液中電極PbO_2上で$PbO_2 \overset{2e}{\rightleftharpoons} PbSO_4$のmediator反応を介して反応が進行すると考えられており、キノン生成に対する電流効率はほぼ100%になる。ここで、陽分極した白金属電極上のそれぞれの酸化物MO_2上においても$MO_2 \overset{2e}{\rightleftharpoons} MO$のmediator反応によりキノン生成反応が$O_2$発生と共に起こることが期待される。本研究ではこの事実を調べると共にベンゼンの電極上への吸着に関する知見を報告する。

[実験] 電極は線状又はその上にブラック付けしたものを適宜もちいた。三室型セルをもちい、試験極室と対極(Ptネット)室間はNafion膜で仕切った。参照極(pt-Pt)室はH_2飽和溶液で試験極室はHe飽和溶液とした。ベンゼン飽和Heを試験極室に導入し、ベンゼン飽和溶液を作成した。断らない限り温度は室温(22°C)である。キノンの定量は白金線を電極とする走査ボルタモグラム法と吸光分析法とを併用した。

[結果と考察] 図1(Pt)と2(Ir)にベンゼン導入によって電位走査電流－電位曲線が変化する様子を示した。吸着水素量がベンゼン導入で減少するが、この減少の割合は電極の種類にあまり依存していない。E＞1.0Vでのベンゼン導入による電流増加は容量電流であるのでベンゼンはこの電位領域で電荷移動を伴なった吸着を行なっていることを示す。ベンゼン吸着の電位依存性を高速度電位走査法により推定しようと各種電極電位に1秒～5分間保ったのち吸着水素量を測定した(Pt)が、保持時間及び電位によらず吸着水素量は図1とほぼ等しかった。これは吸着ベンゼンが電位変化による質の違いを越えて全電位領域で強く吸着していることを示している。ベンゼンの導入により酸素発生領域の電流値は電極の種類を問わず減少した。この酸素発生領域1.8V～2.0V vs RHEで定電位電解をベンゼン存在下で行なったところ電極の種類を問わずキノンが生成し、pt-Pt上において電極電位2.0V vs RHEとした時キノン生成に対する電流効率は50°Cで20%、22°Cで9%であった。

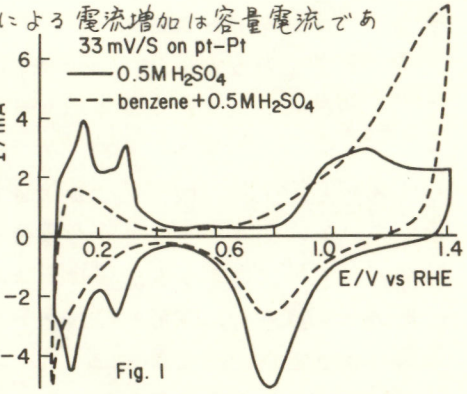


Fig. 1

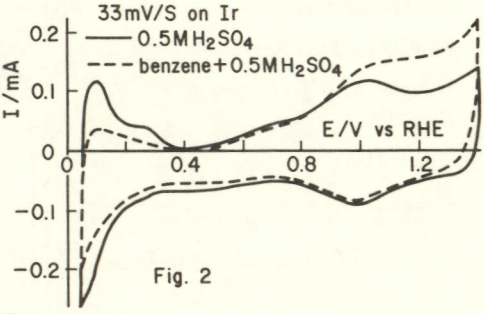


Fig. 2

1) Bockris et al., Trans. Faraday Soc., 61, 2531(1965); J. Phys. Chem., 70, 1207(1966).

A. Aramata

C116　　n－プロパノール酸化反応に対する白金電極上のad-atomの効果

山梨大学工学部　　○柴田正実，本尾　哲

〔目的〕　低過電圧で反応が進行する条件は，ⅰ．反応種が隣接サイトに吸着して反応可能距離にあること，ⅱ．それらのサイトが反応の可逆電位になるべく近い電位で反応種を吸着することであると仮定した。この仮定の実証のため，酸素の吸着サイトを実験的に検索し一群の酸素吸着ad-atom を見いだした。この仮定を実証するため簡単な化合物（CO，HCHO，CH_3OH）の酸化反応を取り上げた。前述の酸素吸着ad-atom は賦活作用があり酸素を吸着しないad-atom は賦活作用がないことを明らかにした。反応種が隣接サイトに吸着して反応可能距離にあっても，複雑な構造の反応種に対しては，総てのad-atom 種から酸素の賦与が可能であるとは限らない。吸着反応種と酸素吸着ad-atom の構造適合性がある。第一級アルコールのメタノール，エタノール，に続きｎ－プロパノールについて，この構造適合性を調べることを目的として本研究をおこなった。

〔方法〕　1Ｍ，ｎ－C_3H_7OHを含む高純度H_2SO_4 水溶液（40℃）中において電位ステップ法により電位設定30秒後の酸化電流値を活性値とした。白金を素地としad-atom 種はRu，Ge，Sn，As，Sb，Cu，Ag，Hg，Tl，Pb，Se，Te，Biを用いた。

〔結果〕　ad-atom の効果のS_M依存性を調べた。図１に電位0.55V での各種 ad-atomについて得られた最大活性値を，１個の ad-atomが占める白金サイト数（S_M）で盛った。白金電極の活性値（0.01mA）を破線で示した。 ad-atomの効果にはS_M依存性がないことが分かった。Cu，Ag，Se，As，Teによる効果はほとんどない。×印で示したAg，Hg，Tl，Bi は被毒効果を示す。

Ru，Sn，Ge，Sbなどの酸素吸着ad-atom による賦活効果は著しく大きい。酸素吸着 ad-atomのうちで賦活効果を示さないものはAsだけであることが分かった。

メタノール，エタノール，プロパノール酸化に対する ad-atomの効果を表1 に簡単にまとめた。○印は賦活効果大，△印は賦活効果が小で２倍程度，×印は賦活効果がない，あるいは被毒効果を表す。C_1～C_3の第１アルコールのいづれに対しても，酸素を吸着しない ad-atomは賦活効果を示さない。賦活効果を示すad-atom 種は酸素吸着ad-atom であるが，総ての酸素吸着ad-atom が賦活効果を示すわけではない。賦活効果を示す ad-atom種の数が最も多い反応はプロパノール，次いでメタノール，エタノールの順である。この順位に見られるように，吸着反応種と酸素吸着ad-atom の構造適合性と炭素鎖の長さとには一義的な相関は認められない。

図 1

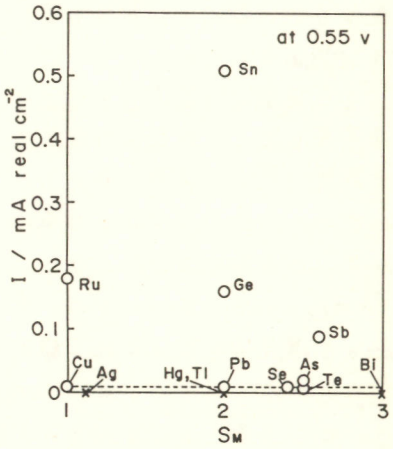


表1

	Me-OH	Et-OH	Pr-OH
Ru	○	△	○
Ge	△	△	○
Sn	○	○	○
As	△	×	△
Sb	△	×	○
他	×	×	×

M.Shibata, S.Motoo

C117　アルカリ性水溶液中でのメタノール酸化に対する鉛 ad-atom 修飾白金電極の触媒活性

徳島大学工学部　°松井　弘、久野武夫、寺沢敏夫

目的　鉛 ad-atom で修飾した白金電極（以下、$Pb_{ad}-Pt$ 極と呼ぶ）は、酸性溶液中でのメタノールの陽極酸化反応に対して大きな触媒活性は持っていないと報告されていたが、アルカリ性溶液の場合には大きな活性を持っていることが本研究によって分かった。そこでアルカリ性溶液中における Pb_{ad} の電気化学的挙動を酸性溶液の場合と対比しながら、活性増大の原因を検討した。

方法　約 10^{-5} M の酢酸鉛を含む溶液から平滑白金電極上に鉛を析出させることによって $Pb_{ad}-Pt$ 極を作った。基礎液として 0.5 M 硫酸および 1 M と 0.1 M の水酸化カリウム溶液を用いた。Pb_{ad} による電極表面の被覆率 θ_{Pb} は 2 価の鉛の生成に必要な酸化電気量 Q^{ox} に基づいて決めた（$\theta_{Pb}=Q^{ox}/Q^{\circ}_{H}$）。メタノール酸化に対する触媒活性の大きさは、約 0.3 mV/sec の電位走査によって 1 M のメタノールを酸化した時の電流の大きさで決めた。

結果　酸性基礎液中で $Pb_{ad}-Pt$ 極を用いて約 2.2 V/sec の速度で三角波電位走査をすると、約 0.35 ～ 0.95 V vs RHE の範囲に Pb(II)/Pb 系の酸化波と還元波とが認められた。また、0.5 V 以上の電位では、溶液を撹拌すると還元波の面積が減少することから、Pb_{ad} は溶出するものと考えられる。一方、この電極を用いて酸性溶液中でメタノールを定常的に酸化すると、約 0.5 V 以下の電位では Pb_{ad} による活性　大が認められたが、それ以上の電位では認められなかった。これらの結果から、Pb_{ad} 自身は活性増大の効果を持つが、酸性溶液中の高電位では Pb_{ad} が溶出するためにその効果が失われるものと推測される。Pb_{ad} が一原子層をこえて析出した電極をアルカリ性基礎液中で酸化した場合には、酸性溶液の場合と同様に Pb_{ad} の溶解が認められた。しかし、それが一原子層以下の場合には、酸化波の形が変わり、約 0.7 V 以下の電位で溶解が認められなかった。この酸化波は約 0.95 V にピーク電位を持ち、$Pb(OH)_2$ の生成に基づくものと考えられる。その波に対応する還元波も認められ、酸化波と還元波のピーク電位の差が小さいことから $Pb(OH)_2/Pb$ 系の可逆性は大きいものと考えられる。この電極を用いて 1 M 水酸化カリウム中でメタノールを定常的に酸化すると、測定したすべての電位範囲（約 0.2 ～ 0.9 V）でメタノールの酸化速度が増大した。その速度は、θ_{Pb} の増加とともに増加し、$\theta_{Pb}\fallingdotseq 0.95$ の時に最大値を示して $\theta_{Pb}=0$ の時の約 10 倍となった。この結果から、白金による ligand 効果を受けた鉛はメタノール酸化に対して大きな触媒活性を持つものと推測される。

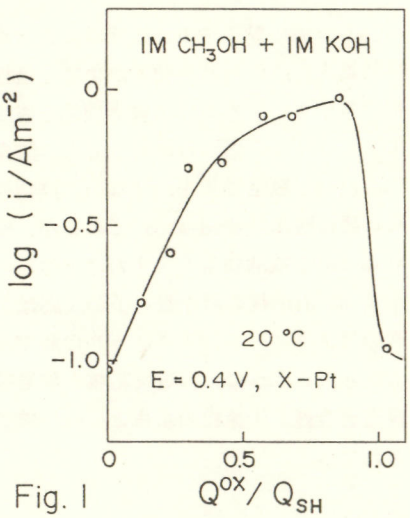


Fig. 1

H. Matsui ,　T. Hisano ,　T. Terazawa

C118

スズad-atomで修飾した白金電極上のメタノール陽極酸化の生成物

徳島大学工学部　○松井 弘、久野武夫、寺沢敏夫

目的　スズ－白金二元触媒電極（以下、Sn－Pt極と呼ぶ）はメタノール酸化用の活性な電極として注目されており、その大きな活性は白金電極の場合に触媒毒の役割を演ずるCO$_{ad}$の酸化をスズが促進するためであると報告されている。しかし、スズが単に触媒毒の量を減少させるだけなのか、それともCO$_{ad}$を経由する反応をメタノール酸化の主反応たらしめているのかどうかはまだ明確でない。本研究では、Sn－Pt極での酸化生成物の分析結果に基づき、この点を明確にし、その反応機構を検討した。

方法　硫酸スズ(II)を含む0.5 M硫酸溶液から白金黒電極（$Q_H^\circ \fallingdotseq 4.2$ coul）上にスズをunder-potential depositionさせることによってSn－Pt極を作った。スズによる電極表面の被覆率は吸着水素の酸化法で求めた$\{\theta_{Sn}=(Q_H^\circ - Q_H^{Sn})/Q_H^\circ\}$。メタノールは0°Cの0.5 M硫酸溶液中で定電位酸化し、酸化によって生じたホルムアルデヒドとギ酸の量はそれぞれ比色法とガスクロマトグラフ法を用いて決めた。

結果　Sn－Pt極の活性が最も大きいと考えられる$\theta_{Sn} \fallingdotseq 0.5$の電極を用いて0.6 V vs RHEで1Mのメタノールを酸化すると、ホルムアルデヒドの生成に対する電流効率（η_{HCHO}）は酸化時間の影響をほとんど受けなかったが、ギ酸生成に対する電流効率（η_{HCOOH}）はその影響を受けた。すなわち、η_{HCOOH}は、酸化初期には零に近く、酸化時間の増加とともに増加し、約20分後には定常値に達する。η_{HCHO}とη_{HCOOH}との定常値に対する電位の影響は、0.4～0.6 Vの電位範囲内ではほとんど認められなかった。0.6 Vの場合のη_{HCHO}とη_{HCOOH}に対するθ_{Sn}の影響は図1に示す。$0.1 < \theta_{Sn} < 0.8$の範囲内ではη_{HCOOH}はθ_{Sn}の影響をほとんど受けなかった。もしCO$_{ad}$を経由する反応がメタノール酸化の主反応であればη_{HCOOH}は白金単独電極の場合より大巾に低下するはずであるから、これに反する図1の結果は、CO$_{ad}$を経由する反応がSn－Pt極の主反応でないことを示すものと考えられる。一方、η_{HCHO}は、$0.05 < \theta_{Sn} < 0.5$の範囲では零に近く、θ_{Sn} > 約0.5ではθ_{Sn}の増加とともに増加する。従って、ギ酸の副生を抑制するという観点からは$\theta_{Sn} < 0.5$の方が望ましい。また、電流効率に対するメタノール濃度の影響に関しては、η_{HCHO}は大きな影響を受けなかったが、η_{HCOOH}はSn－Pt極の方が白金単独極よりも大きな影響を受けた。以上の結果から、Sn－Pt極は、メタノールの定常酸化中に生ずる触媒毒CO$_{ad}$とホルムアルデヒドとの酸化に対しては白金単独電極の場合より有効であるが、ギ酸の酸化を促進する効果はないものと考えられる。

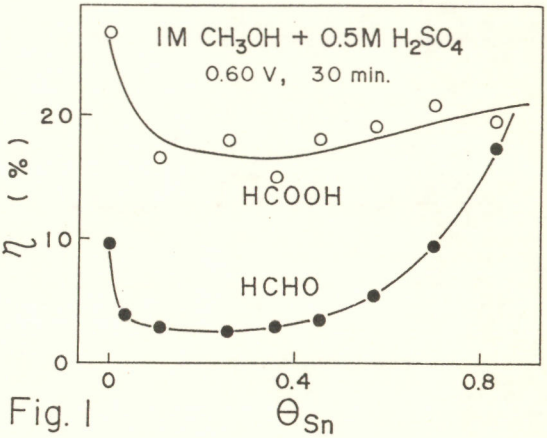


Fig. 1

H. Matsui, T. Hisano, T. Terazawa

C 119

有限要素法による二次元電解槽モデルの電流分布解析

ペルメレック電極株式会社＊，東京工業大学大学院総合理工学研究科
錦　善則＊、　青木　幸一、　徳田　耕一、　松田　博明

（目的）　通常の工業電解においては、発生気泡の除去や溶液の濃度分極の防止、さらに槽電圧の低減及び反応効率の増大を図る為に、メッシュ等の開孔部を設けたいわゆる多孔性電極が、汎用されている。これらの電極は平板電極に比べ複雑な形状を有し、特に開孔部付近では電位、電流分布が形状により複雑に変化する。電極面及び槽内の電流、電位分布は槽電圧反応効率、電極各部の電密ひいては寿命等に少なからず影響を与え、従ってそれらを定量的に把握することは重要である。本報告では比較的単純な２次元の矩形電極を含む電解槽モデルを提出し、幾何学的形状及び配置のうち重要と思われる開孔率等いくつかの因子に着目して、計算機手法の一つである有限要素法により、槽内の一次電位、電流分布を解析算出した結果を述べる。

図１にその２次元電解槽モデルおよび各パラメータを示す。注目する電極 DEFG の開孔率及び見かけの表面積 s は簡単に各パラメータにより、次式で表わされる。

$$o_p = 100\,(p - w)\,/\,P \qquad (1)$$

$$s = 2\,(w + t)\,/\,P \qquad (2)$$

電解槽は、実際に即して、隔膜を有する場合とない場合の２通りのケースを考える。前者の場合には平板の対極 IO 上に溶液相 ABCDEFGH に接して隔膜に相当する抵抗の異なる領域 OAHI をおく。（後者の場合はその特別な場合として抵抗が溶液相の値に等しいとすれば解析法はまったく等しい。）

（方法）　電極表面での電位が外から与えた電極電位によって一定に決まるという条件（一次分布）のもとにラプラス式を有限要素法を用いて数値解析した。溶液相および隔膜相を等しい大きさの正方形要素で分割した。この分割法では節点の座標を必要とせず、さらに自動番号付が容易なため、形状パラメータをたやすく変えることができる。一次の内挿関数を用いた。分割数は 2000 ～ 2500 である。電流は、グリーンの公式から導びかれるフラックスを計算することによって求めた。全電流の逆数からセル抵抗 R を求めた。

（結果）　電極の各面において得られた電流分布を図２に示す。電極の角付近ではエッジ効果のため、電流が大きい。隔膜がある場合には、電流分布は膜のないときに比べて均一になる。パラメータ d_1 , o_p を変えた時に得られたセル抵抗値をもとに、その近似式を次の形で求めた。

$$R_t = (\rho_2 d_2 + \rho_1 d_1)\,/p + 0.167\,(o_p/100)^{2.1}\rho_1 \quad (o_p < 80\,\%,\ d_1/p > 0.13) \qquad (3)$$

ここで ρ_2 と ρ_1 はそれぞれ隔膜および溶液の比抵抗を表わす。(3)式右辺第二項は、セル抵抗が d_1 だけでなく o_p にも依存することを示している。電極各面の電流分担率、平均電流密度も計算した。さらにメッシュ等の開孔部の大きさに関する問題、いわゆる電極ファイン化について、セル抵抗の観点からその効果を定量的に見積った。

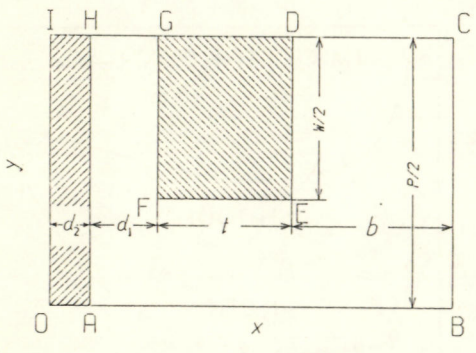


Fig. 1　Two-dimensional cell model. (a) : Unit cell.

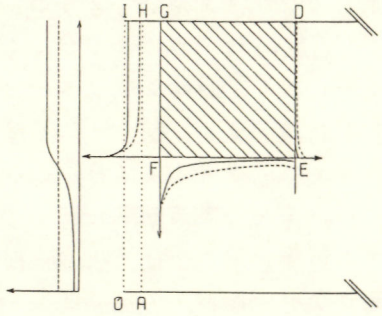


Fig. 2
Current distributions at the working and the counter electrodes in the cell with the following parameters : $d_1/p=0.033$, $w/p=0.5$, $t/p=0.25$, $b/p=0.5$. The coordinates of the current densities are taken to be perpendicular to the electrode surfaces. The solid lines are for the cell without the separator ($d_2=0$) while the dashed lines are for the cell with the separator ($d_2/p=0.033$ and $\rho_2/\rho_1=100$). The pitch was divided into 60 elements in the finite element method.

Y. Nishiki, K. Aoki, K.Tokuda, H. Matsuda

C 120

界面活性ポリピリジン金属錯体を吸着させたSnO_2回転円盤電極における電極反応

東京工業大学大学院総合理工学研究科
平田　功、大福　英治、青木　幸一、徳田　耕一、松田　博明

（目的）　金属錯体 Ru(II/III) $(bpy)_2$(ndbpy)および Os (II/III) $(bpy)_2$(ndbpy)、ただし(bpy)= 2,2'-bipyridine,(ndbpy) =4,4'-dinonadecyl-2,2'-bipyridine は単分子膜状に電極上に吸着し、 mediator として機能することが期待される。そこで回転円盤電極を用いて対流ボルタンメトリーにより、金属錯体と還元剤との接触反応の解析を試みた。

（実験）　電極は直径 5.15 mm の円筒型ガラスロッド低面に SnO_2 を真空蒸着したものを使用し、金属錯体の電極面への吸着は Langmuir-Blodgett法によった。回転円盤電極の回転数 350～1400 r.p.m. の範囲とし、支持電解質は 0.18M の硫酸（PH 1.4）、還元剤としてヒドロキノンを濃度 0.01mM ～0.2mM の範囲で検討した。

（結果）　電流電位曲線の一例を Fig.1 に示す。SnO_2 電極においてヒドロキノンは非可逆な酸化反応を示すが、金属錯体が mediation を行なうとほぼ可逆な反応となり限界電流を示した。また Ru 錯体の場合、ヒドロキノンの SnO_2 電極での直接酸化のためと思われる pre-wave が見られた。測定された限界電流値 i_{lim} と回転数の平方根 $\omega^{1/2}$ のプロットは Levich 式を満足せず、限界電流は単純なヒドロキノンの拡散律速によるものではなく、拡散過程と、金属錯体とヒドロキノンの間の電子交換反応過程の混合律速により生じていると考え、次式に従い解析を行なった。

$$\frac{1}{i_{lim}} = \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}\ \nu^{-1/6}\ c^{b}} \cdot \frac{1}{\omega^{1/2}} + \frac{1}{nFAk\ \Gamma_T c^{b}}$$

Os 錯体の場合について逆数プロットをしたものが Fig.2 である。直線の傾きは濃度の逆数にほぼ比例した。切片より反応過程の速度定数 k を求めると、 Ru 錯体の場合 $k= (1.1\text{-}2.7) \times 10^8 cm^3\ mol^{-1} sec^{-1}$, Os 錯体の場合 $k= (0.6\text{-}5.2) \times 10^8 cm^3\ mol^{-1}\ sec^{-1}$ となり、多少値がばらついている。このことはヒドロキノンの単分子膜の透過や測定中での金属錯体の表面吸着量 Γ_T の変化などについてのより詳細な検討の必要性を示している。

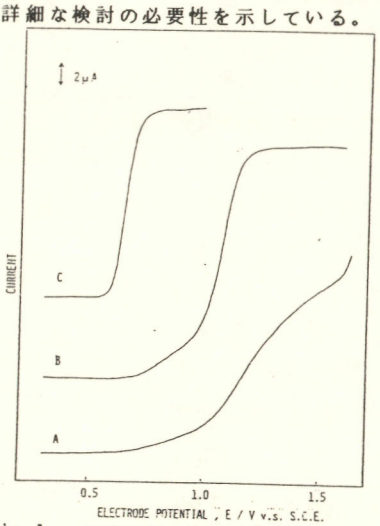


Fig.1　current-potential curve

A.　SnO_2 electrode
B.　Ru complex monolayer adsorbed electrode
C.　Os complex monolayer adsorbed electrode

Hydroquinone　0.1 mM　,　800 rpm

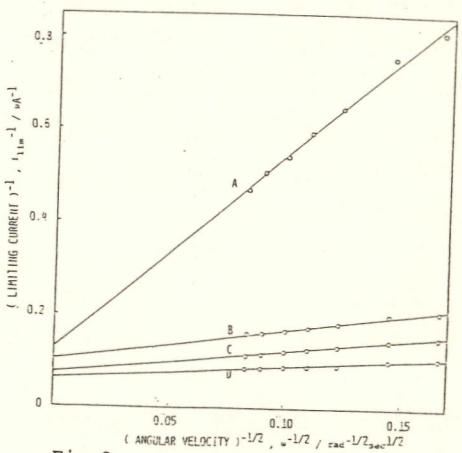


Fig.2　reciprocal plot

Os complex monolayer adsorbed electrode

Hydroquinone　A.　0.01 mM
B.　0.05 mM
C.　0.1 mM
D.　0.2 mM

I. Hirata, H. Daifuku, K. Aoki, H. Matsuda

C 121

電極上のナフィオン被覆膜に固定されたメチルビオローゲンの電極反応

東京農工大学・工学部

°山本久生・大坂武男・小山昇

1. 高分子被覆電極で起こる電子移動反応プロセスのうち，(i)：電極側から見て膜の第一層目付近に存在するレドックス活性種と電極との間の電子移動過程は，通常の Bulter－Volmer 式に従い，(ii)：膜中での電子移動過程は Fick の拡散則で取扱える，ということを我々は実証してきた。[(1)～(4)] 本研究では，ナフィオン膜を被覆した電極にメチルビオローゲンモノマー(MV^{2+})を静電的結合により挿入固定し，ノーマルパルスボルタモメトリーにより $MV^{2+} + e^- \longrightarrow MV^{+\cdot}$ の電極反応における膜中での見かけの拡散係数[D_{app}]，及び電極/膜界面における電子移動反応の速度論的パラメータ［電極反応速度定数：k°，移動係数：α］を決定した。

2. 炭素電極表面(0.17 cm^2)にナフィオンの DMSO/EtOH 溶液の既知量を塗布し，乾燥させて被覆膜を作製した。この電極をメチルビオローゲン水溶液に浸し MV^{2+} を挿入固定した。なお，電気化学的測定法は先に報告したものと同じである。[(1)～(4)]

3. ナフィオン膜中のメチルビオローゲンの被覆量(Γ_{MV})が 3×10^{-9}～4×10^{-8} mol cm^{-2}，及びサンプリングタイム(τ_m)が 2～16 ms においてはノーマルパルスボルタモグラムの限界電流値(i_l) vs. $\tau_m^{-1/2}$ のプロットが原点を通る直線を与えた。このことから，膜中での電子移動過程は Cottrell 式を満足する拡散過程とみなすことができた。i_l vs. $\tau_m^{-1/2}$ のプロットの傾きから得られた D_{app} と，膜中のメチルビオローゲン被覆量との関係は Fig.1 のようになった。すなわち，D_{app} はナフィオンの被覆量(Γ_{NAF})に対する Γ_{MV} の比(Γ_{MV}/Γ_{NAF})とともに変化し，$\Gamma_{MV}/\Gamma_{NAF} > 0.15$ では D_{app} が Γ_{MV}/Γ_{NAF} にあまり依存せずおよそ 8×10^{-10} cm^2s^{-1} であるのに対し，$\Gamma_{MV}/\Gamma_{NAF} < 0.15$ では Γ_{MV}/Γ_{NAF} の減少に伴って D_{app} が 1×10^{-9} cm^2s^{-1} から 5×10^{-9} cm^2s^{-1} へと増加した。これらの値は，ポテンシャル・ステップ・クロノアンペロメトリー，及びポテンシャル・ステップ・クロノクーロメトリーにより得られた値ともよく一致した。ノーマルパルスボルタモグラムの電流－電位曲線の，電位依存性の部分の波形解析から電極/膜界面での電子移動反応の速度論的パラメータを求めた結果，k° は Γ_{MV}/Γ_{NAF} によって多少変化した[Fig.2]。しかし，Γ_{MV}/Γ_{NAF} の減少に伴って k° が増加する度合は D_{app} のそれよりは小さく，k° はおよそ $(1.13\pm0.30)\times10^{-4}$ cms^{-1} となった。また，α は Γ_{MV}/Γ_{NAF} にかかわりなく一定 ($\alpha = 0.56\pm0.03$) となった。なお，溶媒や支持電解質を変えることによる D_{app}，k° 及び α の値についても議論する。

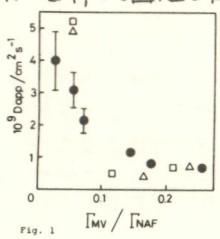


Fig. 1

Plots of D_{app} vs. Γ_{MV} / Γ_{NAF} in 0.2M $NaClO_4$ (pH=3.4)

(●) : Nomal pulse voltammogram
(△) : Potential-step chronoamperometry
(□) : Potential-step chronocoulometry

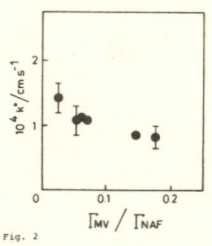


Fig. 2

Plots of the standard rate constant k° vs. Γ_{MV} / Γ_{NAF} in 0.2M $NaClO_4$ (pH=3.4)

(1) N. Oyama, S. Yamaguchi, Y. Nishiki, K. Tokuda, H. Matsuda and F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., 139, 371 (1982)
(2) N. Oyama, K. Sato, S. Yamaguchi and H. Matsuda, Denki Kagaku, 51, 91 (1983)
(3) K. Sato, S. Yamaguchi, H. Matsuda, T. Ohsaka and N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2004 (1983)
(4) N. Oyama, T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato and H. Matsuda, J. Am. Chem. Soc., 105, 6003 (1983)

H. YAMAMOTO , T. OHSAKA , N. OYAMA

C122　● 溶存および膜固定金属錯体の電極反応の相違

東京農工大 工学部
°後河内 透・大坂 武男・小山 昇

1. 高分子被覆膜電極に金属錯体を静電気的にとりこんだ場合（報告ではプロトン付加したポリ（4-ビニルピリジン）.(PVP) 膜被覆膜電極に，$Fe(CN)_6^{4-/3-}$, $Mo(CN)_8^{4-/3-}$, $W(CN)_8^{4-/3-}$をとりこんだ場合）の電極反応および膜中の電子物動過程は，ノーマルパルスボルタモメトリーを用いて解析が可能であり，それらの膜中での見かけの拡散係数Dapp，および電極反応速度定数k°を求めることができることを報告してきた。我々はこれまで，Dappやk°が膜中の酸化還元種の濃度変化に依存して，変化する場合，(ex. $Fe(CN)_6^{4-/3-}$, $Mo(CN)_8^{4-/3-}$) と変化しない場合（ex. $W(CN)_8^{4-/3-}$）が存在することを明らかにした。[1~3] ここでは同様に$Ir Cl_6^{2-/3-}$を膜中にとりこんだ場合についての研究を行った。さらに被覆膜電極で求まるDappやk°の温度依存性を調べ，熱力学的インフォメーションを得た。これらの結果を加え総合的に膜固定金属錯体の電極反応の相違を考察する。

2. 実験方法は前報に準ずる。[1~3] 温度変化は恒温槽を用いて0°C～35°Cの範囲で行った。

3. $Ir Cl_6^{2-/3-}$の結果を含む，各レドックス種の被覆量Γ_Mに対するPVPの被覆量Γ_{PVP}の比，Γ_M/Γ_{PVP}に対するDappおよびk°の両対数プロットをそれぞれ図1，2に示した。膜中での$Ir Cl_6^{2-/3-}$の濃度比Γ_M/Γ_{PVP}が0.003から0.11に増加するに従ってDappは3.0×10^{-7}から7.5×10^{-9} ($cm^2 s^{-1}$)に，またk°は2.0×10^{-3}から3.1×10^{-4} (cm·s) に減少した。この挙動は$Fe(CN)_6^{4-/3-}$と$Mo(CN)_8^{4-/3-}$の場合のそれと似ている。図に示したように，すべてのレドックス種のDappおよびk°の示す傾向（直線で示した）が類似しており，この膜中でのレドックス種の酸化還元反応においては，それらのDappおよびk°の間に相関関係があることがわかってきた。一方これらのレドックス種の均一系および膜中でのDappとk°の温度依存性から拡散係数および電極反応速度定数の活性化エネルギーを得た。均一系で求めた活性化エンタルピー（ΔH^*）と活性化エントロピー（ΔS^*）の値と，膜中でのDapp，k°の活性化エネルギーとの比較から，図1および図2に示された膜中でのDappとk°の濃度依存性が，ΔS^*の寄与として説明できることがわかった。

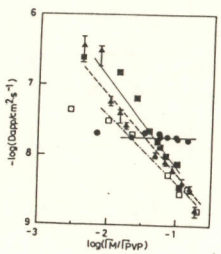


Fig.1

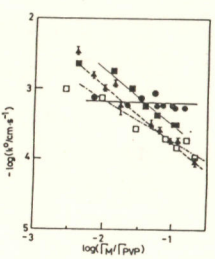


Fig.2

Logarithmic plot of Dapp (Fig.1) and k° (Fig.2) vs. the logarithmic molar ratio of imcorporated metal complex anion (■ $IrCl_6^{2-/3-}$, ▲ $Fe(CN)_6^{4-/3-}$, □ $Mo(CN)_8^{4-/3-}$, ● $W(CN)_8^{4-/3-}$) to protonated pyridine groups of PVP, $\log(\Gamma_M/\Gamma_{PVP})$. Suporting electrolyte: 0.2 M CF_3COONa - CF_3COOH (pH 1.5)

参考文献）1) N.Oyama et al, J.Am.Chem.Soc., 105, 6003(1983). 2) K.Sato et al, Bull.Chem.Soc.Jpn., 56, 2004(1983).
3) 第29回ポーラログラフィー討論会（1983年 10月 長岡技術科大学）.

T.Ushirogouchi, T.Ohsaka, N.Oyama

C 123　電極上に固定されたビオローゲン誘導体ポリマーの電極反応

○中村美智子，中村節子，大坂武男，小山昇
（日本女子大，東京農工大・工）

（目的）最近，我々は電気化学的に不活性な高分子膜を電極に被覆し，これに静電結合力あるいは配位結合により レドックス活性種を挿入固定した高分子被覆電極において，電極/膜界面での不均一電子移動反応は通常の Butler-Volmer 式に従い，また膜中での均一電子移動反応は拡散過程として取り扱えることを明らかにし，さらに関連する速度論的パラメータ(標準速度定数(k°)，移動係数(α)および膜中での電子移動反応に対する見かけの拡散係数(D_{app}))を決定した。[1,2] 本報告では，高分子自身がレドックス活性であるポリ(メチルビオローゲン)ポリマー(PMV)被覆電極での不均一および均一電子移動反応を ノーマルパルスボルタンメトリー (NPV) により調べた結果について述べる。

（方法）PMV被覆炭素電極(0.17 cm^2)の作製および NPV の実験方法は前報[1,2]と同じである。測定は 0.2M $NaClO_4$ (pH3) の溶液中で行った。

（結果）電極に被覆されたPMVは完全に"ぬれ"の状態になっておらず，電気化学的に活性な量($\Gamma^{obs}_{MV^{2+}}$ /mol cm^{-2}) は約30%程度であった。MV^{2+}/MV^{+} はPMVのビオローゲン単位を示す。) のカチオンラジカル (MV^{+}) への一電子還元反応に対するノーマルパルスボルタモグラムのサンプリングタイム(τ)依存性を Fig.1 に示してある。溶存化学種あるいは電気化学的に不活性な高分子膜被覆電極に固定されたレドックス化学種に対して得られたと同様のS字型の電流-電位曲線が得られた。[1,2] 限界電流値 (i_L) vs. $\tau^{-1/2}$ のプロットは原点を通る直線を与え，膜中での電子移動反応は Cottrell 式を満足する拡散過程とみなすことができた。このプロットの勾配から得られた膜中の電子移動に対する見かけの拡散係数 (D_{app}) は $\Gamma^{obs}_{MV^{2+}}$ に無関係でほぼ一定 ($(1.0-2.2)\times10^{-10}$ cm^2s^{-1}) であった (Fig.2)。また，ノーマルパルスボルタモグラムの電位依存性の部分の波形解析[1,2]より，電極と膜中 MV^{2+} との不均一電子移動反応の速度論的パラメータを求めた。k° および α は $\Gamma^{obs}_{MV^{2+}}$ に無関係でそれぞれ $(5.2\pm0.8)\times10^{-5}$ cms^{-1} および 0.48 ± 0.02 であった。さらに，Nafion膜に固定されたメチルビオローゲンモノマーの場合の結果との比較についても述べる。

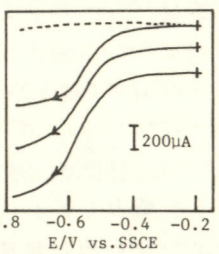


Fig.1 Normal pulse voltammograms for the reduction of PMV to monocation radical in 0.2M $NaClO_4$ solution(pH3). Sampling time:(1)10,(2)6,(3)4ms. $\Gamma^{obs}_{MV^{2+}}$ 1.3X10^{-8}mol/cm^2.

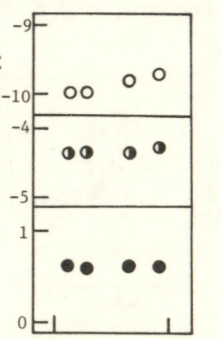


Fig.2 Dependence of D_{app}, k° and α on $\Gamma^{obs}_{MV^{2+}}$

1) K.Sato, S.Yamaguchi, H.Matsuda, T.Ohsaka and N.Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2004 (1983). 2) N.Oyama, T.Ohsaka, M.Kaneko, K.Sato and H.Matsuda, J. Am. Chem. Soc., 105, 6003 (1983).

M.Nakamura, S.Nakamura, T.Ohsaka, N.Oyama

C 124

電極上に固定されたビオローゲン誘導体ポリマーの電極反応に対する支持塩の影響

東工大総合理工　°佐藤馨一　松田博明
東農工大工　大坂武男　小山昇

（目的）　電気化学的に不活性な高分子膜を電極に被覆し、これに静電結合力あるいは配位結合によりレドックス活性種を挿入固定した高分子被覆電極における膜中および電極/膜界面での電子移動反応の速度論的検討を行なってきた[1-3]。本研究では高分子自身がレドックス活性であるメチルビオローゲンを含むポリスチレン共重合体（PMV）を被覆した電極の膜中における電子移動反応に対する見かけの拡散係数（D_{app}）および電極/膜界面での電子移動反応の速度論的パラメータ（標準電極反応速度定数（k^0）と移動係数（α））に対する支持塩の影響をノーマルパルスボルタンメトリーを用いて検討した。さらにPMVにナフィオン125あるいは高重合度のポリスチレンスルフォネイト（PSS）（M.W.= 6×10^6）をブレンドした場合においても同様の支持塩効果を調べた。

（実験方法）　電極の作製方法および測定方法は前報の通りである[1-3]。

（結果）　測定したノーマルパルスボルタモグラムの波形解析は前報[1-3]に従って行なった。図1に $-\log D_{app}$ vs. $\Gamma_{NAF}/\Gamma_{PMV}$（$\Gamma_{NAF}$は電極表面に被覆したナフィオンの$SO_3^-$基の表面濃度（mol cm^{-2}）。$\Gamma_{PMV}$は電極表面に被覆したPMVの表面濃度。）のプロットを示す。ナフィオンをブレンドしないとき（$\Gamma_{NAF}/\Gamma_{PMV}=0$）には支持塩の影響は小さい。ブレンドするナフィオンの量（$\Gamma_{NAF}/\Gamma_{PMV}$の値）を増加させるといずれの支持塩の場合にも$D_{app}$の値は、減少量は異なるが減少する。パラトルエンスルフォン酸イオンやテトラフェニルホスフォニウムイオンのような疎水性のイオンの場合には、より親水性であるNa^+やCs^+イオンの場合に比較してD_{app}の値の減少は著しい。このことは、ナフィオンが親水性な相と疎水性な相をもつ2相構造をしており[4]ナフィオン中を拡散するイオンは親水性-疎水性の度合にたじて2相に分配し、拡散する。ナフィオン中でのイオンの拡散の速さは、疎水性な相を拡散するより親水性な相を拡散する方が速いので、一般に、ナフィオン中を拡散するイオンが疎水性であればあるほど拡散は遅い。そのためブレンドするナフィオンの量を増加させると、疎水性の相が増加するので疎水性の強いイオンほどD_{app}の値の減少は著しいと考えられる。またNa^+はCs^+より親水性なのでD_{app}の値の減少は緩慢である。k^0およびαもまた$\Gamma_{NAF}/\Gamma_{PMV}$に対して依存性があることが判った。PSSをブレンドした場合にもD_{app}, k^0およびαは$\Gamma_{PSS}/\Gamma_{PMV}$に対して依存性があることが判った。

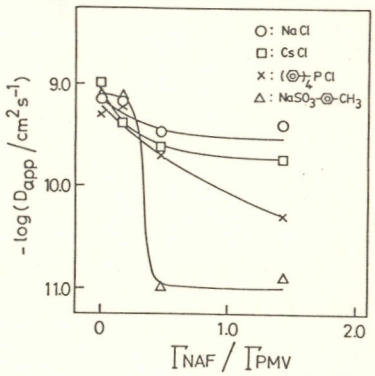


Fig.1 Logarithmic plots of Dapp vs. $\Gamma_{NAF}/\Gamma_{PMV}$. Concentration of supporting electrolyte : 0.2M. $\Gamma_{PMV} = 6.2\times10^{-8}$ mol cm^{-2} (Constant).

1) M. Oyama, S. Yamaguchi, Y. Nishiki, K. Tokuda, H. Matsuda and F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., 139, 371 (1982).
2) K. Sato, S. Yamaguchi, H. Matsuda, T. Ohsaka and N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2004 (1983).
3) N. Oyama, T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato and H. Matsuda, J. Am. Chem. Soc., 105, 6003 (1983).
4) D. A. Buttry and F. C. Anson, J. Am.Chem. Soc., 105, 685 (1983).

K. SATO, H. MATSUDA, T. OHSAKA, N. OYAMA

エレクトロオーガニックケミストリー

（セッションチェアマン　野　中　　勉）

依頼講演CS-1

C203～C219

C　会　場

CS-1

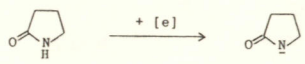
EGBおよびその関連活性種を用いる有機合成

京都大学工学部・庄野達哉

基質分子を電極還元すると一般にはアニオン種が生成する。この活性種は通常求核剤として挙動するが特定の場合に塩基としての性質が優先する場合がある。この時この塩基をEGB（Electrogenerated Base）、基質分子をProbaseと呼ぶ。EGBそれ自身の性質およびそれが誘発する反応は多彩でありいくつかの形に分類することができる。本講演ではEGBそれ自身の構造的、あるいは物理化学的な面からの検討についての詳細は省略するが、一般的には通常一般に塩基として知られているものに比してかなり異なった面を有していると思われる。次にこのEGBが誘発する反応を分類し、以下に示す如き3種類について述べる。

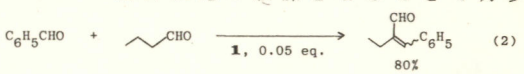
1．EGBを触媒とする反応　　EGBとしては既に数種発表されているが、我々はピロリドンを電極還元するとピロリドンのN－アニオン種が生成し、このものが塩基として興味深い性質を有することを見出した。

1.1. 1の生成及び塩基であることの確認

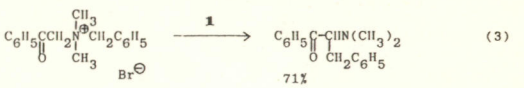


(1)

まず**1**が生成している事実はこれをアルキル化剤で処理しN－アルキルピロリドンが好収率で生成することで確認した。次に**1**が塩基として挙動しうることは式(2)に例示する如くアルドール縮合反応の触媒となることで明らかである。またその塩基としての強度を推定するためにStevens転位の触媒に用いた結果、この転位反応を誘発するに足る塩基強度を有していることが明らかとなった。（式3）



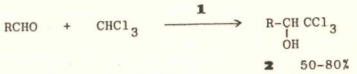
(2)



(3)

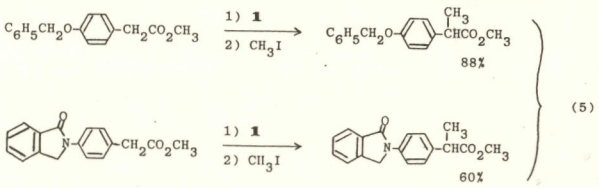
1.2. 1を触媒とするクロロホルムとアルデヒドの縮合反応　　クロロホルムとアルデヒドを塩基を用いて縮合させる反応(式4)は一般に脂肪族アルデヒドについては副反応の併発のために好結果を与えない。これに対し**1**を触媒として用いることによりこの反応が順調に進行することが明らかとなった。

1.3. アリール酢酸エステルのアルキル化



(4)

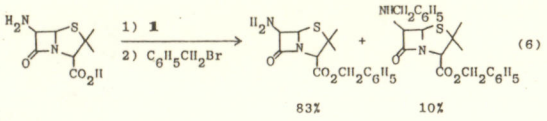
アリール酢酸エステルの活性なメチレン位でのアルキル化は生理活性化合物の合成の手段として重要であるが塩基を触媒とする直接アルキル化は必ずしも好結果を与えない。これに対してEGB **1**は非常に効果的な触媒であることが明らかとなった。（式5）



(5)

T.SHONO

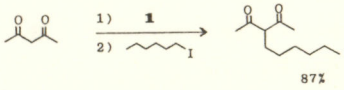
1.4.エステル化　　カルボン酸のエステル化は一般には非常に温和な反応とは言い難いが、屢々不安定なカルボン酸をエステル化する事が必要となる。塩基**1**はこのエステル化反応に非常に有効である。即ち**1**でカルボン酸を中和し、その反応系にアルキル化剤を加えると非常に高収率で対応するエステルが得られる。(式6)　この方法はエステル化の方法として最も温和な方法であろう。



(6)

1.5.1、3－ジケトンのアルキル化

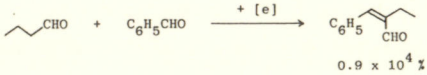
1、3－ジケトン類を塩基触媒でアルキル化すると一部の例外的な場合を除いて活性メチレン位でのアルキル化よりもO－アルキル化によるエノラートの生成が中心となることが多い。これに対して**1**を塩基とするとC－アルキル化の相対的量が著しく増加し、また全体としての収率も向上する。(式7)



(7)

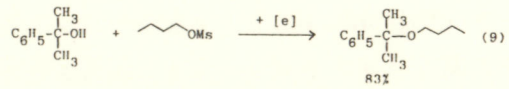
2．電極還元により誘起される反応（Electroinduced Reaction, EI）　　上述した反応はいずれもPBを系内に加えた反応であるが特にPBを用いない場合でもあたかもEGBが発生したかの如き反応がおこる場合がある。このような反応をelectroinduced reaction と呼ぶ。

2.1.アルドール縮合　　アルデヒドのDMF溶液に触媒量の電流を流すのみで高収率でアルドール縮合がおこる。電流効率は約10^4%にも達する。(式8)



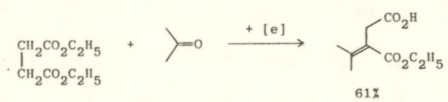
(8)

2.2.エーテル生成反応　　アルコールとアルキル化剤から塩基を触媒として用いたエーテルの生成反応はアルコールの種類によっては全く不可能となる。しかしEIの条件下ではエーテル化に比較的好結果が得られる。(式9)



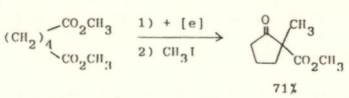
(9)

2.3.Stobbe 縮合　　Stobbe 縮合は一般には強塩基を必要とするがEIの条件下で特に塩基を用いなくてもこの縮合反応が順調に進行する。(式10)



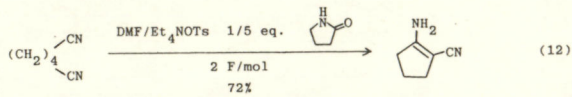
(10)

2.4.Dieckmann 縮合　　Dieckmann 縮合は通常当量以上の強塩基を必要とするがEIの条件下でこの縮合反応が塩基の存在なしに比較的好収率に得られる。(式11)



(11)

3．PBをMediatorとして用いる反応　　ピロリドンN－アニオンは塩基として作用したのちピロリドンに戻るのでこれは一種のmediatorである。事実Dieckmann 反応、あるいはThorpe反応はピロリドンの存在下に行うと、EIの条件下より良好な収率で進行する。

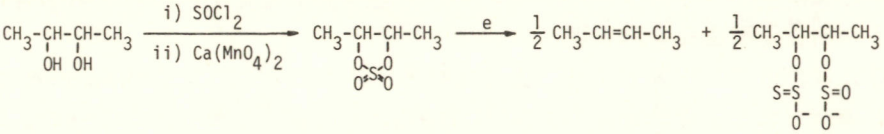


(12)

C 203　　ジアルキル硫酸類の陰極反応

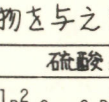
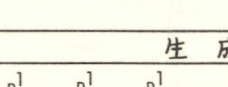
°木原秀太・渕上寿雄・野中 勉・Manuel M. Baizer
東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻
University of California, Santa Barbara

1．グルコースの醗酵により容易に製造される2,3-ブタンジオールを有用な化学品あるいは燃料電素に変換する電気化学プロセスを開発しようとする一連の研究において，下式のような極めて特異な陰極反応を見い出し既に報告した．本報では，この種の環状硫酸エステルはもとより，単純な非環状ジアルキルエステル自体の陰極反応すら報告がないことに着目し，環状，非環状の別を問わずジアルキル硫酸類の陰極反応の全体像と反応機構の詳細面を明らかにすることを目的とした．（既報 Electrochim. Acta, 28, 661(1983)参照）



2．1,2-，1,3-および1,4-ジオールの環状硫酸エステル並びにジアルキル硫酸をDMFあるいはアセトニトリル中，水銀，鉛あるいは白金陰極により電解して，反応電子数を測定し生成物を精査した．

3．反応結果の概要を以下に示す．未検討あるいは不明確な部分もあるが，反応は非環状/環状エステルの別により，また環状エステルの環員数により強く影響され，複雑な様相を呈した．全てのエステルに共通する事象は反応電子数が1であったことであり，またアルキルラジカルの発生を示唆する生成物が得られたことより，1電子移動によるアニオンラジカルの生成とこれに続くアルキルラジカルと$-SO_3^-$アニオンへの解裂により反応が開始され，さらに後続する反応は出発エステルの種類および構造に依存し，各々が特有の生成物を与えるものと考えられる．

硫酸エステル	生成物
 $R_1=R^2=H_2$ $R_1=H;\ R^2=CH_3$ $R_1=R^2=CH_3$ $R^1=H;\ R^2R2=-C_4H_8-$	
	Unidentified compounds
	$n\text{-}C_4H_{10}$ +  + $PbSO_4$(Pb-cathode)
 $R=CH_3$ $R=C_2H_5$	$R=CH_3$: $CH_4 + CH_3OCH_3 + (CH_3)_2Hg$(at Hg-cathode) $R=C_2H_5$: $C_2H_6 + C_2H_5OC_2H_5 + CH_2=CH_2 + n\text{-}C_4H_{10} + (C_2H_5)_2Hg$

S. kihara, T. fuchigami, T. nonaka, and M. baizer

C 204

β－ヒドロキシスルホキシドの電解還元

大阪市立大学　工学部　°武藤明徳　椚　章

1．近年有機硫黄化合物を利用した有機合成が発展してきた。脱硫反応はその中の1つのプロセスとして重要である。我々はβ－ケトスルホキシドやスルフィドは電解還元的に脱硫し、ケトンを与えることを示した[1]。β－ヒドロキシスルホキシドも同様に脱硫し、カルビノールを与えるかあるいはβ－ヒドロキシスルフィドやスルホンのように1，2脱離が起こり、オレフィンを与えるであろうと予想される。いずれにしても効率よく反応が進行するなら合成化学的に大いに興味がある。今回はβ－ヒドロキシスルホキシドとして1－フェニル－2－（p－トリルスルフィニル）エタノール（1）を合成し、それの直接電解還元反応および間接電解還元反応を調べた。

2．3．溶媒には無水アセトニトリル、支持電解質にはBu_4NClO_4およびBu_4NBF_4を、作用極に水銀および白金を、参照極に$Ag/0.1M\ AgNO_3-CH_3CN$をそれぞれ用いた。定電位マクロ電解には作用極と対極をガラスフィルターで仕切ったセルを用いた。プロトンドナー無の場合は1は$E_{1/2}=-2.83V$の1電子1段波を示し、限界電流はフェノール添加量と共に増大し、約2倍量の添加で約3倍まで増大し、それ以上では限界電流の増大は観測されなかった。β－ヒドロキシ硫黄化合物の電気化学的還元の容易さは表に示す様にスルフィド＜スルホキシド＜スルホンの順であり、また類似のβ－ケト硫黄化合物に比べると難還元性であることがわかる。水銀プール電極上での1の直接電解ではプロトンドナー無の場合は2F/mol、フェノール共存下で4F/molの通電したが、予想したメチルフェニルカルビノールやスチレンおよびその還元生成物は検出できなかった。メディエイターとしてピレンを用いた場合は1の滴下水銀電極によるポーラログラフィーや白金電極を用いたサイクリックボルタムメトリーにより十分な速度で接触反応が起こっていることが示された。ピレンを用いた1の間接電解を水銀と白金極で実施したが、2F/molの通電量で、少量のカルビノールが得られたがスチレンやその還元生成物は検出できなかった。β－ヒドロキシスルホキシド（$R^1-SO-CH_2-CH(OH)-R^2$）の半波電位はR^2の種類によって大いに影響されるので、より易還元性のβ－ヒドロキシスルホキシド化合物の合成とその電極反応を検討中である。

Table. Half-wave potential of 1st wave of sulfur compounds at DME in CH_3CN-0.1 M Bu_4NClO_4.

	$E_{1/2}$(vs Ag/Ag^+)
1 p-Tol-SO-CH_2-CH(OH)-Ph	-2.83
2 p-Tol-S-CH_2-CH(OH)-Ph	no wave
3 p-Tol-SO_2-CH_2-CH(OH)-Ph	-2.59
4 p-Tol-SO-CH_2-CO-Ph	-1.81
5 p-Tol-S-CH_2-CO-Ph	-2.03
6 p-Tol-SO_2-CH_2-CO-Ph	-1.87

文　献

1) a) 椚，武藤，国枝，電化，51,137(1983). b) A.Kunugi et al.,Electrochim. Acta 28,715(1983).
c) 椚武藤，電化，1983年春季大会要旨集p112.
2)a) T.Shono et al.,Chem.lett.,1978,69. b) T.Shono et al.,Tetrahedron lett.,1978,2807.

A. Mutou　A.Kunugi

C 205

ベンゼン・トリカルボニル・クロム類の電気化学

池庄司民夫（東北工業技術試験所）

Vernon D. Parker（ノルウェー工科大学）

種々の置換ベンゼンMの錯体$MCr(CO)_3$の電極酸化反応では、カチオンラジカルは可逆的に生成しECE$_h$機構で分解する。[1-4] ジカチオンの生成や、電極還元ではアニオンラジカルの生成が見られる。これらの電極電位、分解反応について総括する。

方法……Bu_4NBF_4 0.1 Mを含むアセトニトリル中、Ag/Ag^+参照電極。錯体濃度1~2 mM。E_{rev}、E_{peak}、反応速度などの測定は微分サイクリック・ボルタメトリーによる。詳細は文献参照。[2]

結果・考察……可逆酸化電位は親分子の酸化電位に対してメチル置換体で0.20、その他の置換体で0.25の傾きを持つ直線関係にある。置換基の立体配置にやや影響される。活性化エネルギー（E_a）は同じ立体配置ではほぼ同じ値を持ち、反応速度はσm 電子供与性と良い直線関係にある。[3]（図1参照）しかし立体配置の影響が大きく、置換基の間隔があくとE_aは小さくなる。[4]（図2参照）これらは、Mの置換基効果のM－$Cr(CO)_3$結合を通してのCrへのあるいはその結合への電子効果の程度として理解できる。電荷はCr上と考えられる。

ジカチオンはカチオンラジカルと同じくM－$Cr(CO)_3$結合が切断するが、生成物はMでなくMの酸化生成物である。その機構は次のように推定される。[5] ジカチオン生成電位はMの酸化電位より低い（メチル基）という特徴があり、応用が考えられる。

$$MCr(CO)_3 \underset{}{\overset{-e^-\ (I)}{\rightleftharpoons}} MCr(CO)_3^+ \xrightarrow{-e^-\ (III)} MCr(CO)_3^{2+} \longrightarrow M^+ + Cr(CO)_3^+$$

$$M^+ \longrightarrow product_1 \xrightarrow{-e^-\ (IV_2)} product_1^+ \longrightarrow product_2 \xrightarrow{-e^-\ (IV_3)} product_2^+$$

還元反応の結果を表1に示す。1,4-$(COCH_3)(CH_3)\phi$では錯体化することにより0.41 V可逆還元電位が正にシフトし、2次の化学反応で分解する。電子はMに入りり、分解反応はM$^-$の場合と同じ機構と考えられる。他の置換ベンゼンでも同じように$Cr(CO)_3$の電子吸引効果で、普通には電位が負に大きくすぎて還元波が観測できないMでも、電位が正にシフトして表1のように観測できたと考えられる。アニオンラジカルの詳細については現在検討中である。

酸化反応におけるカチオンラジカルにおいては、その熱力学安定性（E_{rev}）と速度論的安定性（k_f）はほぼ比例関係にあるが、そこからのずれは置換基の立体効果として理解できた。

表1

	$Cr(CO)_3$ complexes parent molecules			
	$-E_{peak}$	$v_{1/2}$	$-E_{rev}$	$v_{1/2}$
$(CH_3)_6\phi$	3022 mV			
1,4-$(CH_3)_2\phi$	2840			
1,4-$(CH_3)(NH_2)\phi$	2821			
ϕ	2767			
1,4-$(OCH_3)_2\phi$	2682			
1,4-$(COCH_3)(CH_3)\phi$	2452 (E_{rev})	580 V/s	2040 mV (E_{rev})	0.1 V/s

図1

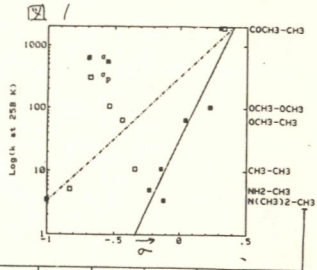
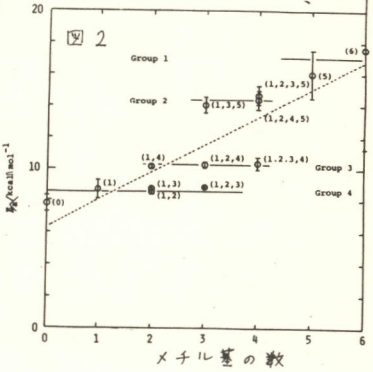


図2



1) 池庄司民夫, V.D. Parker；電気化学 第50回大会要旨集, 117 (1983)
2) 3) T. Ikeshoji and V. D. Parker, Acta Chem. Scand.（印刷中）
4) T. Ikeshoji and V.D. Parker, Bull. Chem. Soc. Jpn.（投稿中）
5) T. Ikeshoji and V.D. Parker, Chem. Lett.（投稿中）

T. Ikeshoji and V. D. Parker

C 206

フェントン試薬による低級脂肪酸の分解 II

芝浦工業大学工学部，*奈良工業高等専門学校

°山田隆行，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎，*泉生一郎

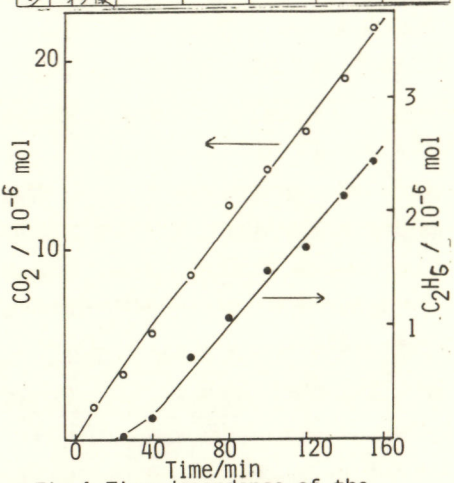
1〔目的〕Pt/TiO_2 粉末触媒による低級脂肪酸の光分解(Photo-Kolbe 反応)では，脂肪酸の decarboxylation が主反応であり，TiO_2 表面に生成する OH ラジカルが重要な役割を果たすとされている。そこで OH ラジカル源としてフェントン試薬($Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$)を用いて酢酸と反応させた結果，Photo-Kolbe 反応と同様メタンと二酸化炭素が気体主生成物として得られた[1]。今回は主としてプロピオン酸について分解機構を考察することを目的とした。

2〔方法〕300 ml 三角フラスコに脂肪酸及び硫酸第1鉄を含む硫酸酸性溶液を約250 ml取り，90分間 He を通じて液中の溶存酸素と気相の空気を置換させた。次に31%-過酸化水素水を逐次的(0.012 ml/分)または瞬時(1.8 ml)の2通りの方法で混合し実験を開始した。生成気体は気体捕集ビンに集めガスクロマトグラフにより分析した。また Pt/TiO_2 粉末触媒 0.5g，2.5 mol dm^{-3} 脂肪酸 100 ml をセルに入れ，He 置換により溶存酸素を除去後水銀ランプで光照射した。生成気体はガスクロマトグラフにより分析を行った。

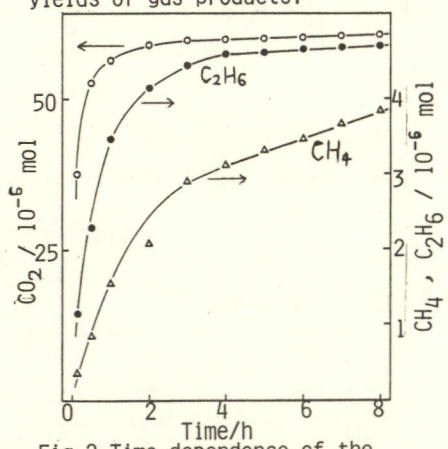
3〔結果〕表-1に光触媒による場合とフェントン試薬による場合の酢酸，プロピオン酸からの生成気体を示す。フェントン試薬によるプロピオン酸からの気体主生成物はエタン，二酸化炭素であった。この結果からフェントン試薬による反応と Photo-Kolbe 反応との間に類似性が認められる。図-1は プロピオン酸 0.75 mol dm^{-3}，硫酸第1鉄 50 mmol dm^{-3}，硫酸 30 mmol dm^{-3} の混合溶液に 31% 過酸化水素水を 0.012(ml/分)の速度で滴下した場合の主気体生成物の収量を示した。主生成物である二酸化炭素とエタンが過酸化水素水滴下量に比例して増加していることから，これ等の生成物は ·OH 生成に律速されていると考えられる。過酸化水素水 1.8 ml を瞬時に混合させた場合の結果を図-2に示した。主生成物は逐次的に混合した場合と同様，二酸化炭素とエタンであるが，その他にメタンが生成した。

表-1

		CH_4	C_2H_6	C_2H_4	CO	CO_2
光触媒	酢酸	○	○	—	—	○
	プロピオン酸	—	○	—	—	○
フェントン	酢酸	○	○	—	○	○
	プロピオン酸	○	○	○	○	○



Fig,1 Time dependence of the yields of gas products.



Fig,2 Time dependence of the yields of gas products.

1) 山田 ら，'83 電化年50回大会要旨集 P274 (1983)

T.YAMADA K.HIRANO Y.ASAMI R.TAKAGI I.IZUMI

C 207

ヘテロポリ酸のエレクトロキャタリシス

(東北工業大学) 目黒真作，高木修

(東北大学工学部) 内田勇，板谷謹悟，緋田泰宏，外島忍

1．ヘテロポリ酸(HPA)やその塩は，酸塩基触媒としてまた酸化還元触媒として均一系および不均一系の反応に使用される。12-モリブドリン酸 $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ を酸化触媒として利用する場合，その触媒活性はVの混合配位によってさらに強くなることが知られている。[1),2)] Matveev らは均一液相系でのオレフィン系炭化水素の酸化反応に用いられる Pd^{2+}－$CuCl_2$ 系触媒の $CuCl_2$ と HPA ($H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$) で置き換え得ることを示し，Vによる混合配位が有効であることを示した。[3)] 演者らはこの反応との関連で，ヘテロポリ酸溶液中でのエチレンの電気化学的酸化反応を試みたのでその結果を発表する。

2．10^{-4} M 12-モリブドリン酸 又は 12-モリブド-1-バナドリン酸 $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ の 1 N硫酸溶液中にエチレンガスを飽和させ，Pt，Pd，SnO_2 又は GC(グラシーカーボン)電極上での分極特性を調べた。実験は全て常温，常圧下で行なった。

3．Pt，Pd電極上でのエチレンの酸化による電流は，溶液へのヘテロポリ酸の添加に無関係であった。GC電極上では酸化電流が観測できなかった。SnO_2 電極上では $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の存在下で，0～0.3V vs. Ag/AgCl,Cl^- の電位領域でアノード電流の増加がみられた。さらにこれに $[PMo_{11}VO_{40}]^{4-}$ を添加すると，0～0.55V の電位領域で酸化電流の増加がみられた。図1.に SnO_2 電極の場合の分極挙動を示した。

Pt電極の場合，その表面に化学吸着している酸素のエチレンによる還元で，CO_2 が生成するという従来からの説によるものと思われる。一方 SnO_2 電極上では，エチレンの通気によってヘテロポリブルー(HPB)の生成が認められることより，先ず沖合でHPAがエチレンによって還元され，生成したHPBが電極上で再酸化されるものと見られる。そしてモリブドバナドリン酸のより強い酸化力はエチレンの酸化反応をより促進するということがわかる。エチレンの酸化に対するヘテロポリ酸の触媒的反応で Matveev らの場合と同様アセトアルデヒドが生成するとすれば，そのスキームは図2.のようであると思われる。

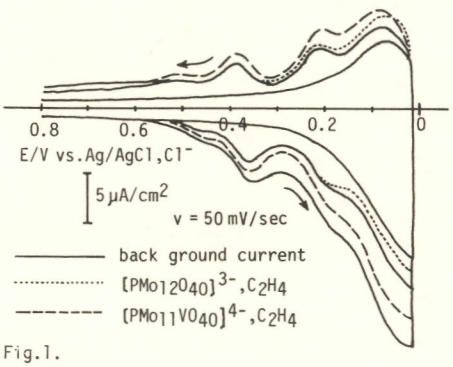


Fig.1.
Current-potential diagram obtained with SnO_2 in 1N H_2SO_4 and 10^{-4}M HPA's,bubbled with C_2H_4.

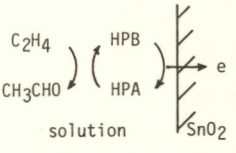


Fig.2.
Proposed reaction scheme for C_2H_4 oxidation.

文献

(1) G.A. Tsigdinos, Molybdenum Chemicals Bulletin, 12a, Nov.(1969)

(2) 小野嘉夫，現代化学，No.124，p.10(1981)

(3) K.I. Matveev et al., Kinet.Katal., 18,380(1977)

S. Meguro, O.Takagi, I.Uchida, K.Itaya, Y.Akeda, S.Tosima

C 208

スーパーオキサイドイオンが関与したジベンゾフランの電解還元反応

°広川友明，大坂武男，秋山雅安，小山昇．
（東農工大・工）

目的　スーパーオキサイド（O_2^-）イオンには強い反応性があり，その活性を利用してポリ（ビニルクロライド）のようなポリマーを分解することができる[1]。他方，アセトニトリル溶液中で酸素の電解還元反応によって生成したO_2^-イオンは，ジベンゾフランと反応して長期間安定なラジカル活性種を生成する。本研究では，このようなO_2^-イオンの反応性に注目して，このラジカル種の電気化学的性質と構造について検討した。

方法　0.2 Mジベンゾフランおよび0.5 M過塩素酸-n-ブチルアンモニウムをアセトニトリルに溶解して電解溶液を調製した。電極には炭素電極を使用し，空気飽和下⊖2.0 V（対飽和カロメル電極）の電位で定電位電解を行なった。電解後，クロマトグラフ法によってこの溶液から生成物を分離し，サイクリックボルタンメトリーによって生成物の電気化学的性質を調べた。また，赤外吸収分光法などによって生成物の構造決定を行なった。

結果　ジベンゾフランを含むアセトニトリル溶液を空気飽和下⊖2.0 Vの電位で定電位電解すると溶液中に青色の生成物が得られた。この混合溶液を真空乾燥して得られた青色結晶は長期間安定なラジカル活性種を含むことがESRスペクトルの測定結果から明らかになった。このラジカル活性種の生成反応をサイクリックボルタンメトリーによって調べた結果を図1-Aに，また，この結晶からクロマトグラフ法で分離した青色結晶（化学種P）のアセトニトリル溶液中でのレドックス反応に対するサイクリックボルタモグラムを図1-Bに示した。窒素飽和下ではジベンゾフランは⊖2.0 Vまでの電位範囲ではカーボン電極上で直接電解還元されず（図1-Aの一点鎖線），また，酸素共存下では酸素の還元反応によるピーク（⊖0.86 V，図1-Aの破線）以外に⊖1.28 Vおよび⊖1.68 Vにレドックス反応が観測された（図1-Aの実線）。これらのピークは化学種Pの可逆なレドックス反応（図1-B）に対応している。従って，化学種Pは酸素が電極表面で還元されて生成した酸素のアニオンラジカルがジベンゾフランと反応して得られた生成物であると考えられる。化学種Pの構造を分析した結果，ジベンゾフランは反応によって開裂せず，化学種Pはフラン環に隣接するベンゼン環の水素原子が酸素によって置換された芳香族ケトン構造を有すると考えられる。また，支持塩を$NaClO_4$に変えるとラジカル活性種の生成反応が進行しないことから，ラジカル活性種は四級アンモニウム塩の存在下で安定であり，これとイオン対を形成していると思われる。

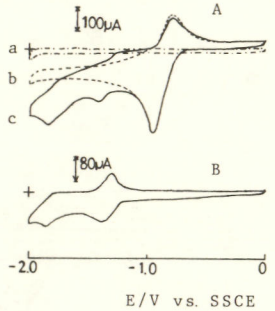


Fig.1(A)Cyclic voltammograms obtained with carbon electrode in acetonitrile solution containing (a)0.1M dibenzofuran and 0.5M TBAP, (b)0.5M TBAP, and (c)0.1M dibenzofuran and 0.5M TBAP. (a) and (b) were measured under air, (c) was measured under N_2. (B)Cyclic voltammogram for the oxidation-reduction of the specie P in an acetonitrile containing 0.5M TBAP under N_2. Scan rate: 100mV/s.

1) Z. Osawa, et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 2259 (1982).

T. Hirokawa, T. Ohsaka, M. Akiyama, N, Oyama

C 209

異なる電解条件から作製されたポリ(アニリン)膜の分光学的キャラクタリゼーションと電導性

東農工大・工　小山 昇　大坂武男　上道浩一
東工大総合理工　°大貫由紀夫　松田博明
東レリサーチ　片桐元

目的　異なる電解条件下で電極表面上に被覆されたポリ(アニリン)(PA)膜の電気化学的挙動はアニリンを含む電解溶液の酸性度や電極基盤の種類によって異なることが明らかになってきた。[1)~3)] このような挙動の相異を明らかにするために異なる電解条件下で得られたPA膜の構造を赤外吸収分光法によって調べ，PA膜の電気化学的挙動と構造の間の相関性を検討した。また，PA膜のレドックス伝導の機構や乾式状態での伝導性についても比較・検討した。

実験　アニリン(0.1 M)－Na_2SO_4＋H_2SO_4(0.5 M)水溶液(pH＝1.0とpH＝7.0)及びアニリン(0.1 M)－$NaClO_4$(0.5 M)－ピリジン(0.3 M)アセトニトリル溶液を用い，定電位電解反応によりPA膜被覆電極を作製した。得られたPA膜をそれぞれPAa，PAn及びPAb膜と略称する。PA膜の構造は全反射型フーリエ変換赤外吸収分光光度計によって調べた。また，乾式状態におけるPA膜の伝導度を四端子法によって測定した。

結果　図1に3種のPA膜のIRスペクトルを示した。ベンゼン環やアミノ基に特有の吸収が3種のPA膜のスペクトルに共通に観測された。従って，アニリンの電解重合反応はC－N＝CやC－NH－C結合を形成して進行すると考えられる。さらに，ベンゼン環のC－H結合の面外変角振動による吸収は900～700 cm^{-1}の領域に観測され，この領域の吸収ピークの違いからベンゼン環の置換様式の違いを区別することができる。その結果，PAa膜の場合にはアニリンの重合反応はアミノ基に対して主としてベンゼン環のパラ位(1,4－置換様式)で起こるように進行するが，PAnとPAb膜の場合にはアミノ基に対してベンゼン環のメタ位(1,3－置換様式)で起こることが明らかになった。生成したPA膜の構造はその電気化学的応答と相関性がある。すなわち，電気化学的に活性であるPAa膜は1,4－置換型の構造をしており，不活性なPAnやPAb膜は1,3－置換型の構造であった。PAa膜が1,4－置換型の構造であるため，高分子鎖はジアミノ基やジイミノ基を有し，PAa膜はp－フェニレンジアミンのレドックス反応[4)]と同様にジアミン＝ジイミン酸化還元対に対応するレドックス応答を示すと解釈できる。さらに，PAa膜の電気化学的特性をノーマルパルスボルタンメトリーによって調べた。その結果，PAa膜のレドックス反応はみかけ上拡散律速であり，Fickの第二法則に従うことが明らかになった。乾式状態でのPAa膜の伝導度は酸化体と還元体では値が異なり，それぞれ10^{-3}，10^{-1} S cm^{-1}であった。また，膜の面に対して平行方向と垂直方向とでも伝導度は異なり，酸化体の場合その値はそれぞれ10^{-3}，10^{-2} S cm^{-1}であった。

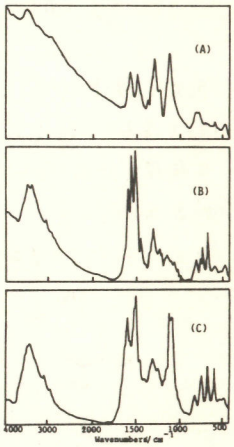


Fig. 1. Fourier-transform IR spectra of the poly(aniline) films obtained by anodic oxidation of aniline on In_2O_3 electrodes. PAa(A), PAn(B) and PAb(C) films were prepared electrochemically from the electrolytic solutions: aniline (0.1 M) - Na_2SO_4(0.5 M) - H_2SO_4 aqueous solution (pH 1.0), aniline (0.1 M) - Na_2SO_4(0.5 M) aqueous solution (pH 7.0) and aniline (0.1 M) - $NaClO_4$(0.5 M) - pyridine (0.3 M) acetonitrile solution, respectively, where the electrode potential was held at 1.4 (for PAa and PAn) and 1.0 (for PAb) V vs. a sodium chloride saturated calomel electrode.

1) 小山昇 他　ポーラログラフ討論会予稿集 29, 94 (1983).
2) N. Oyama et al. Chem. Lett., in press (1983).
3) T. Ohsaka et al. J. Electroanal. Chem., submitted (1983).
4) R.E. Parker et al. Anal. Chem., 28, 828 (1956).

N. Oyama, T. Ohsaka, K. Kamisako, Y. Ohnuki, H. Matsuda, G. Katagiri

C211

電極反応を利用した生理活性天然物の合成

慶応義塾大学理工学部化学科
志津里芳一，西山繁，山村正亮

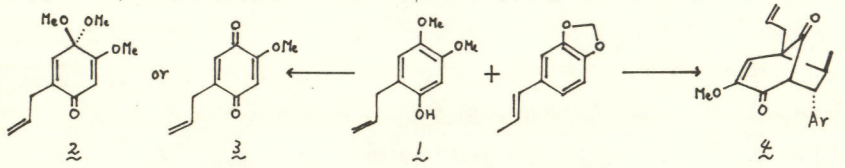
1．目的

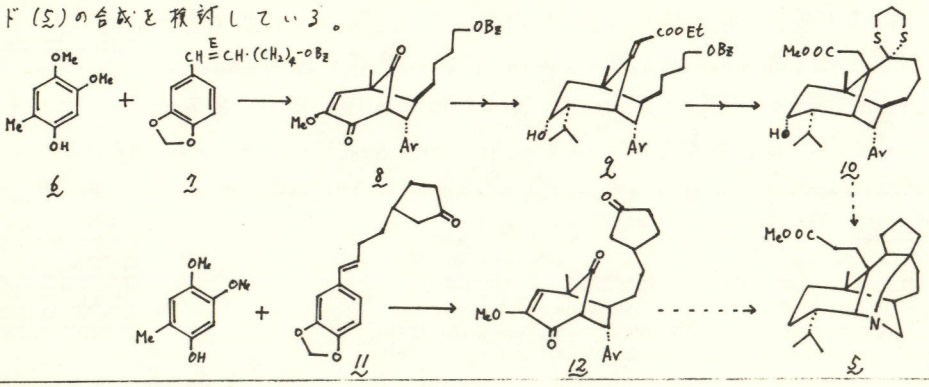
筆者らは，フェノールの電極反応を key step とした生理活性天然物の合成研究の一環として，電解酸化により生成したカチオンと共存するオレフインとの付加反応を検討した。さらに，この反応を利用してユズリハの有毒アルカロイドの合成を行なう。

2，3．方法および結果

過剰の E-イソサフロール存在下，2-アリル-4,5-ジメトキシフェノール (1) をメタノール中（支持塩：$LiClO_4$）及び含水アセトニトリル中（支持塩：$n\text{-}Bu_4NBF_4$）で電解酸化［前者は定電位：750 mV vs SCE；後者では定電流：10 mA (820－900 mV vs SCE)］すると，分子間の二量化は起らず好収率でそれぞれジエノン (2) 及びキノン (3) を与えた。そこで，溶媒系をメタノール・酢酸 (3:2) にかえて電解酸化 (10 mA；720 mV vs SCE；支持塩：$LiClO_4$) を行なうと，ビシクロ［3.2.1］オクタノン骨格をもつ Aniba ネオリグナン (4) を収率 81% で合成することが出来た。

上記の反応を利用してユズリハの有毒アルカロイド (5) の合成を検討した。すなわち，3,4-ジメトキシ-6-メチルフェノール (6) を過剰のオレフイン (7) の存在下，無水酢酸・酢酸 (7:5) 中，$n\text{-}Bu_4NBF_4$ を支持塩として電解酸化［定電流：90 mA (1.18－1.48 V vs. SCE) を行なうと，収率 60% でビシクロ［3.2.1］オクタノン (8) が生成する。さらに，8 を用いて中間体 (9) を合成した［1) $Ph_3P{=}CHCOOEt$ 2) $EtPPh_3Br$ - t-AmOK 3) H_3O^+ 4) Me_2CuLi 5) $NaBH_4$］。ついで，9 から 4 段階［1) K_2CO_3 in MeOH 2) DMSO-DCC in CF_3COOH 3) $HS(CH_2)_3SH$, BF_3 4) LDA］を経て 10 を合成することが出来た。一方，同称の酸化条件により 6 と 11 から 12 の合成に成功している。現在，アルカロイド (5) の合成を検討している。





Y. Shizuri , S. Nishiyama , S. Yamamura

C 212

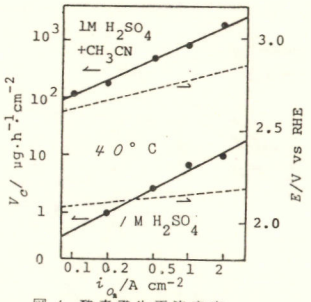
硫酸溶液中の白金のアノード損耗に対するアセトニトリルの影響

横国大工　○梶原　さをり、　刈込　時夫、　太田　健一郎、　高橋　正雄

目的　白金は不溶性電極の代表的なものとして実験室をはじめとして、工業的にも使用されている。しかし、安定な白金であってもアノードとして使用すると条件により損耗が大きくなる。硫酸溶液中で酸素発生アノードとして用いた場合、電解液中に有機物が混在すると、この損耗が加速度的に進行することが経験的に良く知られている。本研究においては硫酸を基礎液とし、これに有機物として有機電解に良く使用されているアセトニトリルを加えた溶液中で酸素発生用アノードとして用いた場合の白金の損耗量を定量的に把握することを目的とした。

方法　直径0.3 mm の白金線を表面積 / cm^2 に切りとり電極とし、設定した条件下で一定時間直流電解を行い、その後重量減少をセミミクロ天秤により測定した。/ M 硫酸を基礎液として、溶液中のアセトニトリルの濃度が0.1～5 M になるようにして電解を行い濃度の影響を、電解温度は30°～80°C の間で電解を行い温度の影響を調べた。また酸素発生電位E はカレントインターラプター法により液抵抗を補正して水素電極（RHE）基準で求めた。

結果　重量測定の結果、アセトニトリル溶液中でも白金の損耗量は時間に対して直線的変化をし、損耗速度V_c が計算できることが判った。図/ は/ M 硫酸を基礎液とし、アセトニトリルの濃度が/ M となるように添加した溶液中において、40°C で0.1 A ～2 A /cm^2 の電流密度i_a で酸素発生を行ったときの損耗速度と酸素発生電位と、電流密度との関係を示す。参考のために/ M 硫酸中での値も示す。ここで損耗速度は電流密度にほぼ比例して増大し、更に電位E と$\log V_c$ は直線関係にあることは純硫酸中と同様な挙動を示している。ここで注目すべきはアセトニトリルを入れることによる損耗速度の増大である。/ A/cm^2 のときの損耗速度を比較すると約/ 80 倍になっている。この原因のひとつには電解中の電位が考えられる。図から判るように、白金電極電位はアセトニトリル共存下で著しく上昇している。このアセトニトリルによる電極電位の上昇が、白金を激しく損耗させる原因のひとつであることはまちがいない。図3 は/ M 硫酸中にアセトニトリルの濃度を/ M になるように加え、/ A /cm^2 の電流密度で酸素発生を行った場合のV_c の温度依存を Arrhenius plot で示す。ここでこの傾きより見かけの活性化エネルギーを求めると/ 4kJ/mol となり純硫酸中の28kJ/mol とは異っていた。これはアセトニトリルによる白金の損耗機構が純硫酸の場合と多少異っているためだと思われる。図2 は40°C 、/ A/cm^2 での白金の損耗速度のアセトニトリルの濃度の影響を示している。V_c はアセトニトリルの濃度/ M 付近でピークを示し、これ以上これ以下の濃度ではV_c は低下している。特に/ M 以下での濃度の低下によるV_c の低下は著しい。これは白金電極の損耗を少しでも小さくするには、混在するアセトニトリルの濃度を小さくした方が効果的であることを示している。



図/ 酸素発生電流密度と損耗速度、電極電位の関係

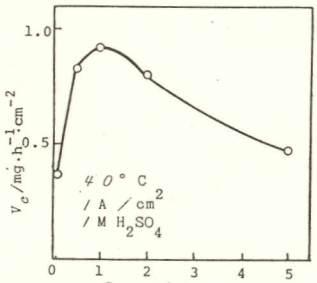


図2 アセトニトリルの濃度と損耗速度の関係

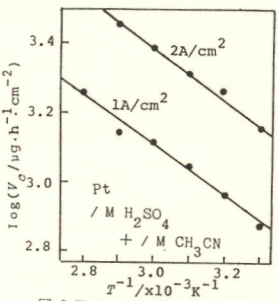


図3 温度と損耗速度の関係

S. Kajihara、 T. Karikomi、 K. Ota、 M. Takahashi

C213　アルカリ性水溶液中でのニトロベンゼンの還元について

化学技術研究所　西原千鶴子

〔目的〕 アルカリ性水溶液中、金電極上でニトロベンゼン（Φ-NO_2）の還元を行った際にΦ-NO_2^-だけでなくΦ-NO^-のESRシグナルが観測された*。この事実がどの様な電極反応挙動に対応しているかを調べる。

〔方法〕 金の棒(3ϕ)の側面をテフロン熱収縮チューブで被覆したものをサイクリックボルタンメトリー用に、回転リング・ディスク電極法用にはテフロンに埋め込んだ金(リング)-金(ディスク)電極を用いた。試料溶液は、1mM ニトロベンゼンを含む0.1M KOH水溶液である。

〔結果〕 得られたサイクリックボルタングラムを図に示した。AとBは研磨のみをほどこした電極を用いた場合である。Cでは、-0.55～-1.25 V vs.SCE での走査を繰り返す事により波の様子が変化していく事が分る。DはAと同一範囲での走査をCに引き続いて記録したものであり、明らかに異った還元挙動を示している。試料溶液中で-2.0 V vs SCE に保持した後には、Eの様なボルタングラムが得られる。また酸化還元処理(+0.5～-0.4 V vs SCE の間の繰り返し走査)を行った場合もEと同様であった。

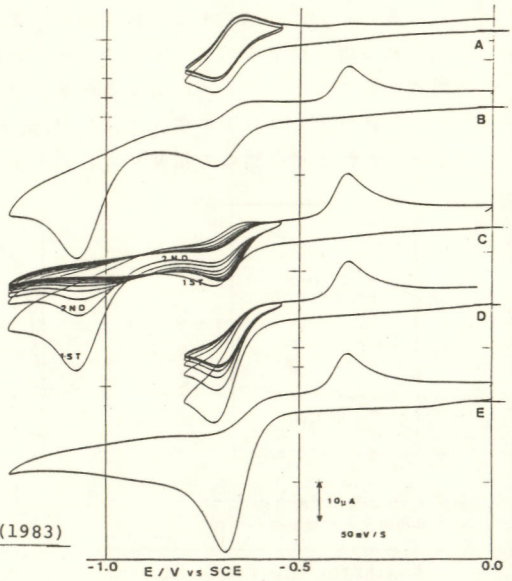
Φ-NO_2の還元挙動という点から極限としてAおよびEに対応する2つの金電極の状態がある事が分る。Eの状態にある電極は、窒素通気しながら放置しておくと徐々にAに変化する。この2つの状態にある金電極での反応について回転リング・ディスク電極法で検討した。

AではΦ-NO_2とΦ-NO_2^-の間の可逆な1電子移動が起っている。リングを-0.2ないし-0.5 V vs SCE に保持した時の$-i_R/i_D$は回転数に依存せず0.4であったが、酸素の混入が認められる様な時には低回転数側で減少した。

Eの状態の時の限界電流値は、Aの時のほぼ4倍であり リングを-0.2 V vs SCE に保持した時の$-i_R/i_D$は回転数に依存せず0.2であった。平坦な限界電流を得るのには長時間の酸化還元処理を行なわなければならなかった。この様な状況の時にディスクの電解生成物は、リング電位の走査からΦ-NHOH のみでありΦ-NO_2^-は生成していなかった。また回転数依存性からi_Dは拡散律速である。

Φ-NHOH およびΦ-NO_2^-の金電極上での酸化はA.Eの状態に依存しない。

結論としてアルカリ性水溶液中金電極上でニトロベンゼンの還元を行う場合、前処理条件の差により2つの場合：Φ-$NO_2 \xrightarrow{6e} \Phi$-$NO_2^-$，$\Phi$-$NO_2 \xrightarrow{4e} \Phi$-NHOH がある。



* C.Nishihara, M.Kaise, J.Electroanal.Chem., 149, 287(1983)

C.Nishihara

C214

Pt-SPEの改質による有機電解の反応選択性の向上

京都大学工学部

小久見善八，°溝江利之，大橋信一，竹原善一郎，吉沢四郎

1.目的　ＳＰＥ(固体高分子電解質)に電極金属を結合させたＳＰＥ電極は，近年水電解，有機電解等への適用が研究されている。一方ＳＰＥ電極は電極が高分子で被覆されており，膜内に電気化学的活性種を保持することにより高分子修飾電極として機能させることができる，前に鉄イオンレドックスを保持させた系について報告したが[1]今回アリルアルコールのアリルアルデヒドへの選択的酸化剤として知られる活性二酸化マンガンをＳＰＥ膜中に生成させ，これをメディエーターとしてケイ皮アルコールの酸化反応を行なった。これによってＳＰＥ去電解を選択的有機合成に適用する可能性を検討した。

2.方法　ＳＰＥにはパーフルオロスルホン酸カチオン交換膜であるNafion415を用い電極金属としてＳＰＥの片面に無電解めっきにより白金を析出させた。

このＳＰＥ電極を硫酸マンガン水溶液に3時間以上浸し，水洗した後硫酸水溶液を支持電解質として5mA/cm²で定電流酸化を行なった。このようにして作製したPt-SPE.Mn 電極を用いてＳＰＥと結合した白金作用極側にケイ皮アルコール溶液，対極側に硫酸水溶液を入れ，定電位電解，定電流電解を行なった。

生成物の分析は高速液体クロマトグラフィーで行なった。

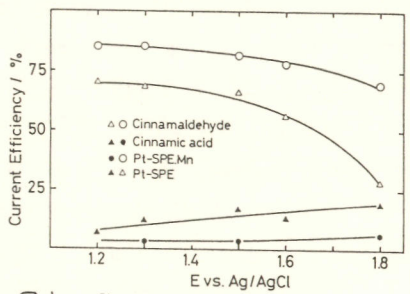


図1　Cinnamyl alcohol 50 v/v in THF

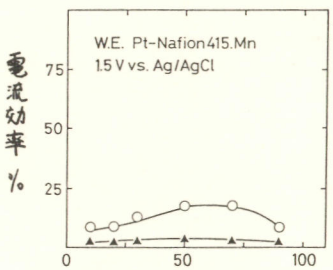


図2　ケイ皮アルコール体積%
溶媒：四塩化炭素

3.結果　上述の方法によってPt-SPE に保持させたマンガン種は黒褐色でありニ酸化マンガンと考えられる，しかしX線回折では明瞭なパターンは得られなかった。図1に示すようにＴＨＦを溶媒に用いて定電位電解した場合にはニ酸化マンガンを保持させることによりケイ皮アルデヒド生成の反応選択性が向上した。一方ＴＨＦのかわりに四塩化炭素を用いると図2に示すように効率が著しく低下し選択性も低くなった。ニ酸化マンガンを保持させた電極は長時間使用できニ酸化マンガンは膜外へは出ないと考えられる。従って反応は膜の内側で進行する。水との相互溶解度の低い四塩化炭素では効率が低いことはNafionの特異な構造を考慮すれば極性溶媒とある程度の相互溶解度を持つ溶媒を用いなければ膜内の反応サイトへの物質輸送が遅れて効率の低下を招くことを示唆する。

1) 小久見，溝江，竹原，吉沢，電気化学50回大会要旨集P120 (1983)

Z. Ogumi, T. Mizoe, S. Ohashi, Z. Takehara, S. Yoshizawa

C215

チモールの電解ハロゲン化
ーアセトニトリルおよびメタノール中での反応の相違についてー

(熊本大工) °谷口 功, 高田耕造, 山口博子, 安河内一夫

1. 位置選択的ハロゲン化は、有機電解合成反応において興味ある課題の1つである。[1-3] 本研究では医薬品としての用途開発が期待できるチモールのハロゲン化について検討した。[4] その結果、MeCN, MeOH は各々モノおよびジハロゲン化用溶媒として適していることが明らかになった。

2. 実験は主に白金電極を用いた定電位電解法によった。生成物の同定・定量にはGC法を用い、必要に応じてMSスペクトルの測定も行った。

3. Table 1 にチモールの臭素化における代表的な結果を示した。MeCN 中では 6-Br-チモールがほぼ定量的に生成し、さらに電解をつづけてもジ-Br体は生成しない。一方、MeOH 中では、最初 6-Br-チモールが生成し、さらに電解するとジ-Br体へと変化した。通電量によるモノおよびジ-Br体選択性は、90% 以上である。MeOH 中で陽極電位が貴になるにつれ、チモールや溶媒の酸化のためBr化物の収率は低下する。またBr化に際し、Br源のカチオンの影響はほとんど認められない。I化においても、MeCN および MeOH 中でのモノおよびジハロゲン化物選択性はBr化の場合と同様の傾向を示した。

MeOH がジハロゲン化に、MeCN がモノハロゲン化に適した溶媒であることがどの程度一般性を持つのかを確かめるためアニソールおよびフェノールのハロゲン化についても検討した。アニソールのCl化においては、MeCN 中で p-Cl-アニソールが、また MeOH 中では 2,4-ジ-Cl-アニソールが得られた。フェノールのBr化では、MeCN 中で p-Br フェノールが、MeOH 中ではジおよびトリ-Br化物が得られ、チモールのハロゲン化の場合と同様の溶媒効果が認められた。一方、アニソールのBr化では、MeOH 中でもジ-Br体は得られなかった。またpBrアニソールのBr化も進行しなかった。これらの結果は、MeOH が、MeCN に比べ電子受容性が大きく (e.g., acceptor number)、MeOH 中でハロゲンの反応性が高くモノハロゲン体のみならずジハロゲン化物をも生成する可能性をもっていること、またモノハロゲン化物における p/o 比が、ジハロゲン化の可能性の大小を示す指標となり得る (p/o-比の大きいものはジハロゲン体を生成しにくい) ことを基本にして説明できる。

Table 1. Anodic bromination of thymol.

Run	Anolyte[a]	Anode potential[b]	Charge passed/ equivalent[c]	Yield of product[d]/% (Selectivity/%) 6-bromothymol	2,6-dibromothymol
1	MeCN-	0.85	1	85.9 (100.0)	0 (0)
2	Et_4NBr		2	71.6 (100.0)	0 (0)
3	MeOH-	0.35	1	88.5 (98.4)	1.4 (1.6)
4	NaBr		2	3.7 (4.0)	87.9 (96.9)
5	e)	0.55	1	70.0 (92.8)	5.4 (7.2)
6			2	8.7 (10.1)	77.7 (89.9)
7	e)	0.75	1	68.4 (93.4)	4.8 (6.6)
8			2	10.1 (14.7)	58.6 (85.3)
9	MeOH-	0.35	1	85.2 (95.6)	3.9 (4.4)
10	LiBr		2	8.8 (9.0)	89.3 (91.0)
11	MeOH-	0.35	1	80.0 (96.3)	3.1 (3.7)
12	NH_4Br		2	0.1 (0.1)	88.3 (99.9)
13	MeOH-	0.35	1	85.5 (97.9)	1.8 (2.1)
14	Et_4NBr		2	7.4 (8.1)	83.5 (91.9)

a) 50 ml of solution containing 10 mM thymol, 20 mM bromide and 0.1 M perchlorate as a supporting electrolyte. b) V vs. Ag/0.01 M $AgClO_4$ in MeCN or in MeOH. Potentials for CPE were chosen at which bromine was produced. c) One equivalent charge is 96.5 coulombs (=2 Faradays/mole of thymol). d) Based on 10 mM thymol. The values also indicate the current efficiency for the bromination. e) Oxidation products of thymol itself were also detected.

1) T. Osa et al., J.Electrochem. Soc., 126, 500 (1979); Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 3692 (1979).
2) Y. Matsuda et al., Chem. Lett., 661 (1981); Denki Kagaku, 49, 669, (1981).
3) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 132, 233 (1982).
4) オー報, 高田他, 日化九州支部・中国四国支部合同大会 要旨集 p191, 1983.10

I. Taniguchi, K. Takada, H. Yamaguchi, K. Yasukouchi

C216　亜硝酸水溶液中でのオレフィン類の電解ニトロ化

（広島大学工学部）○九内淳堯・柳康夫・佐々木和夫

1．近年脂肪族ニトロ化合物は有用な合成中間体として再認識され始めた。とりわけ共役ニトロオレフィンは多彩な反応性を示し興味深い化合物と言える。オレフィン類のニトロオレフィンへの変換法として例えばN_2O_4の付加、ニトロ水銀化、又はニトロセレン化反応等を利用する方法が報告されているが、いずれも試薬の毒性、条件設定等の面で難点があり必ずしも簡便な方法とは言えない。演者らは亜硝酸塩を含む水溶液中で電解法により簡便にオレフィンをニトロオレフィンに変換できる事を見出したので報告する。

2．電解は分離型セル中白金板を用いて行なった。陽極液は1M支持塩水溶液(25 cm³)とCH_2Cl_2(5 cm³)の混液とし、オレフィン(6.1 mmol)及び$NaNO_2$(50 mmol)を加えて激しく撹拌しながら電解を開始した。反応後陽極液をエーテル抽出し、抽出液にEt_3Nを加え処理後中和、水洗、濃縮した。生成物の分離定量にはガス及び液体クロマトグラフィー、蒸留等を併用した。

3．表1の条件下4~6 F/mol程度通電すればニトロオレフィンが約30%の収率で得られた。支持塩、電流密度を変えても大幅な収率の変化はなかった。溶液は電解初期には中性であるが通電につれて徐々にpHが低下し4 F/mol時には3~4となった。電解中pHを6以上に保っておくとニトロ体の収率は低下した。陽極液を通電なしで酸処理してもニトロ体は殆んど得られなかった。これらの事実からニトロオレフィンの生成には弱酸性条件下での電解が必須の要因である事がわかった。関連して溶媒、亜硝酸塩濃度、電気量の影響も調べた。現在のところ表2に示す条件下での電解で大幅な収率の改善が見られているが、最適条件、反応機構については検索中である。

Table 1. Anodic Nitration of Olefins (6.1 mmol) in Aqueous Sodium Nitrite Solution (2M, 25 cm³) at a Current Density of 50 mA cm⁻².

Run	Olefin	Base Solution	Q/ F mol^{-1}	Yield[a] of Nitro Olefin/ %
1	Cyclohexene	1M $NaClO_4$	4.0	1-Nitrocyclohexene, 29
2	Cyclohexene	1M $NaClO_4$	6.0	1-Nitrocyclohexene, 34
3	Cyclohexeme	1M NaCl	4.1	1-Nitrocyclohexene, 25
4	Cyclohexene	1M $NaNO_3$	4.1	1-Nitrocyclohexene, 29
5	Cyclohexene	0.5M $KHPO_4$ 0.5M K_2HPO_4	6.0	1-Nitrocyclohexene, 25
6	Cyclooctene	1M $NaClO_4$	4.3	1-Nitrocyclooctene, 36

a) Yields were based on olefin used and determined by glc analysis.

Table 2. Anodic Nitration of Olefins (6.25 mmol) in Aqueous Solution containing 2M Sodium Nitrite and 2M Sodium Nitrate (25 cm³).

Run	Olefin	Q/ F mol^{-1}	Conversion/%	Yield of Nitro Olefin/%	Selectivity/%
1	Cyclohexene	4.0	72	1-Nitrocyclohexene, 41	57
2	Cyclooctene	4.0	86	1-Nitrocyclooctene, 57	66
3	1-Hexene	4.5	75	1-Nitro-1-hexene, 63	84

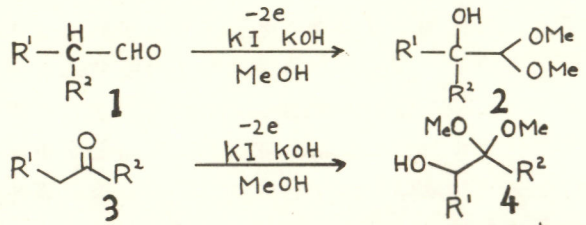
A. Kunai, Y. Yanagi, K. Sasaki

C217

カルボニル化合物のメディエーターを用いた間接酸化反応

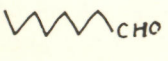
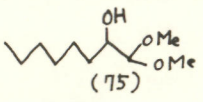
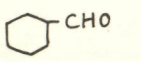
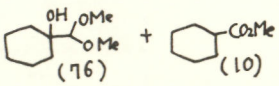
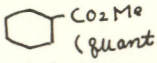
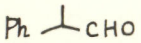
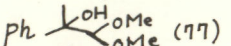
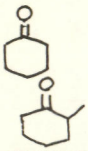
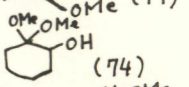
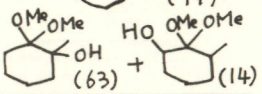
京都大学工学部　庄野達哉　松村功啓　○井上健二　岩崎史哲

1．基質から電極への直接電子授受により進行する反応を直接酸化反応というならば、基質と電極の間に1つ以上の電子担体(メディエーター)が存在する反応を間接酸化反応ということができる。我々はメディエーターを用いた有機化合物の間接酸化反応に関する研究の一環として、アルデヒド及びケトンの間接酸化反応について検討した結果、KI，NEt_4I 等のヨード塩とKOHの存在下、MeOH中でアルデヒド(1)及びケトン(3)を電極酸化することにより、α-ヒドロキシアセタール(2)及びα-ヒドロキシケタール(4)が生成することを見い出した。

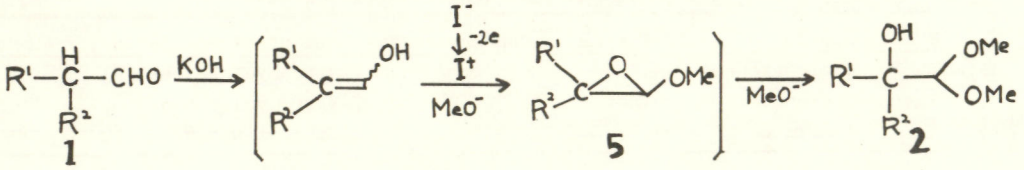


2,3．酸化反応はMeOH中，陽極に白金，陰極に炭素を用いて無隔膜で行った。アルデヒド(ケトン)4 mmol に対し、KIを2 mmol、KOH を4 mmol用い、定電流で4～6 F/mol 通電し、生成物は蒸留もしくはカラムで単離した。反応例を表Iに示す。

表I

アルデヒド及びケトン	支持塩 (eg.)	電気量 (F/mol)	生成物 (収率%)
	KI(0.5) KOH(1)	4.3	 (75)
	KI (0.5) KOH (1)	4.9	 (76) (10)
	KI (0.5)	5	 (quant.)
	KI (0.5) KOH(1)	9.3	 (77)
	KI(0.5) KOH(1)	5.1	 (74)
	KI(0.5) KOH(1)	5.1	 (63) (14)

本反応は、エポキシ中間体(5)を経由し、下の様な機構で進行していると考えられる。



T. shono　Y. matsumura　K. inoue　F. iwasaki

C 218

陽極酸化開裂による2,3-ブタンジオールのアセトアルデヒドへの変換

°吉山明子・野中 勉・関根太郎・Manuel M. Baizer
東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻
カリフォルニア大学サンタバーバラ校

1. バイオマスから誘導される物質を電気化学反応により有用な化学品あるいは燃料要素に変換するプロセスを開発するための一連の研究の一環として，グルコースあるいはキシロースの醗酵産物として容易に収得されうるにもかかわらず，これまで有効な用途に乏しい2,3-ブタンジオール(1)に着目し，その電気化学的変換反応について検討してきた。[1,2] 本報では，酸化開裂によるアセトアルデヒド(2)への変換について検討した。

$$CH_3\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}\underset{OH}{CH}\text{-}CH_3 \longrightarrow 2CH_3CHO + 2e + 2H^+$$

1　　2

2,3. 一般にグリコール類が電解酸化により相応する2分子のカルボニル化合物に開裂することはよく知られているが，分子構造や電解条件の影響を強く受け[3]，必らずしも選択率の高い反応ではない。1の電解酸化も広汎な電解条件の下で検討してみたが，アセトイン，ピアセチル，酢酸などの副生が多く2の選択率は最高でも20%程度にとどまった。

ところで，グリコール類が過沃素酸および四酢酸鉛により酸化開裂し相応するカルボニル化合物を与えることもよく知られている。そこで，過沃素酸が沃素酸の電解酸化(=酸化鉛陽極)により製造されていることに着目し，IO_4^-/IO_3^- レドックス系による間接電解酸化を試みた。使用した1の濃度は1が醗酵法により低濃度水溶液として供給されることを考慮して，1%とした。電解条件に対する系統的かつ総合的な検討の結果，2の収率，選択率，電流効率は電解条件の著しい影響を受けることが判明した。とくにpHの影響は著しく，Fig.1に一例を示したようにpHの制御は本反応を円滑に行うために極めて重要である。Table 1 に最適条件下における結果を示した。

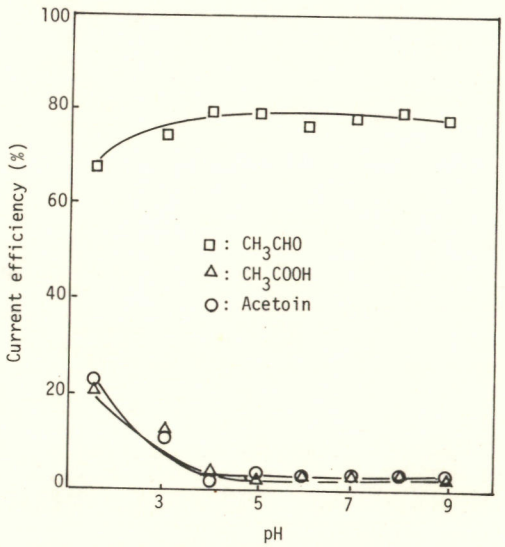


Fig. 1 Influence of pH on current efficiencies in the indirect electrolyses of 1 at 2.0 V vs.SCE, 37°C, and PbO_2 anode.

Table 1. Optimization of Indirect Oxidation of 1 to 2

Optimum conditions	Result
Anode: PbO_2 Anodic Potential = 2.0 V vs.SCE pH = 7 Temperature = 37°C (Others have not been optimized)	Current efficiency CH_3CHO = 79 % CH_3COOH = 2 % Acetoin = 1 % Biacetyl = 0 %

References: 1)T.Nonaka and M.M.Baizer, Electrochem.Acta, 28, 661(1983). 2)M.M.Baizer,T.Nonaka,K.Park,Y.Saito, and K.Nobe, J.Appl.Electrochem. in press. 3)渕上，野中，渡辺，吉山，関根，電化，印刷中

A. yoshiyama, T. nonaka, T. sekine, M. baizer

C 219

キラルなポリマー被覆電極によるスルフィド類の不斉陽極酸化

○小森哲夫・野中 亀・淵上寿雄

東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻

1．高分子膜被覆電極が有機電解合成用電極として優れた機能を発揮することが期待されているが[1]、特に不斉電解合成用電極として優れていることをすでに報告した[2-6]。本報では、スルフィド類の不斉陽極酸化について詳細な検討を行い、ポリアミノ酸とポリピロールを2層に被覆した電極(Fig.1, BとC)を用いることにより最高不斉収率93%を得るとともに興味ある新しい知見が得られたので報告する。

2．Fig.1に示した3つの型の被覆電極を作製し、不斉酸化に用いて比較検討を行った。電極Aはポリアミノ酸溶液中に白金電極を浸せきすることにより調整した。電極Bはまず電解酸化重合によりポリピロールを被覆し、ついで上記と同様にポリアミノ酸を被覆した。電極Cはポリピロールを化学修飾により白金表面に固定した後ポリアミノ酸を被覆した。

3．ポリ(L-バリン)被覆白金電極を用いて得られた結果の一部をTable 1およびFig. 2に示した。

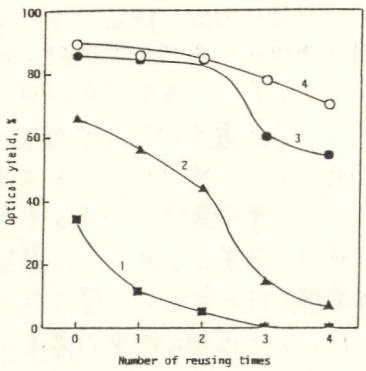


Fig. 2. Electrochemical asymmetric oxidation of tert-butyl phenyl sulfide to the corresponding sulfoxide on reused poly(L-valine)-coated platinum electrodes; Each electrode was repeatedly reused passing 2.0 F·mol^{-1} of charge for each electrolysis in electrolytic solution containing 1 % water at a constant current density of 0.3 A·dm^{-2} at 0°C: (1) A -electrode coated in 0.5 w/v % coating solution; (2) B -electrode coated in the same; (3) C -electrode coated in the same; (4) C -electrode re-coated in 0.25 w/v % fresh solution before each electrolysis.

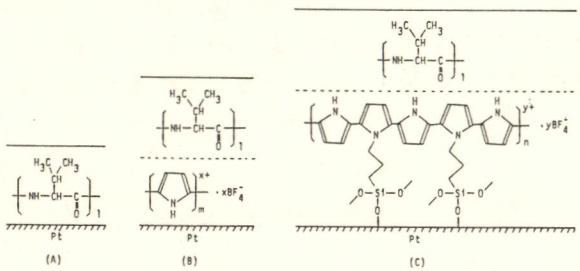


Fig. 1. Poly-L-valine-coated platinum electrodes

Table 1. Asymmetric Oxidation of Alkyl Aryl Sulfides on Poly(L-valine)-Coated Platinum Electrodes

Sulfide	Optical yield of sulfoxides (%)[a] Type of electrodes A	B	C
Methyl phenyl sulfide	1(0.5)	1(0.5)	——
Isopropyl phenyl sulfide	28(0.5)	49(0.5)	77(0.25)
Isobutyl phenyl sulfide	16(0.5)	24(0.5)	44(0.25)
t-Butyl phenyl sulfide	34(0.5)	66(0.5)	93(0.25)
Cyclohexyl phenyl sulfide	28(0.5)	40(0.5)	54(0.5)
Cyclohexyl p-tolyl sulfide	10(0.5)	17(0.5)	22(0.5)

a) Figures in parentheses show concentration (w/v%) of dip-solution of poly(L-valine)/trifluoroacetic acid

参照文献

1) 野平亀, 同, 8, 278 (1983).
2) S.Abe , T.Nonaka and T.Fuchigami, J.Am.Chem.Soc., 105, 3630 (1983).
3) T.Nonaka , S.Abe and T.Fuchigami, Bull.Chem.Soc.Jpn., 56, 2778 (1983).
4) T.Komori and T.Nonaka, J.Am.Chem.Soc., 105, 5690 (1983).
5) S.Abe , T.Fuchigami and T.Nonaka, Chem.Lett., 1983, 1033.
6) S.Abe and T.Nonaka, Chem.Lett., 1983, 1541.

T. komori, T. nonaka, T. fuchigami

ライフサイエンスと電気化学の接点

（セッションチェアマン　相　澤　益　男）

D101～D123
D203～D209

D　会　場

D101

Glassy carbon beadsによるmethylviologen, D,L-lipoic acidの電解還元及びmethylviologen－電子還元体と酵素によるL-リンゴ酸の生成

（工業技術院微生物工業技術研究所）○前田英勝

1.目的 還元を目的とした電極材料としてglassy carbonを選択し，その特性について検討した。演者らは酵素を利用した不斉還元反応の研究を行っている。その中心的課題の一つはNAD→NADHの再生である。そこで，この再生反応に電解還元システムを適用することを試みた。

2.方法 東海カーボン(株)製のglassy carbonを使用した。回転電極にはφ6 mmの棒状のglassy carbonを装着した。表面積を増大させるためにφ0.5～0.8 mmのglassy carbon beadsを使用した。反応には回転電極反応装置(北斗電工，HR-102A)，定電圧装置(北斗電工，HA-301)，関数発生装置(北斗電工，HB-104)を使用した。反応槽として2個の50 mlガラス容器の底部を連結し，隔膜として2枚重ねたセルロース製の半透膜を用いた。対極には白金を使用し，作用極にはglassy carbonを使用した。基準電極として銀・塩化銀電極を使用した。酵素としてdiaphorase (Boehringer, No.104353)，耐熱性malate dehydrogenase(生化学工業，No.120395)を使用した。リンゴ酸の定量はO.H.Lowryらの方法[1]，定性確認には山崎らの方法[2]に従った。

3.結果 Glassy carbon beads 0.8 gをdisk電極上に置き，網目状の布で被覆したbeads電極では29.7℃，MV^{2+} 5 mM, pH 7.7, 500 rpm, -0.9 V の条件下で電解還元したところ，電解液は強い青紫色を呈し，20 mA の電流が流れた。Lipoic acidの場合明瞭な還元波を得ることができなかった。しかしながら，beads電極では-1.6 V, 31±0.5℃の条件下12分間でdihydrolipoic acidの生成量が12.3 mg，電解効率は96％であった。-1.8 Vでは17.0 mg，電解効率89％，-2.0 Vでは18.5 mg，電解効率68％，-2.4 Vでは24.6 mg，電解効率55％であった。これらの電位ではNADが一電子還元体に変換し，dimerが生ずる。そこでMV^{2+}を用いてNADの酵素的還元を行った。MV^{2+}, NAD, オキザロ酢酸，diaphorase，malate dehydrogenaseを含む0.5 Mリン酸緩衝液(pH7.0)に-0.9 Vで通電したところ23 mAの電流値を得た。しかしながら大過剰のMV^{+}電子還元体は酵素作用を低下させることが判明したのでMV^{+}に由来する紫色が呈色しない電位で還元反応を行った。このときの電流値が7.0±0.1 mA，1時間当りのL-リンゴ酸生成量が17.9 mgであり，電解効率は104±5％であった。2時間目の生成量は15.6 mg，電解効率93％，3時間目は11.7 mg，82％，以下同様な結果を得た。薄層クロマトグラフィでもL-リンゴ酸の存在を定性確認した。

1) O.H.Lowry et al., A Flexible system of Enzymic Analysis (Academic, New York, 1972), p-203
2) Y.Yamazaki et al., Agric. Biol. Chem., 46, 1571～1581 (1982)

Hidekatsu MAEDA

D102

ビオロゲン構造を有する電子輸送高分子膜の電気化学キャラクタリゼーション

筑波大物質工学系，東工大資源研

°相澤益男，矢吹聡一，遠藤 剛，田代 宏，南部洋子，大河原信

1．光合成系あるいは呼吸鎖など，生体内にはカスケード式電子輸送膜が多い．これら生体内電子伝達系をモデルとして，種々の電子輸送膜が合成されている．最近遠藤らは4，4′-ジピリジルを架橋剤とした架橋高分子膜を合成し，この高分子膜が $S_2O_4^{2-}$ から $Fe(CN)_6^{3-}$ への電子輸送を行なうことを明らかにした[1,2]．本報では，電子輸送高分子膜の一方に白金薄膜を形成し，この複合膜の電子輸送特性を検討した．

2．ポリ（γ-メチル-L-グルタメート）（PMG，$\overline{M}_n$ 61,000）をジクロロエタン（EDC）中で，p-トルエンスルホン酸存在下，ブロモプロパノールと反応させ，ポリ（γ-ブロモプロピル）-L-グルタメート（P-CBr）を得た．P-CBrを4,4′-ジピリジル（V^{2+}）とともにジメチルホルムアミドに溶かし，ガラス板上に展開し，60℃で静置した．洗浄，乾燥後，ジピリジル含有量，膜厚等の測定を行った．ジピリジルの含量は15.5mol%，膜厚は11μmであった．この膜の片面に白金薄膜を形成し，リードをとり，絶縁被覆した．他方の膜面露出部が，0.5×0.5cm²となるようにし，測定に供した．電気化学測定は常法に従って行った．

3．0.1 M $(CH_3)_4NCl$ におけるポリグルタメート・ジピリジル（PMG·V^{2+}）膜のサイクリックボルタモグラムをFig.2に示す．V^{2+}/V^{+} の酸化還元ピークが認められる．電解質溶液中に0.2mM $K_3Fe(CN)_6$ が共存するときのPMG·V^{2+} 膜サイクリックボルタモグラムを，Fig.2に併せて示す．V^{2+} の還元電流は著しく増大するが，V^{+} の酸化電流はほとんど増大しない．一方 $Fe(CN)_6^{3-}$ の還元波が認められないことから，この膜中を $Fe(CN)_6^{3-}$ が拡散できないことを示している．次に−0.7 V vs.AgAgClで定電位還元を行なうと，$Fe(CN)_6^{3-}$ は還元され $Fe(CN)_6^{4-}$ になることが明らかになった．以上の結果から，PMG·V^{2+} 膜は V^{2+}/V^{+} の酸化還元を介して電子を輸送できる膜であることが示された．

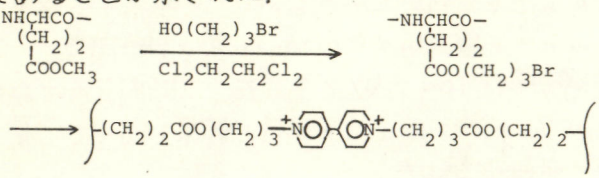


Fig.1 ポリグルタメート·ジピリジル(PMG·V^{2+})膜の合成プロセス

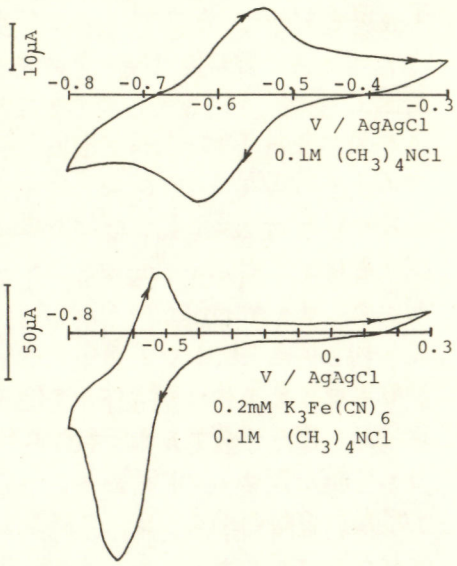


Fig.2 PMG·V^{2+} のサイクリックボルタモグラム

1) K.Ageishi, T.Endo, M.Okawara, Macromolecules, 16, 884 (1983)

2) Y.Nambu, T.Endo, M.Okawara, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed. (in press)

M.aizawa, S.yabuki, T.endo, H.tashiro, Y.nambu, M.okawara

D103

酵素反応中間体の電気化学的検出

筑波大 物質工学 ○碇山義人 相澤益男

目的 生体の防御反応においては，食細胞のように活性分子種が重要な役割を果す例が多い。演者らは既に酵素反応に伴なって生成される酸素の活性分子種（H_2O_2, HO_2）や有機ラジカル分子種が非酵素的に様々な反応を誘発することを報告した[*]。本研究は，生体中で生成される活性分子種を電気化学的に検出し，生体反応における活性分子種の働きを明らかにすることを目的としている。本報では酵素反応に付随して生成される酸素活性分子種の電気化学的検出法として RRDE 法の有効性を検討した。

方法 回転電極装置（北斗電工製）を用い，参照電極として銀・塩化銀電極，対極として白金板（$1\times1\ cm^2$）を用いた。まず活性分子種の捕捉条件を求めるために，電気化学的な活性酸素分子種の生成と検出を行なった。すなわち活性酸素分子種の電気化学的生成は，0.1M リン酸緩衝液（pH7.0）中で，アマルガム化したディスク電極を用いて行なった。生成される活性分子種はリング電極で酸化検出した。つぎに，グルコース・グルコース酸化酵素系，ヒポキサンチン・キサンチン酸化酵素系などを用いて，活性酸素分子種を酵素的に発生させ，生成物を白金ディスク電極を用いて検出した。なお，活性酸素分子種の同定は酵素（カタラーゼあるいはスーパーオキシドディスムターゼ）を用いて行なった。

結果 最初に水銀アマルガムディスク電極で酸素を還元したのち，リング電極で生成物を酸化・検出した。酸化電位（リング電位）は 600 mV（vs Ag·AgCl）に設定した。図にディスク電位とディスクおよびリング電流との関係を示す。この結果は酸素がディスク電極上で還元され，続いてリング電極上で酸化されることを示している。そこで反応系に，所定量のカタラーゼ（あるいはスーパーオキシドディスムターゼ）を添加したところ，カタラーゼ共存下でリング電流は顕著に減少した（右図）。 この結果はディスク電極上で酸素が2電子還元され過酸化水素が生成していることを示している。 つぎに，グルコース・グルコース酸化酵素系，ヒポキサンチン・キサンチン酸化酵素系などからなる反応液中に生成する活性酸素分子を白金ディスク電極（$S=0.5\ cm^2$）で酸化・検出した。その結果，酵素反応の進行とともに，酸化電流が増大することが見出され，酸素の活性分子種が電気化学的に検出できるものと判断された。

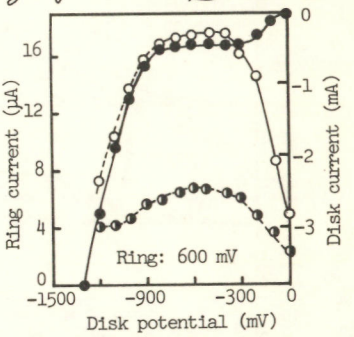


図 酸素活性種の電気化学的生成と検出

*) Y. Ikariyama, S. Suzuki and M. Aizawa, Appl. Biochem. Biotech., 6, 223-235 (1981)

Y. Ikariyama, M. Aizawa

D104 光反射法でとらえた電極/溶液界面における微量薬物の吸着

東京薬科大学　　°楠 文代，高村 喜代子

1.目的　生体系において神経化学伝達物質のアセチルコリンとシナプス後膜上の受容体との相互作用は神経の刺激伝達に重要な役割を演じている．生体膜は，"電解質溶液と相接する帯電表面"である点において電極/溶液界面と類似性がある．電極界面では分極状態が任意に調節できるので，これを一種の生体膜のモデルとみなせば，表面の帯電状態に応じた基質と表面との相互作用が観測できると思われる．このような観点からアセチルコリンとその関連薬物の金電極上への吸着をとらえ，それらの帯電表面との相互作用を考察した．

2.方法　電解は三角波電位走査法ならびにポテンシャルステップ法により行ない，同時に波長500 nmの垂直偏光の単色光を電極界面に入射させて光反射法により電極界面の相対反射率(R/R_0)を測定した．支持電解質溶液には0.1M $NaClO_4$を用い，薬物は市販品を使用した．

3.結果と考察　まず塩化アセチルコリンおよびその構成要素について，吸着平衡到達時の反射率変化量$|\Delta R/R_0|$を得た(Fig. 1)．吸着層の光学的性質が均一で，かつ単分子層形成量以下であるならば，$|\Delta R/R_0|$は吸着による電極の表面被覆率に比例する．Fig. 1の結果をもとに，アセチルコリンのオニウム基はPZCより負電位側で，またエステル部分は-0.2V付近より正電位側でそれぞれ吸着することがわかった．

コリン作動薬であるカルバミルコリンおよびメタコリンはアセチルコリンと同様な吸着挙動を示す．抗コリン薬のうち，受容体へのアセチルコリンの結合を競合的に阻害し神経インパルスの伝達を中断する薬物を選び，吸着の電位依存性と吸着力の強さについて，アセチルコリンの吸着と比較した．神経節しゃ断薬のヘキサメトニウムやテトラエチルアンモニウムは-0.4V付近を境に負電位領域でのオニウム基の吸着と正電位領域での炭化水素部分の吸着が生じ吸着部位が電極電位とともに移行すると思われた．コリンしゃ断薬のアトロピン，スコポラミンおよびニコチンの場合には，-0.8V付近より負の電位で中性有機分子の吸着挙動を表わした．いずれの抗コリン薬もアセチルコリンより吸着力が大であった．吸着の知見を薬理学上の作用機構の仮説と対比して，どのような点において電極界面がコリン受容体のモデルとみなし得るかについて考察を行った．

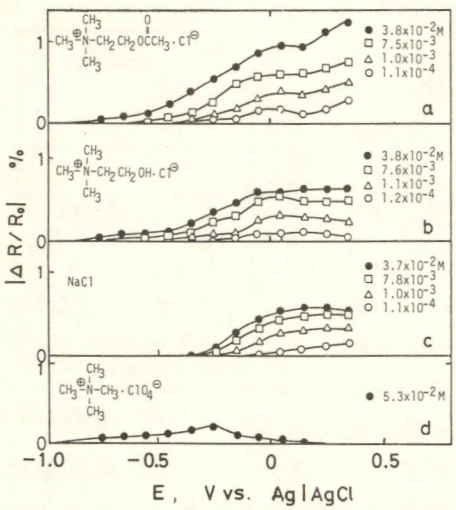


Fig. 1　Dependence on potential of the reflectivity change obtained with 0.1 M $NaClO_4$solutions containing (a) acetylcholine chloride, (b) choline chloride, (c) NaCl and (d) tetramethylammonium perchlorate.

F. kusu　　K. takamura

D105　テトラヘムたん白質ーチトクロム C_3ーの真の酸化還元電位とヘム間の相互作用について

横浜国立大学工学部　仁木克己

1分子中に4個の活性点ーC type ヘムーを含むチトクロム C_3 は水銀電極上で可逆的な電子授受反応を行うことがわかっているので、ポルタンメトリーの結果から、それぞれのヘムの巨視的な酸化還元電位を決定することが出来る。しかし、この巨視的な酸化還元電位にはエントロピー因子が含まれているため、ヘムの構造と酸化還元電位を関係ずけるためには真の酸化還元電位を求める必要がある。本研究では、チトクロム C_3 の構造解析の結果と電気化学的な測定の結果の対比から、分子内のヘム間の相互作用、および、電子伝達体としてのチトクロム C_3 の役割について検討した。

チトクロム C_3 に含まれる4個のヘム鉄間の距離は 11～18 Å で、ヘムの一部は分子表面に露出している。そのうち、1個のヘムが大きな露出度を持ち、他の3個は、ほぼ同じ露出度を持っている。Cys—x—x—Cys—His 型の一次構造を持つペプチド鎖に結合している2個のヘム（H—1, H—2）のうち H—1 では二つのイミダゾール環が平行に配位し、また、H—2 では二つのイミダゾール環が直角に配位している。Cys-x—x—x—x—Cys—His 型のペプチド鎖に結合している二つのヘム（H—3, H—4）ではイミダゾール環は平行に配位している。これらの構造解析の結果と、巨視的な酸化還元電位の挙動から、4個のヘムのうち H—1 と H—2 は非等価で相互作用を無視できる。H—3 と H—4 は等価でアロステリックな相互作用をするものと推定された。この仮定のもとに 25°C, pH 7.0 のリン酸水溶液中での巨視的な酸化還元電位と真の酸化還元電位を比較すると

	Heme-1	Heme-4	Heme-3	Heme-2	
Macroscopic Std. Potential	- 0.241	- 0.298	- 0.321	- 0.358	V vs NHE
Microscopic Std. Potential	- 0.244	- 0.317	- 0.307	- 0.349	

ここで注目すべきことは、H—3 と H—4 で酸化還元電位の順序が逆転している。これは、H—3 と H—4 の間にアロステリックな相互作用のあることを示している。H—3 と H—4 の周囲を詳細に検討すると、H—3 のピロール環 D と平行に Phe 20 が存在し、さらに、H—4 に配位している His—25 のイミダゾール環と Phe 20 が平行である。また、この Phe 20 は H—3 に配位する His—22 のイミダゾール環に垂直である。これらは互に近接し（～ 4 Å）ているので — 相互作用が予測される。これに対し、H—1、および、H—2 は比較的孤立しているのでヘム間相互作用を誘起するような立体配置は見当らない。Phe 20 は現在までに知られているすべてのチトクロム C_3 について invariant であることから、分子内の電子伝達に重要な役割を演じているものと推定できる。

我々は、それぞれの酸化還元電位の依存性（温度）から、それぞれのヘムの酸化還元電位の帰属を行った。

NIKI, Katsumi

D106

油水界面電気二重層とイオン移動反応

京都大学農学部　大場利行，角谷忠昭，垣内隆，千田貢

目的：液・液界面におけるイオン移動反応の平衡論的並びに速度論的性質を明らかにすることは，諸種の油水系，たとえば生体膜及びそのモデル系，エマルション，溶媒イオン抽出，イオン選択性電極系などでの諸イオン過程を理解するうえで重要である。本研究では，それぞれに支持電解質を含むニトロベンゼン(NB)/水(W)界面について，その界面二重層構造を明らかにする一方，界面イオン移動反応の標準電位(差)及び速度論的パラメーターを電気化学的手法を用いて測定し，界面イオン移動反応の諸特性を明らかにする。

方法：滴重法による電気毛管曲線の測定(4電極法電位制御)及び位相弁別交流ポーラログラフ法(正帰還二電極法)による界面電気二重層測定法により界面電気二重層を求めた。また，ポテンシャルステップクロノアンペロメトリーによる電流・電位曲線測定(ノルマルパルスポーラログラフ法)法及びサイクリックボルタンメトリー(5〜100mV/s)(いずれも4電極法)を用いてイオン移動標準電位(半波電位)などを求め，位相弁別交流ポーラログラフ法(10〜100Hz，二電極法)を用いてイオン移動速度論的パラメーターを求めた。

結果：たとえば，テトラブチルアンモニウム・テトラフェニールボーレイト，TBA TPB(NB)/LiCl(W)界面は約400mVの分極電圧範囲にわたって，ほぼ理想分極性界面として挙動する。理想分極性界面の電気毛管性理論を用いて界面電気二重層構造を求めた。界面電気二重層は界面内部二重層を中に挟んでNB相及びW相に向って拡がる拡散二重層から成るとして表現出来る。拡散二重層をGouy-Chapman理論によって解析して内部層を性質を求めると，内部層におけるいわゆるイオン特異吸着はいまの場合無視出来る程度であることが示された。しかし，内部二重層電気容量及び内部二重層電位差は，金属・溶液界面の(W相)内部層から予想される値にくらべて，前者でかなり大きく，また後者で小さいという結果を得た。

同じくTBA TPB(NB)/LiCl(W)界面について，テトラメチルアンモニウムイオン(TMA^+)及びヒクレートイオン(Pic^-)の移動反応についしらべた。パルス法電流・電位曲線法及びサイクリックボルタメトリーとも，両イオンともその挙動は，いわゆる可逆波として挙動し，それから可逆半波電位すなわち標準イオン移動電位が求められる。半波電位は移動イオンに固有の値であり，油・水界面を用いるポーラログラフ分析法が可能であることが示される。交流ポーラログラフ法の結果に電極反応ファラディインピーダンス法の理論を適用して解析すると，Warburg項についてはほぼ予想の結果をえたが，(見掛けの)電荷移動項について，両イオンそれぞれ特徴的な挙動が見出された。たとえば，Butler Volmer式を形式的に適用すると，TMA^+では移動係数は著しく電位に依存する。一方，Pic^-では殆んど電位に依存しない。また支持塩濃度による速度定数の変化は単純なFrumkin補正では説明出来ない。二重層構造を含めて反応機構の見掛けの解明にはなお実験的並びに理論的検討が必要と思われる。

T. Osakai, T. Kakutani, T. Kakinchi, M. Senda

D107

人工神経シナプス(4)ポリピロール膜を用いた神経トランスミッターの電気放出

筑波大学物質工学系 相澤益男 ○篠原寛明・白川英樹

1. 分子を情報媒体とするケミカルコミュニケーションの実現は、バイオエレクトロニクスの展開における重要な課題と考えられる。演者らは生体内ケミカルコミュニケーションの代表例である神経シナプスをモデルとして、電気刺激によって情報分子を放出し得るデバイスの設計を行っている。すでにカチオン性神経トランスミッターを電気放出するデバイス材料について報告した。本報ではポリピロールの電気化学アニオンドーピング現象に着目し、アニオン性神経トランスミッターであるL-グルタミン酸を電気化学的に取り込み、これを電気放出し得ることを示し、神経シナプスデバイス設計の指針を得ることとした。

2. ポリピロール膜は、ピロールを Bu_4NClO_4, CH_3CN 溶液中でPt板電極(1cm×1cm)上に1.0V vs. $Ag/AgCl$ で電解酸化重合した。グルタミン酸の電気化学取り込み，放出は、ホウ酸緩衝液(pH9.0)中においてPt板を対極、$Ag/AgCl$ 電極を基準電極としてポテンシオスタットに接続し、電極電位をコントロールして行った。放出されたグルタミン酸はフルオレサミン試薬を用いてけい光測定(ε_{ex}=390nm, ε_{em}=475nm)により定量した。

3. 10mMグルタミン酸を含むホウ酸緩衝液中において−0.4～0.6V vs. $Ag/AgCl$ の電位域でポリピロール膜電極のサイクリックボルタンメトリーを行った結果、−0.25V付近より正電位でアニオンのドーピングを示すアノード電流が流れ、負方向への電位走査時には脱ドーピングを示すカソード電流が測定された。また酸化時には青黒色、中性時には黄褐色を示すエレクトロクロミズムを観察できた。グルタミン酸はpIがふえであり、液中で解離し負荷電を有するため、ポリピロール膜の電気化学酸化により他のアニオン種と共に内部空間に取り込まれると考えられる。図1(a)は0.3V定電位酸化によるグルタミン酸の取り込みを示す。この取り込み後、ポリピロール膜電極をホウ酸緩衝液中に約し約2時間放置し、さらに液を換えて15分間放置し、この際の自然電極電位を測定した。次に液を換え、自然電極電位から−0.4Vへ電位ステップを行った。この際の時間−電流変化を図1(b)に示す。けい光定量を行った結果、電位ステップにより放出されたグルタミン酸は1.1×10^{-9} molで、15分間に自然電極電位で放出されたグルタミン酸の約2.5倍に及び、電気刺激によりポリピロール膜からグルタミン酸が放出されることが明らかとなった。上記結果はアニオン性神経トランスミッターの電気放出デバイスの設計指針となる。

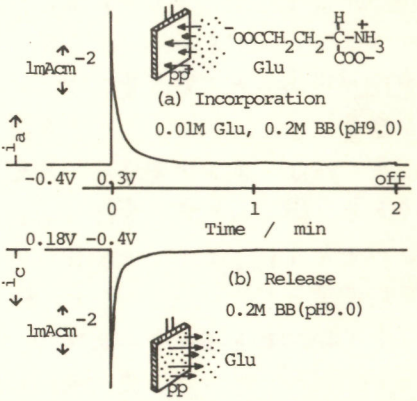


Fig.1 Electrochemical incorporation and release of glutamic acid with polypyrrole.

M.aizawa, H.shinohara, H.shirakawa

D108

生物化学燃料電池の mediator の研究

（理化学研究所）　田中和子　玉虫伶太

生物化学燃料電池では，微生物（藻等も含む）による基質の酸化的分解によってアノード電位が生じる。しかし微生物からアノードへの電子移行は非常に効率が悪く，したがってこの電子移行を効率的に行わせるためには，微生物から電極へ電子の橋わたしをする mediator が必要である。微生物の細胞膜で mediator が還元される機構は未だ明らかにされていないが，NAD/NADH の酸化還元にカップルして還元されることが推定されている。したがって Mediator の条件として，1)この反応がおこりうる標準電極電位をもっていること。2)電極で活性であること，さらに 3)微生物にとって毒性がないこと，4)溶解度が十分に大きいことなどがあげられよう。今回は E.coli およびらん藻を用いた時に比較的有効に働く mediator について報告する。

各種チアジン系色素，キノン類，メチルビオロゲン，鉄(III)キレート化合物について，E.coli およびらん藻による還元反応速度，電極反応速度および下記の電池の放電特性等について検討した。

Carbon cloth (anode)	E.coli (or Algae) mediator glucose (or CO_2/light) in buffer	$K_3Fe(CN)_6$ in buffer	Carbon cloth (cathode)

ion-exchange membrane

試みた化合物のうち，チオニン，2,4-dihydroxy-benzoquinone (HBQ)，鉄(III)キレート化合物などが比較的有効な mediator であることが見い出された。このうち，チオニンは鉄(III)キレートよりも E.coli による還元反応速度が速く（表1），有効な mediator であるが，溶解度，毒性，および安定性などに問題がある。鉄(III)キレート化合物は，これらの点では優れているが，E.coli による還元反応速度が遅い。表1は鉄(III)キレート(10 mM)およびチオニン(1 mM)を mediator に用いた E.coli 電池から得られる電気量 Q (10 μmol glucose 当)，一定量の E.coli (1 mg/cm³) による還元反応速度，$k_{E.coli}$，および電極反応速度，$k_{Electrode}$，である。得られた電気量は $k_{E.coli}$ が大きいほど大きい。そこで E.coli による還元反応速度の大きいチオニンと，鉄(III)キレート化合物とを組み合わせた mixed mediator について更に検討した。

表1，E.coli 電池から得られる電気量，E.coli による還元反応速度，電極反応速度

	$\frac{Q}{C}$	$\frac{10^4 k\ (E.coli)}{s^{-1}}$	$\frac{10^2 k\ Electrode}{cm\ s^{-1}}$
Fe(III)EDTA	31	1.1	1.5
Fe(III)CyDTA	25	0.54	1.8
Fe(III)DTPA	24	0.26	1.2
Fe(III)TTHA	22	0.17	0.22
Fe(III)EDAPDA	26	-	1.1
Fe(III)GEDTA	8	-	slow
Fe(III)NTA	20	-	0.07
Thionine	31	100	-
no mediator	(5)		

Kazuko Tanaka, Reita Tamamushi

D109

藻類を用いる光合成微生物電極の光応答と基質特異性

東京農工大・工　°鈴木俊彦，友田隆造，松永是

1．光合成能をもつ微生物は，光合成系の光化学系Ⅱが機能して，光照射時に酸素を発生する。一方，非循環的光リン酸化では，ＡＴＰが合成される。このような光合成微生物の光応答などの基礎的性質の解明のため，光合成微生物と電気化学デバイスからなる光合成微生物電極を開発した。そして，同時に，酸素発生とＡＴＰ合成の関係を利用して計測に応用する一連の研究を行なった。今回は，緑藻（Chlorella vulgaris）固定化膜と酸素電極からなる光合成微生物電極の光応答性および基質特異性を明らかにした。さらに，これをリン酸イオンの測定に応用した。

2．緑藻（C. vulgaris）は，ＭＣ培地で，33℃，pH5，光照射下（40 μEinsteins/m²/sec）で，12日間好気培養した。そして，その一部6 mlを，リン酸イオンを除いたＭＣ培地60 mlに植菌し，31℃，180 μEinsteins/m²/sec で，7日間振盪培養した。この菌体4.5 mg（乾重量）をメンブランフィルター（ポリカーボネート，孔径0.4 μm，直径25mm，膜厚10 μm）上に滴下後，吸引して吸着固定化し，光合成微生物膜を調製した。この固定化微生物膜を酸素電極に装着し，光合成微生物電極とした。この電極を光照射下，pH 7.7 の Tricine 緩衝液に浸漬し，電流値が定常になったところで，リン酸緩衝液を試料として加え，電流変化を測定した。

3．今回の光合成微生物電極は，光照射下で緑藻が生成する酸素を酸素電極で検出することを基本原理としている。暗所中で定常状態になったところで光照射すると，電流は，ただちに上昇し，約15分後に定常電流が得られた。さらに，リン酸イオンを加えたところ電流上昇が得られた。一方，光照射下でリン酸イオン以外に，グルコース，ピルビン酸，コハク酸などの有機物に対しては，電流上昇は認められなかった。このように，緑藻電極は光照射下で，リン酸イオンに対して特異的に応答することが認められた。また，光強度の増加とともに，リン酸イオンに対する電流値は増加し，180 μEinsteins/m²/sec でほぼ一定になった。次に，最適条件（180 μEinsteins/m²/sec，pH 7.7）で，下図に示すように，電流上昇値はリン酸イオン濃度の増加とともに上昇した。さらに，霞ヶ浦の水を採取した試料を用い，緑藻電極法，および比色法から求めた値を比較したところ，相関性があることが認められた。また，ＡＴＰ生成を阻害する2,4－ジニトロフェノール存在下でリン酸イオンを加えたところ酸素発生は認められなかった。このことから，リン酸イオンが，ＡＴＰ生成と共役していることが認められた。緑藻電極は，1ヶ月以上連続して測定しても，光応答，リン酸イオンに対する応答とも低下がみられず極めて安定であった。

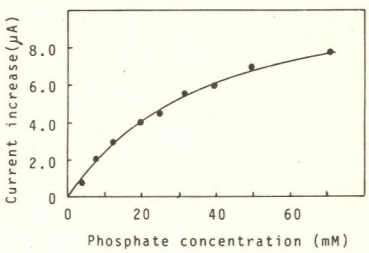


Fig. Relationship between phosphate concentration and current increase

T.Suzuki, R.Tomoda, T.Matsunaga

D111

ADP検出用電極とその応用

繊維高分子材料研究所
○水谷文雄，津田圭四郎

1．アデノシン5′-ニリン酸（ＡＤＰ）濃度の測定は．自身が生体反応に重要な高エネルギー化学物であり．種々の酵素反応に関与する物質であることから生化学上あるいは臨床上重要である。ここでは．酸素電極と二種類の酵素．ピルベートオキシダーゼ（ＰＯＤ）およびピルベートキナーゼ（ＰＫ）．とを利用したＡＤＰ検出用電極を作製し．その特性を検討した。本電極では．次の反応を利用している。

$$\text{ADP} + \text{フォスフォエノールピルビン酸(PEP)} \xrightarrow{PK} \text{ATP} + \text{ピルビン酸} \quad (1)$$

$$\text{ピルビン酸} + O_2 + P_i \xrightarrow{POD} \text{アセチルリン酸} + CO_2 + H_2O_2 \quad (2)$$

2．ＰＯＤおよびＰＫ固定化膜は．これらの酵素をそれぞれ光架橋性ＰＶＡ膜[1]中に包括して作製した。ＰＫカラムは．シリカゲル担体を3-(2-アミノエチルアミノプロピル)トリメトキシシラン．つづいてグルタルアルデヒドで処理し[2]．ＰＫを結合させたものである。図1(a)，(b)のように酸素電極／ＰＯＤ膜／ＰＫ膜の構成の電極系Ⅰと．酸素電極／ＰＯＤ膜とＰＫカラムとから成る電極系Ⅱとを構成した。測定溶液組成は．1mMＰＥＰ，4mM $MgCl_2$，50mM KH_2PO_4，4mMコカルボキシラーゼを含む0.4Mグリシン－ＫＯＨ緩衝液(pH6.8-9.5)とし．液温は30°Cとした。

3．図2に．電極系Ⅰ．ⅡのＡＤＰ(0.1mM)応答を示している。電流減少とＡＤＰ濃度とは．いずれも0～0.4mMの範囲で比例し．それぞれ．予期通りＡＤＰの定量が可能であった。本方法の応用例の一つとして．クレアチンフォスフォキナーゼ（ＣＰＫ）活性の測定を試みた。ＣＰＫは心筋等の疾患の診断上重要な酵素で．次の反応の触媒として作用する。

$$\text{ATP} + \text{クレアチン} \xrightarrow{CPK} \text{ADP} + \text{フォスフォクレアチン} \quad (3)$$

電極系Ⅰで溶液にさらに4mMＡＴＰ，33mMクレアチンを加え．ＣＰＫを添加すると．電流はこの添加後0.5～2.5minの間直線的に減少し．しかもこの勾配はＣＰＫ活性と0～150IU/lの範囲で直線関係にあり．ＣＰＫ活性測定が本電極系で可能であることがわかった。

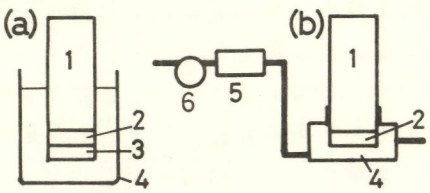


図1．(a)電極系Ⅰ(バッチ式)および(b)電極系Ⅱ(フロー式)。
1：酸素電極，2：POD膜，3：PK膜
4：セル，5：PKカラム，6：ポンプ

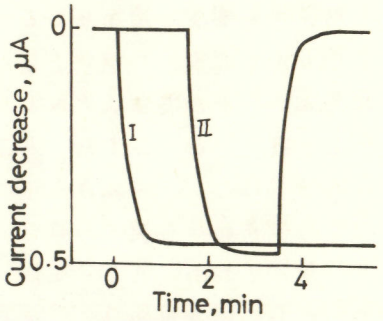


図2．ADP応答曲線（ADP 0.1mM, pH 8.1）
Ⅰ：電極系Ⅰ，Ⅱ：電極系Ⅱ（流速：1.8 ml/minで0～2分 試料をフロー）

（文献）
1) K. Ichimura, S. Watanabe, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 20, 1419 (1982). 2) 八尾俊男，小林義昭，分析化学，32，253．(1983).

F. MIZUTANI, K. TSUDA

D112　　複合酵素センサーを用いたGPT-GOT同時分析

三菱油化　中研　°木原圀男　　安川栄起

1．目的　ピルビン酸オキシダーゼ（POP）とオキザロ酢酸デカルボキシラーゼ（OAC）を固定化した複合酵素膜と過酸化水素電極からなる酵素センサーを用い、下式に示す測定原理を利用して、臨床化学分析上重要な酵素であるグルタミン酸オキザロ酢酸トランスアミナーゼ（GOT）活性とグルタミン酸ピルビン酸トランスアミナーゼ（GPT）活性を測定する方法について検討したので報告する。

GOT：L-アスパラギン酸 + α-ケトグルタル酸 $\xrightarrow{GOT}$ オキザロ酢酸 + L-グルタミン酸

オキザロ酢酸 $\xrightarrow{OAC}$ ピルビン酸 + CO_2

ピルビン酸 + O_2 + $HOPO_3^-$ $\xrightarrow{POP}$ アセチルリン酸 + CO_2 + H_2O_2

GPT：L-アラニン + α-ケトグルタル酸 $\xrightarrow{GPT}$ ピルビン酸 + L-グルタミン酸

ピルビン酸 + O_2 + $HOPO_3^-$ $\xrightarrow{POP}$ アセチルリン酸 + CO_2 + H_2O_2

2．方法　多孔質ポリ塩化ビニル膜[1]を補酵素FAD、TPPを含むPOP及びOACの混合溶液中に24時間浸漬後、洗浄して得られた固定化酵素膜にアセチルセルロース膜を接着して複合固定化酵素膜を調製した。酵素活性の測定はPOPについてはハーガ等の方法、OACについてはホルトン等の方法により行なった。GOTとGPTの測定は複合固定化酵素膜を過酸化水素電極の先端に装着した酵素センサーを37°Cに調製したセルに取付けて行なった。まず試料とL-アスパラギン酸、α-ケトグルタル酸を含むGOT測定用基質溶液をセルに注入し、酵素反応を30～60秒間行なわせ発生したH_2O_2による電流値の変化量を測定することによって、GOT活性を求めた後、次にL-アラニン、α-ケトグルタル酸を含むGPT測定用基質溶液を同一セル内に注入し同様にしてGOT活性とGPT活性の総和を算出し、先に求めたGOT活性を補正することによりGPT活性を求めた。

3．結果　コントロール血清にGOT、GPTを添加した試料中のGOT、GPT活性と電流値の変化量との相関を調べた結果をFigに示した。GOT及びGPTについても1600 IU/lまで直線関係が得られた。また正常域検体による測定の同時再現性は、GOTでは$\bar{x}$ = 38.0 IU/l、CV = 3.9%、GPTでは$\bar{x}$ = 30.8 IU/l、CV = 2.4%と良好であり、また本法の測定値は通常のUV法の測定値とも良好な相関を示した。本法は同一セル内で同一試料を用いてGOT、GPT活性を簡便に同時に測定できることが明らかとなった。

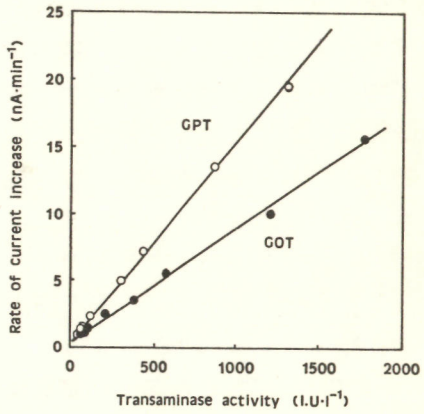


Fig.　Calibration curve

1) S. Hirose, E. Yasukawa, T. Nose., J. Apply. Polym. Sci., 26, 1039 (1981)

K. Kihara,　E. Yasukawa

D113　好熱性細菌のトレオニン・デアミナーゼを用いた L-トレオニンセンサー

埼玉大学工学部　°飯島 昇、町田 茂
飯田武揚、三田村 孝

1．近年、固定化酵素等の分子識別能を利用した種々のバイオセンサーが研究されている。しかし、長期間安定なものは少ない。我々は、一般に好熱性細菌の酵素が長期にわたって安定であることに着目し　好熱性の酵素をバイオセンサーに応用した。L-threonine deaminase は　次の脱アミノ反応を進める。従って、発生するアンモニアガスを検出する

$$\text{L-threonine} \longrightarrow \alpha\text{-ketobutyrate} + NH_3$$

ことによりL-トレオニンの定量ができる。本研究では　ポリアクリルアミドで包括固定したL-threonine deaminaseをセンサーの識別素子として　L-トレオニンを検出定量するL-トレオニンセンサーを試作し、その特性と長期安定性について研究した。

2．L-threonine deaminase（EC 4.2.1.16.）は、中等度好熱性細菌 Bacillus stearothermophilus（NCA 1503株）から抽出・精製した。B. stearothermophilus は　改良したWelker と Campbell らの培地で培養した。酵素は、ストレプトマイシン処理、硫安分画Ⅰ（0～50%）、硫安分画Ⅱ（0～37%）、DEAE-SephadexⅠ、DEAE-SephadexⅡの5段階を経て精製された。この酵素の温度、pH、基質濃度の各依存性および熱安定性を調べた後、酵素を固定化しセンサーを構成した。

3．抽出・精製した酵素の至適 pH および温度は、pH 9～11と70℃であった。Fig.1 に示すように、酵素活性は65℃でも安定に保たれており、熱安定な酵素であることがわかった。アンモニアガス電極はpH10 以上で定常な測定値を与えるので　至適 pH 10 の酵素を用いれば感度の良いセンサーが構成できる。マトリックスとしてテフロン膜を用い　ポリアクリルアミドで酵素を固定化しアンモニアガス電極に装着した。固定化のマトリックスとして用いたテフロン膜の孔径依存性を ϕ 0.1～10 μm まで調べたところ、孔径が大きくなるにつれて応答速度が速くなる傾向が見られたが、膜の耐久性から孔径2 μm の膜を選んだ。L-トレオニンセンサーは、Fig.2 のような応答曲線を示した。応答は約20分で一定となる。これは、固定化酵素量が4 unit/ml と少ないためと思われる。現に固定化酵素量を半分にすると、電位差も小さく応答時間も約2倍になる。ピリドキサルリン酸、2-メルカプトエタノールを含むTris-HCl 緩衝液（pH 8.0）に保存した固定化酵素は、冷蔵庫中で6ヶ月以上の長期にわたり初期活性を保っていたので、センサーとしての長期安定性が期待できる。

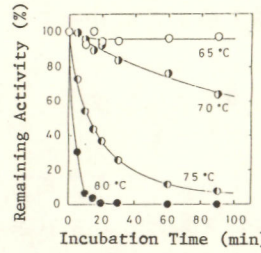


Fig.1 Heat stability of threonine deaminase from Bacillus stearothermophilus.

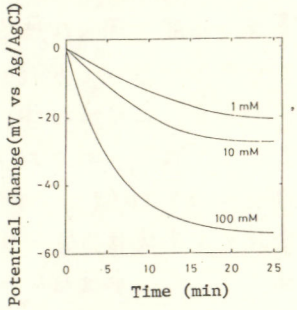


Fig.2 Typical response curves for the L-threonine sensor at pH 10, 30°C.

°Noboru IIJIMA, Takeaki IIDA, Shigeru MACHIDA and Takashi MITAMURA

D 114

固定化酵素膜／ビーズ複合系による電気化学的な血清酵素の測定

(東芝総合研究所)°小山昌夫　野附正子　石森義雄
(東工大資源化学研究所) 軽部征夫　鈴木周一

1) 演者らは、固定化酵素と電気化学デバイスとを組み合わせた各種バイオセンサを開発し、医療用生化学分析への応用をはかる一連の研究を行なっている。本報では、固定化ピルビン酸オキシダーゼ膜と非対称セルロースアセテート限外沪過膜からなるピルビン酸センサおよび固定化オキサロ酢酸脱炭酸酵素（OAC）ビーズ・カラムを用いたフローシステムで、血清中の酵素（GOT, GPT, LDH）活性測定を試みた。

2) ピルビン酸センサは、クラーク型溶存酸素電極に固定化ピルビン酸オキシダーゼ膜を装着し、さらに保護層として非対称セルロースアセテート膜を備えたものを用いた。固定化ピルビン酸オキシダーゼ膜は、コラーゲン包括法で形成し、安定化のため気相で一分間グルタルアルデヒド処理をした。非対称セルロースアセテート膜は、セルロースジアセテートを主体としたドープ液をキャストし、分子量2万の物質透過率が80%になるように調整した。オキサロ酢酸脱炭酸酵素は、多孔性アミノプロピルガラス(80-120 メッシュ)に固定化し、3mm(ID)×30mm(L) のカラムを調製した。pH 7.4のリン酸塩緩衝液に、0.2 M L-アスパラギン酸＋0.02 Mα-ケトグルタル酸、0.2 ML-アラニン＋0.02 Mα-ケトグルタル酸を溶解させて、それぞれGOT, GPT用基質溶液とした。LDH用基質溶液には緩衝液(pH 9.0)に0.1 M乳酸リチウム＋0.01 MNADを添加して用いた。基質溶液と試料をリアクター内(37°C)で反応させ、一定時間毎に混合液50 μlを注入して、センサ信号を計測し酵素活性値を求めた。

3) 0.1mMTPAD, 0.2mMチアミンピロリン酸を含む緩衝液(pH 7.4)を0.5ml/minで流したシステムに50 μlの混合液を注入した場合、0.05-2 mMのピルビン酸の定量が可能であった。同一条件でGOT, GPT活性値を変えた血清を用い20回ずつ測定し、同時に行なった比色分析値と比較したところ、双方とも相関係数は0.97以上であった。GOT, GPT活性測定では、センサは3週間以上安定に使えた。LDH活性測定の場合、ピルビン酸生成反応はpH9-10で進むため、センサを直接基質溶液に浸す方法では短寿命であった。これに対し、フロー方式では、表1に示すように乳酸塩がピルビン酸分析に影響するものの、GOT, GPT分析と同程度に使えることが明らかになった。

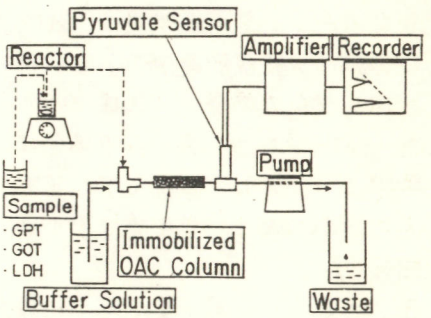


図1　酵素活性測定システム

表1　測定システムの物質選択性

物質名	センサ信号	
	センサのみ	カラム+センサ
ピルビン酸Na	100	100
オキサロ酢酸	25	100
乳酸 Li	0.2	0.2
α-ケトグルタル酸	0	0
L-アラニン	0	0
NAD	0	0
L-アスパラギン酸	0	0

M.Koyama　M.Notsuki　Y.Ishimori　I.Karube　S.Suzuki

D115

多機能型酵素センサーによる脂質測定

東洋醸造(株) メディカル事業本部 開発企画部[1], 技術研究部[2]; 製剤研究所[3]

°松本 邦男[1], 泉 禄郎[2], 水口広幸[3]

1. 目的　　近年、有機化合物を迅速にしかも、選択的に測定する方法の1つとして、酵素センサーが注目されている。従来の酵素センサーは、大部分が単一成分を測定する単能機であり、複数の成分を同時に測定する多機能型酵素センサーは、ほとんど知られていない。そこで、成人病などの診断(GL)に重要な血清中の脂質成分(総コレステロール:CHO, 中性脂肪:TG, リン脂質:PL)と血糖を同時に測定する事を目的とした。多機能型酵素センサーについて検討した。今回は、単一の反応セルに複数の酵素電極を装着したバッチ型センサーについて報告する。

2. 方法　　固定化コレステロールオキシダーゼ(CO)膜, 固定化グリセロキナーゼ・グリセロリン酸オキシダーゼ(GK-GPO)膜, 固定化コリンオキシダーゼ(COD)膜、及び、固定化グルコースオキシダーゼ(GOD)膜を、それぞれ、酸素電極(5φ, ガルバニ型)上に装着した酵素電極を、単一な反応セル(1ml)にセットし(Fig.-1)、それに、あらかじめ、コレステロールエステラーゼ, リポプロティンリパーゼ, それに、ホスホリパーゼDを用いて、血清中の脂質成分を、遊離コレステロール, グリセリン, コリンに転換させたサンプル(20μl)を注入した。各電極上で起こる反応により消費される酸素の減少速度を測定する事により、各成分の量を求めた。測定用緩衝液は、ATP, $MgCl_2$, Triton X-100 を含む0.25%リン酸緩衝液(pH7.0)を使用した。固定化酵素は、GOD, COD の場合、多孔性アミノ化ポリアクリロニトリル(PAN)膜上へ、又、COの場合は、多孔性アミノ化PAN繊維上へ、グルタルアルデヒドを用いる架橋法で調製した。GK-GPOは、光架橋性ポリマーを用いる包括法で調製した。

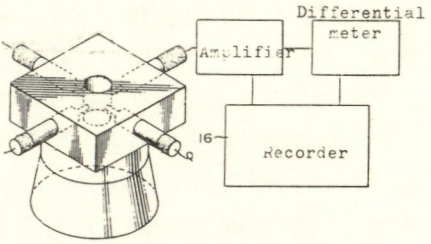


Fig.1. Schemtic diagram of the multi-functional sensor

3. 結果　　同一反応セルに装着されたそれぞれの酵素電極による反応は、固定化酵素膜内、又は、膜のごく近傍でのみ起こり、反応セル内の溶存酸素の減少との間に時間的なずれが生じる。此の時間的なずれを捕える事により同時測定を可能にした。本センサーの特性は、CHO, 400mg/dl まで、又、TG, PL, 及び GL 1000 mg/dl まで、電流との間に直線関係が認められた。測定時間は約1分であった。此の多機能型酵素センサーによる脂質測定を従来法と比較したところ、極めて良く一致する結果を得た(Fig.-2)。

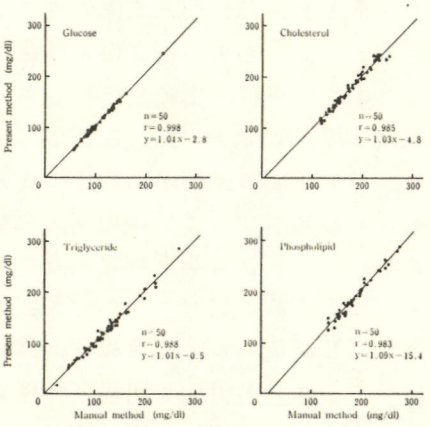


Fig. 2. Correlation between present method and manual methods

K. matsumoto, R. izumi, H. mizuguchi

D116　人工膵臓 ── グルコースセンサー用選択透過膜の特性

名古屋工業大学 合成化学科　　名古屋大学 医学部 第二外科＊
○池田章一郎，石田　睦，成瀬寛俊，浅井　薫，伊藤　要，
市川健次＊，近藤達平＊

1　植込み式人工膵臓の開発の鍵は，血糖値を連続的に測定しうる小型のグルコースセンサーの開発にかかっている。著者らは先に血液直接測定式管状グルコースセンサーの開発に成功した。このセンサーのグルコース制限透過膜としてアセチルセルロース非対称膜（以下Ac膜と略す）を装着すると，*in vitro* では，応答時間の遅れの非常に小さい良好な結果を示す。そこで，このAc膜のグルコース透過性について種々検討したのでここに報告する。

2　Ac膜はManjikianの方法に従い，アセチルセルロース，ホルムアミド，アセトンよりなる均質溶液をガラス板上にキャストし，調整した。まず，Ac膜の熱処理温度とグルコース透過係数Pmの関連性を調べた。Pmの測定は，回分式透析器を用い，常に同一速度で回転する攪拌翼を備えた容積の等しい2つの室の間にこのAc膜を挟み，両室に濃度の異なるグルコース溶液を入れる。その際，グルコースは膜を透過して移動する。両室間の濃度差を時刻θ_1のときΔC_1，θ_2のときΔC_2とすれば，両溶液間の総括物質移動係数K（cm／s）は$K = \{\ln(\Delta C_1 / \Delta C_2)\} / \{A(2/V)(\theta_2 - \theta_1)\}$で求まる。ここでAは膜面積（cm²），Vは両室の容積（cm³）である。このような装置では，境膜物質移動係数k_I，k_{II}は攪拌翼の回転数nの0.7乗に比例すると仮定できるので，$k_I = k_{II} = Cn^{0.7}$となり，次の関係式が成り立つ。$1/K = 1/Pm + 2/Cn^{0.7}$ ここで，nを種々変えて実験し縦軸に1／Kを，横軸に$n^{-0.7}$をプロットすると直線が得られ，この切片から1/Pmが求められる。次にキャスティング溶液中のアセチルセルロース濃度とグルコース制限性の関連性について調べた。さらに人血漿によってAc膜がどのように影響を受けるかについても検討した。

3　Ac膜の熱処理温度を上げるにつれてそのグルコース制限性は増し，Pmは減少する。また，キャスティング溶液中のアセチルセルロース濃度を高くすると，それにつれてグルコース制限性が強まり，アセチルセルロース40%，ホルムアミド10%，アセトン50%の組成をもつキャスティング溶液からキャストした膜は，熱処理をしなくても，グルコース濃度約500mg/dlまで応答可能であった。次にAc膜を人血漿に浸漬して経時変化がみられるかどうかみたところ，その影響はほとんどなかった。また，グルコース濃度1000mg/dlまで直線的に応答可能なグルコースセンサーに人血漿を流したところ，そのセンサー出力は約3時間安定して一定値を示し，その値とYSIグルコースアナライザーにより求めた血糖値を結んだ点は，検量線上にきた。しかし，このようなセンサーの *in vivo* の実用性を高めるためには 抗血栓性材料の開発が必要とされ，その点も検討中である。

S.Ikeda , M.Ishida , H.Naruse , K.Asai , K.Ito , K.Ichikawa , T.Kondo

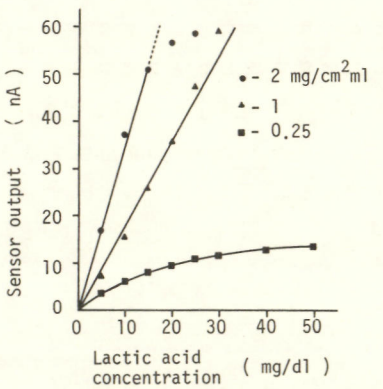
D117　人工臓器用乳酸センサーの試作

名古屋工業大学 合成化学科　名古屋大学 医学部 第二外科＊
○池田章一郎，増田重敏，成瀬寛俊，石田　睦，浅井　薫，伊藤　要
近藤達平＊

1　近年，人工臓器の急速な発展に伴い，バイオセンサーの開発が著しく進展してきており，当研究室においても，人工膵臓用グルコースセンサーの開発が進められている。このグルコースセンサーの応用として，新しく乳酸センサーの製作を試みたので，ここに報告する。本研究は，人工心臓の動的制御を目的として，血中の乳酸値を採血することなく直接にかつ連続的に測定できる乳酸センサーの開発を目指すものである。

2　本研究の乳酸センサーには，ナイロン膜上に乳酸オキシダーゼを担体架橋法によって固定化した固定化酵素膜，酸素透過性テフロン膜（FEP膜），透析膜，シリコンガスケットをクラーク型酸素電極と組み合わせた酵素電極系と，固定化酵素膜の代わりに固定化していないナイロン膜を用い，他は酵素電極系と全く同じように組み合わせた対照用酸素電極系の2つの電極系から成り立っている。この乳酸センサーを，乳酸の連続測定のために製作した *in vitro* の循環回路に接続し，生理食塩水を循環させ，その中に乳酸を溶解させて，種々の乳酸濃度に対するセンサー出力の測定を行なった。はじめに，ナイロン膜上に乳酸オキシダーゼを固定化する際に，処理酵素量を 2㎎/㎠ml，1㎎/㎠ml，0.5㎎/㎠ml，0.25㎎/㎠ml と変えて，4種類の固定化酵素膜を調製し，それぞれについて乳酸濃度 0㎎/dl から 40㎎/dl 程度までの間で数回測定を行ない乳酸濃度応答曲線を描いた。そして次に，この結果を検討して，もっとも適当と思われる固定化酵素膜を選択し，その膜について，さらに数日おきに測定を繰り返し，ナイロン膜上に固定化された乳酸オキシダーゼの活性の変化について検討を行なった。

3　固定化酵素膜を調製する際の処理酵素量と乳酸濃度応答曲線との関係を見ると，処理酵素量が増加するにしたがってセンサーの出力が増大し，乳酸センサーの乳酸識別感度も上昇しており，調製した4種類の固定化酵素膜の中では 2㎎/㎠ml の場合がもっとも大きな出力変化が見られ，また，乳酸濃度 15㎎/dl 程度まで直線応答を示している。また，1㎎/㎠ml の場合は，35㎎/dl 程度まで直線応答をするが，乳酸識別感度はやや鈍くなっている。本研究では，乳酸識別感度のより大きい 2㎎/㎠ml で固定を行なった膜について，数日おきに繰り返し検量線を測定した。その結果，あまり良いとは言えないが，ある程度の再現性が得られた。現段階では乳酸センサーの寿命も短かいが，今後，改良を加えれば十分実用化の可能性はあるだろう。



乳酸濃度応答曲線

S.Ikeda , S.Masuda , H.Naruse , M.Ishida , K.Asai , K.Ito , T.Kondo

D118

ビタミンB_{12}センサー

東京工業大学資源化学研究所　°軽部征夫，王永祥，鈴木周一
京都大学農学部　松野隆一

1．目的：演者らは微生物の巧みな分子識別機能を利用した各種の微生物センサーを開発している。今回は，ビタミンB_{12}（VB_{12}）要求性の大腸菌固定化膜と酸素電極とから成るVB_{12}測定用微生物センサーを報告する。VB_{12}の計測は，医療や医薬品工業プロセスできわめて重要であるが，その測定には従来は長時間とはん雑な操作を必要とする測定法（バイオアッセイ法）が用いられていた。そこで迅速かつ簡便にビタミンB_{12}を計測する方法の開発が強く要望されていた。

2．方法：大腸菌（Escherichia coli 215）の懸濁液（0.1Mリン酸緩衝液，pH 7.0）をメンブランフィルター（孔径0.45 μm）上に吸着固定化させ，これをクラーク型酸素電極の先端に装着して微生物センサーを調製した。VB_{12}を含む培養液に微生物センサーを挿入し，35°Cでインキュベートして，出力電流変化を記録した。

3．結果：微生物センサーをVB_{12}を含む培養液に浸せきしたところ，次第に出力電流が減少した（図1）。これは，大腸菌が膜上で増殖し呼吸活性が増加し，その結果酸素濃度が低下したからと考えられる。インキュベート開始後2時間における電流減少量をセンサーの応答とした。pHおよび温度の出力電流値におよぼす影響について調べたところ，pH 6.7～7.8，温度28～39°Cの範囲でほぼ最大値が得られた。そこで以後の実験条件をpH 7.2，35°Cに設定した。次に種々の濃度のVB_{12}を用いてセンサーの出力応答を調べたところ，固定化菌体が0.5 mgの時，図2に示すように5×10^{-9}～25×10^{-9} g·ml^{-1}の範囲で両者の間に直線関係が認められた。また固定化菌体量を変えると測定範囲や測定感度を調節できることがわかった。さらに固定化微生物膜の保存安定性について調べた。実際に，−25°Cで25日間保存したが活性低下は約8%であった。以上，新たに開発した微生物センサーはVB_{12}の簡便かつ迅速な測定に適用できることがわかった。

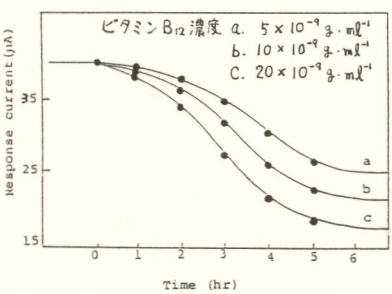


図1．ビタミンB_{12}センサーの応答曲線

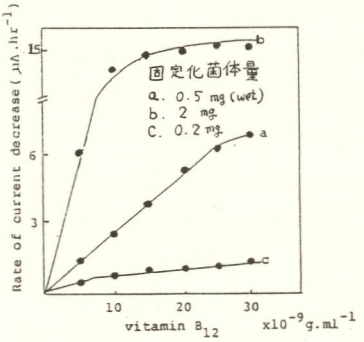


図2．ビタミンB_{12}に対する検量線

I. Karube, Y. X. Wang, S. Suzuki, R. Matsuno

D119

パルスイムノアッセイによる IgG の測定

(東京工業大学資源化学研究所) ○松岡英明・渡辺伸之
軽部征夫・鈴木周一

1. イムノアッセイは臨床化学分野などにおける超微量分析に広く利用されている。演者らは，簡便かつ実用的なイムノアッセイ法の開発に関する一連の研究を行なっている。最近電気パルスを利用したパルスイムノアッセイ法が極めて有望な方法であることを示してきた。パルスイムノアッセイは，抗体固定化ラテックス粒子（Ab-L）と抗原（Ag）との特異的凝集反応を電気パルスで促進させる原理に基いており，アッセイの迅速化を図ることができる。しかし凝集率の算出には煩雑な計数を必要とした。本研究では，このパルスイムノアッセイ法に画像解析システムを導入して凝集率の算出をオンライン化することにした。そこで，マイクロコンピュータによる解析に適した凝集率を新たに定義し，これをイムノグロブリンG（IgG）のイムノアッセイに適用した。

2. Ab-L（直径 1 μm）と IgG を電気パルス印加下で反応させた後，顕微鏡写真を撮影した。一個の試料につき 5 枚の写真を解析し，以下に示す凝集率 AR′ および AR を求めた。すなわち，AR′ は凝集体の大きさ，個数を一個ずつ数えた結果をもとに(1)式で定義される。

$$AR' = \frac{\sum_{n=2}^{\infty} N_n}{\sum_{n=1}^{\infty} N_n} \times 100 \quad (\%) \quad \cdots (1)$$

但し，N_n は n 個の Ab-L が一体になった凝集体に含まれる粒子の総数である。これに対して，写真画像を Ab-L を一辺とする画素に区分し，各画素毎に粒子の有無を"1"，"0"で規格化した後，(2)式で示される凝集率 AR を新たに定義した。

$$AR = \langle x \rangle \langle y \rangle \quad \cdots (2)$$

但し $\langle x \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{m} x_i}{m}$ ，$\langle y \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{n} y_j}{n}$ ，x_i は x 方向に掃引した場合の i 番目の凝集体の"1"のランレングス，y_j は y 方向に掃引した場合の j 番目の凝集体の"1"のランレングスである。

3. Ab-L を電気パルス（パルス高さ 1.5 kV・cm^{-1}，パルス周波数 8 KHz，パルス幅 20 μsec）印加下で 10 分間 IgG と反応させた。この試料について AR′ および AR を求めたところ，図 1 に示すような相関性が得られた。この場合，相関係数は 0.955 であった。このことから，新たに定義した AR で免疫反応に伴う凝集の程度を評価し得ることが明らかとなった。この結果に基いて，種々の濃度の IgG に対する AR を求めたところ，$7 \times 10^{-8} \sim 7 \times 10^{-6}$ g・ml^{-1} の濃度範囲で IgG 濃度と AR の間に相関性が認められることがわかった。

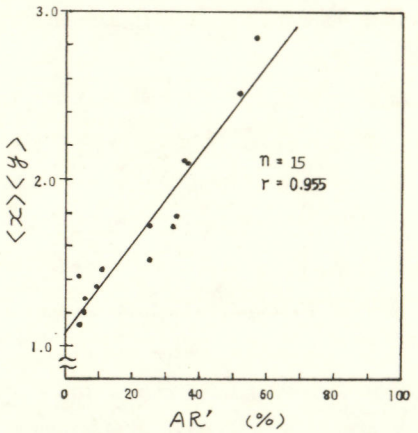


図1. 凝集率 AR′ および AR の相関性

H. Matsuoka, N. Watanabe, I. Karube, S. Suzuki

D 120

光合成細菌を用いる硫化物イオンセンサー

東京農工大・工　°松田秀三，友田隆造，松永是

1．従来，硫化物イオンの測定は，ヨウ素滴定法，メチレンブルー法などによって行なわれてきた。しかし，ヨウ素滴定法は低濃度の測定には適当でなく，メチレンブルー法は低濃度の測定が可能であるが，時間と手間がかかる。演者らは，光合成微生物の光応答を巧みに利用した光合成微生物電極に関する一連の研究を行なっているが，今回は，迅速かつ簡便で低濃度の測定が可能な硫化物イオンの測定法として，紅色硫黄細菌 Chromatium sp. 固定化膜と水素電極からなる光合成微生物電極を用いた硫化物イオンセンサーの開発を試みた。

2．紅色硫黄細菌 Chromatium sp. は，硫化ナトリウムを含む培地で24時間，光照射下（180 μEinsteins/m²/s）で培養した後，5 ml を NH₄Cl を除いた培地で15時間，光照射下で培養した。水素生成能をガスクロマトグラフィーで確認した後，この菌体3－5 mg(乾重量)相当をメンブランフィルター(ポリカーボネート，孔径0.4 μm，直径25 mm，膜厚10 μm)に滴下して，吸引により吸着固定化し，光合成微生物膜を調製した。この固定化微生物膜を水素電極に装着することによって光合成微生物電極を構成した。この電極を pH 9.0 の Tris 塩酸緩衝液に浸漬し Ag/AgCl 電極に対して +0.6V の電圧を Pt 電極に印加した。電流値が定常になったところ硫化物イオンを含む試料液を加え電流増加値を測定した。測定は光照射下又は暗所中 35°C で行なった。

3．紅色硫黄細菌 Chromatium sp. は，窒素の存在していない溶液中では，硫化物イオンから，光照射下で，水素を生成する。硫化物イオン測定用微生物電極は，この水素を水素電極によって検出することを基本原理としている。先ず，この光合成微生物電極の硫化物イオンに対する応答について検討した。暗所中で，微生物電極を浸漬した緩衝液に 0.01M Na_2S 溶液を加えても電流値は変化しなかったが，光を照射すると電流は増加し，約5－10分後に定常状態となった。次に，この微生物電極の基質特異性について検討した。Chromatium sp. は，硫化物イオンの他にマレイン酸，コハク酸などを基質として水素を生成することができるが微生物電極では，マレイン酸，コハク酸ともに全く応答が得られず，他の有機酸や糖，チオ硫酸，亜硫酸に対しても応答は得られなかった。また，電極の応答の光強度に対する影響についても検討した。光強度が増加すると，応答もそれに伴って増加し，160 μEinsteins/m²/s で飽和となった。光合成微生物電極の最適 pH 及び温度は，pH 7.8，35°C であった。そこで最適条件で硫化物イオン濃度と電流増加値の関係を調べたところ，硫化物イオン1－3 mM の範囲で両者の間に直線関係が得られた。メチレンブルー法と微生物電極を用いる方法の両方で未知試料の測定を行なったが両者の間には，相関関係が得られた。

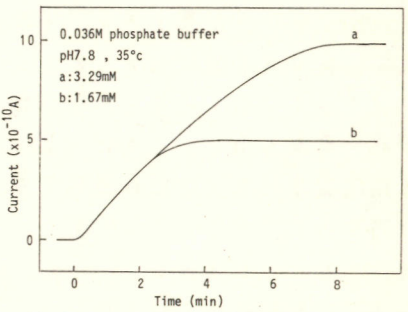


Fig. Response of photo-microbial electrode to sulfide ion

H.Matsuda, R.Tomoda, T.Matsunaga

D121

バイオフォトダイオードによる生体関連物質の計測

筑波大 物質工学

相澤益男 ○碇山義人 公納秀幸

目的 演者らは、これまで種々の生体関連物質を計測するデバイスを考案してきた。これらは、いずれも分子認識機能をもつ生体物質と電気化学デバイスを用いた計測デバイスであった。ところで、近年オプトエレクトロニクスやマイクロエレクトロニクスの進展により、高効率の半導体発光素子、受光素子が安定に利用できるようになった。本研究ではフォトダイオードやフォトトランジスターに着目し、固定化酵素をこれらの素子と複合し、バイオフォトダイオード（あるいはバイオフォトトランジスター）を構成することにした。本報ではバイオフォトダイオードを生体関連物質の計測に適用し、その基礎的特性を明らかにする。なお過酸化水素計測用にはペルオキシダーゼ、グルコース計測用にはグルコースオキシダーゼ・ペルオキシダーゼ複合酵素系を採用した。

方法 フォトダイオード及びフォトトランジスターは市販品（浜松ホトニクス社製）を用いた。ペルオキシダーゼ及びグルコースオキシダーゼ・ペルオキシダーゼ複合酵素系はポリアクリルアミドに包括固定し半導体素子上に薄膜を形成した。このデバイスをバイオフォトダイオードと呼ぶことにする。計測に際しては、バイオフォトダイオードを各種濃度の過酸化水素（あるいはグルコース）と一定量のルミノールを含む0.1Mリン酸緩衝液中に浸漬後、直ちに光電流を測定した。

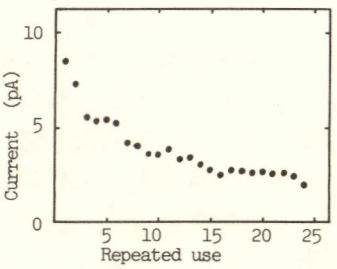


図1. バイオフォトダイオードの繰り返し使用性

結果 バイオフォトダイオードをH_2O_2の計測に適用した例を中心に述べる。バイオフォトダイオードをH_2O_2（5.0mM）とルミノール（1.7mM）を含有する溶液に浸漬し、光電流の経時変化を調べた。その結果、光電流は直ちに発生し、数分以内に最大値に達した後ゆるやかに減衰した。このフォトダイオードを5.0mMのH_2O_2の計測に繰り返し適用したところ、図1に示す結果を得た。すなわち本バイオフォトダイオードは再使用に伴って出力が徐々に減少する傾向がみられた。この原因として、酵素（ペルオキシダーゼ）の失活と生成物のゲルへの沈着による不透明化が考えられる。つぎに、本バイオフォトダイオードを各種H_2O_2濃度のサンプルに適用したところ、図2に示す検量線が得られた。すなわち、H_2O_2を1.0mMから10.0mMの範囲で計測できることが示された。一方、複合酵素系で構成されるバイオフォトダイオードをグルコースの計測に適用したところ、グルコース計測も可能であることが示された。

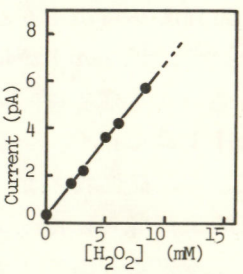


図2. バイオフォトダイオードを用いた過酸化水素の計測

M. Aizawa, Y. Ikariyama, H. Kunoh

D 122

HPLC-ECDによる生体物質の微量分析

(東京慈恵会医科大学 共同利用研究部分析機器室)
°入山啓治, 吉浦昌彦, 岩本武夫

1. 1973年, Kissinger ら[1]がカテコールアミン(CA)のクロマトグラムを電気化学的にモニターすることに成功して以来, CAは高速液体クロマトグラフィー-電気化学検出(HPLC-ECD)システムにより定性定量分析される場合が多くなった。定電位分極下で酸化又は還元電流を示す物質は全て本システムによる分析対象となる。今回は、医学で重要な生体物質のHPLC-ECDによる分析実施例を紹介する。

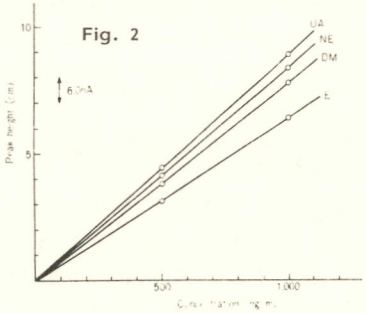
2. Fig. 1に, 我々が最適化したアルミナ法[2]で, ラット全脳を前処理したカテコールアミンのクロマトグラムを示す。ノルエピネフリン(NE)とドーパミン(DM)が検出された。検出感度は数pgであり、電位設定は+800 mV vs. Ag/AgClであった。

Fig. 1



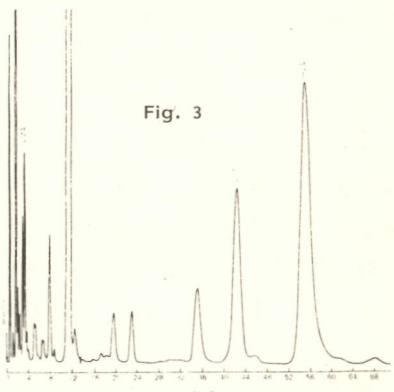
3. CAのアルミナへの吸着は選択的であるといわれているが, Fig. 1に示されるように, 陽分極下で酸化電流を示す未知ピーク成分が認められた。これらの未知ピーク成分の同定を試みたところ, Xはアスコルビン酸(AA), Yは尿酸(UA)のピークであることが分った。[3] この知見を礎に, HPLC-ECDによるAAとUAの分析手法を確立した。[4] 特に, 血清中のUAは, その絶対値が求められるようになった。[5]

Fig. 2



4. Fig. 3に, 小児悪性の神経芽細胞腫の手術前の尿の酢酸エチル抽出物のクロマトグラムを示す。術後のそれは, ほとんどのピークの消失が観察され, 診断のマーカーとなる未知物質の存在が分った。[6]

Fig. 3



5. 以上実施例を紹介した。分析条件, 実施例の詳細, これら分析手法の臨床的意義については、口頭で発表する。

[References] 1) P.T. Kissinger, C. Refshauge, R. Dreling, and R.N. Adams, Anal. Lett., 6 (1973) 465. 2) T. Iwamoto, M. Yoshiura, Y. Ozaki, and K. Iriyama, Jikeikai Med. J., 29 (1982) 361; K. Iriyama, M. Yoshiura, and T. Iwamoto, Jiekikai Med. J., 30 (1983) 30; T. Iwamoto, M. Yoshiura, and K. Iriyama, Jikeikai Med. J., 30 (1983) 123. 3) T. Iwamoto, M. Yoshiura, and K. Iriyama, Jikeikai Med. J., 30 (1983) 177. 4) M. Yoshiura, T. Iwamoto, K. Iriyama, T. Kanki, Y. Kato, H. Sekino, and N. Nakamura, Jikeikai Med. J. 30 (1983) 235; T. Iwamoto, M. Yoshiura, and K. Iriyama, J. Chromatogr., 278 (1983) 156. 5) K. Iriyama, M. Yoshiura, T. Iwamoto, T. Hosoya, H. Kono, and T. Miyahara, J. Liquid Chromatogr., in press. 6) M. Yoshiura, T. Iwamoto, K. Iriyama, T. Tokoro, Y. Eto, and K. Maekawa, Jikeikai Med. J., 30 (1983) 251.

K. Iriyama, M. Yoshiura, and T. Iwamoto

D123

緩衝能曲線のライフサイエンスへの応用の可能性

理化学研究所　　辻　啓一

1. 緩衝能曲線（β-pH曲線）について

Van Slyke の定義による緩衝能βは，dB/dpH（Bは加えた強塩基のモル濃度）であらわされ，その大きさは液中の弱Brønsted酸の解離定数，その濃度，及び液のpHの関数である．βをpHに対してプロットした緩衝能曲線は，一塩基酸の場合そのpK_a値に等しいpHに極大を示すピークとなり，ピーク高は濃度に比例し，酸の混合物では各成分が示す緩衝能曲線が加成されてあらわれる．そのため緩衝能曲線は，吸収スペクトルとよく似た性質を持つ．Brønsted酸のpK_aはその型（$-COOH$, $-OH$, $-NH_3^+$ etc.）によりおよその範囲が定まっているので，緩衝能曲線は混合物の弱電解質の各種の量的分布を，概略的な一つの図形としてあらわすことになる．

2. 過去の状況

今まで，農学，生物学，医学等の分野で，試料の示すいわゆる「緩衝能」として，試料のpHを一定単位上げるのに要するアルカリ標定液の量を測定するなどの方法で得た値を，試料の特質や成分に関する一つのめやすとして実用している例は多い（食品，培養液，尿，唾液等）．しかしこの方法が与える情報は緩衝能曲線に比べてはるかに少ない（この値は，緩衝能曲線において二つのpHの間の曲線の下側を積分した値に相当する）．今までにも，プロットによって緩衝能曲線を描きそれから情報を得る試みもなされているが，一般的な方法とはなっていない．その一因は，測定を繰返してβを計算する煩雑さと精度の低さにあったと思われる．

3. 現在の状況

演者は最近に比較的簡単なアナログ回路と，pH計，滴定装置を用いて緩衝能曲線の自記装置を実用化し，主として食品関係で多くのデータを得，味覚や商品価値との間に良い相関があり得ることをたしかめた．bioscience, biomedicine においても生体試料の弱酸，弱塩基組成は食品と同じく重要である場合が考えられ，この方法の潜在的価値を発展させることを考えてきた．これらについて実例について論じて見たい．

参考文献：（1）K. Tsuji, Agr. Biol. Chem., 46, 677 ('82). (2) 辻　啓一　農化, 56, 767 ('82). (3) 辻，竹尾　忠一．農化，57，461 ('83). (4) 辻，藤波博子．味噌の科学と技術，343，16 ('82). (5) 田中　秀夫，辻．醸協，78，23 ('83). (6) 辻．化学と生物，21，(11)．印刷中．

K. Tsuji

D 203

電気化学的方法による微生物の資化性試験

味の素（株）中央研究所　°引馬基彦，鈴木浩，安田武夫

1　目的　微生物の資化性試験は，微生物の分類や同定等を行う際に重要である．一般的に微生物の資化性は，試験対象となる基質を唯一の炭素源とする培地に供試微生物を接種，培養して，その生育状態を調べることによつて判定される．この方法は試験に長時間（２４－７２ｈ）を要するうえに，無菌操作などの特殊な技術を要することが難点とされている．

供試微生物を酸素電極面に固定化して微生物電極を構成させ，基質溶液に接触させたときの呼吸活性の変化を電気化学的に検出して，簡単迅速に資化性を調べる方法を検討した．

2　方法　常法によりスラント培地で培養して得た供試微生物を多孔性アセチルセルロース膜に塗布（約１５ｍｇ）したものを，隔膜式酸素電極のテフロン膜に密着させて，微生物菌体を２枚の膜の間に封入しナイロン網で被つて固定化した．この電極にフローセルを図１に示すように装着し，恒温槽中に設置して定温に保ち，フローセル中にリン酸緩衝液（ｐＨ７）を空気とともに一定流量で流通させた．電極の出力電流が一定となつたのち，３０分間隔で試験対象の基質溶液を５分間フローセルに注入して（セル内濃度　１００ｍｇ／ｌ），電極の出力電流の変化を調べた．供試微生物として，かび，酵母，細菌，放線菌からそれぞれ２株，活性汚泥等について，糖類など２９種の基質を対象として試験した．

3　結果　酵母 Trichosporon brassicae （ＣＢＳ　６３８２）を固定化した電極を図１の試験システムに組み込み，緩衝液のみを流通させたとき０．８０μＡの定常電流を得た．グルコース溶液を注入すると電流は急激に減少し，約１０分後に極小値０．５０μＡを示した．これは酵母がグルコースを資化して呼吸活性が活発となり，酸素を消費するためと考えられる．再び緩衝液のみを流通させ定常電流を得たのち，ラクトース溶液を注入したところ，電流の変化は認められなかつた．酵母がラクトースを資化しないためと推察される．各種の基質についての試験結果例を表１に示した．本法を各種の微生物，基質に適用して資化性を判定したところ，従来法とほぼ一致した結果を得た．可溶性澱粉のような資化速度の遅い基質は応答が小さく，本法の適用が困難であつた．

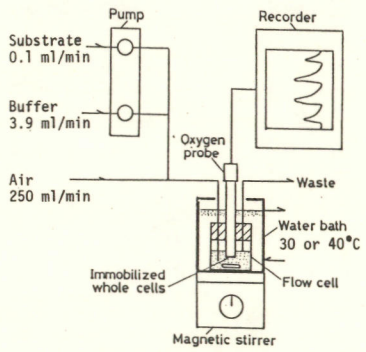


図１　試験装置

表１　試験結果例

測定対象基質	電流減少比	従来法
D-Glucose	100 (%)	+
Lactose	0	-
Sucrose	40	+
D-Maltose	57	+
D-Galactose	21	+
L-Sorbose	16	+
L-Rhamnose	0	-
Trehalose	60	+
Melibiose	0	-
Raffinose	0	-
Soluble starch	0	-
D-Xylose	27	+

M.Hikuma, S.Suzuki, T.Yasuda

D 204

バイオロジカルサスペンジョンの電気特性計測システムの応用

理化学研究所　電波研究所　東京芝浦電気株式会社
柿沼貞徳　坂斎誠　山中正昭　床渡誠　菊地敏幸

（目的）肺、乳ガン放射線治療に高周波誘電加熱(43℃)が併用され、放射線治療で切断されたガン細胞の遺伝子の修復を防ぐ効果を調査し、更にITP, SLE等は赤血球膜へのVirus等の関与による為であり遺伝性Red Cellにおける Cell 特性の感知が医用対症療法に必須となっている。そこで簡易な非破壊検査システムの一装置とし、血液等の流動性の Biological Suspension の中、高周波誘電率測器を試作し、生体膜機能を、分子レベルで理解する為、膜構成分子動性を、ナノ秒蛍光偏光解消法、電気二色性、誘電分散測定 System 装置を併用し、Data processing System 解析を行い、NMR ESR等の分析機器との相関情報が旨く得られるのか、総合解析処理を可能にする為、Dual control system 体系化を試みた、更に荷電膜と Cation（Ca^{++}等）の相互作用を研究対象とした。

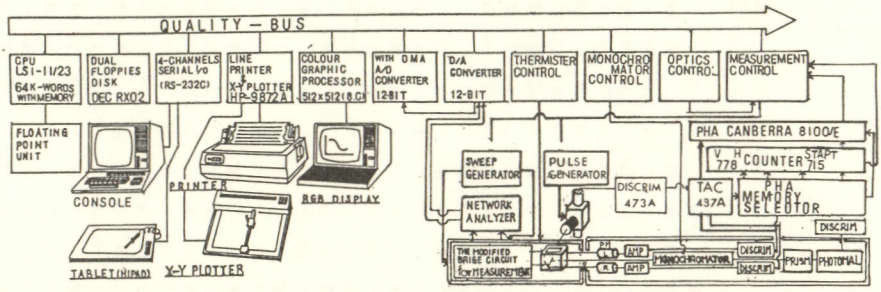


FIG.1 BLOCK DIAGRAM OF THE MEASURMENT SYSTEM & DATA PROCESSING SYSTEM FOR THE NANOSECOND FLUORESCENCE DEPOLARIZATION SPECTROSCOPY (FLUORESCENCE ANISOTROPY DECAY & INTENSITY DECAY OF CHROMOPHORES), FOR THE ELECTRIC DICHROISM INSTRUMENT, AND FOR COMPLEX DIELECTRIC CONSTANTS & RESISTIVITIES.

（方法）Human Red Cell, S.C.Cell, H.H.Cell, P.M. liposome aq soln, trice HCl Buffer soln を用いSystem計測機にかけた。

（結果）liposome の N.F.O.S., U.V.Spectroscopy 値が pre, main transition とも一致。pre(36.7→37.5°C) main(40.1→41.6°C) 共 Ca^{++} cation(300mM) 添加による"ゆらぎ"効果が転移 enthalpy の減少の結果、liposome表面電荷が負に帯電し、Cation 吸着・架橋現象へ発展する状況を誘電分散で予想可能。β分散(2MHz→800kHz) α分散(20→8KHz)と低周波数側に移動(Ca^{++} cation 効果)する。Red Cell が酸母に比し、誘電分散大、抵抗率小で Cell 内外情報と Red Cell の Deformabilyty と相関有り。

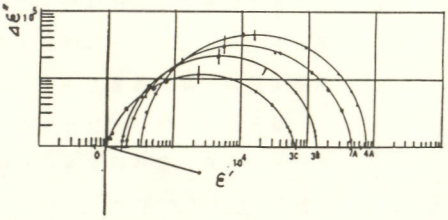


FIG 3 Cole-Cole plots of the data

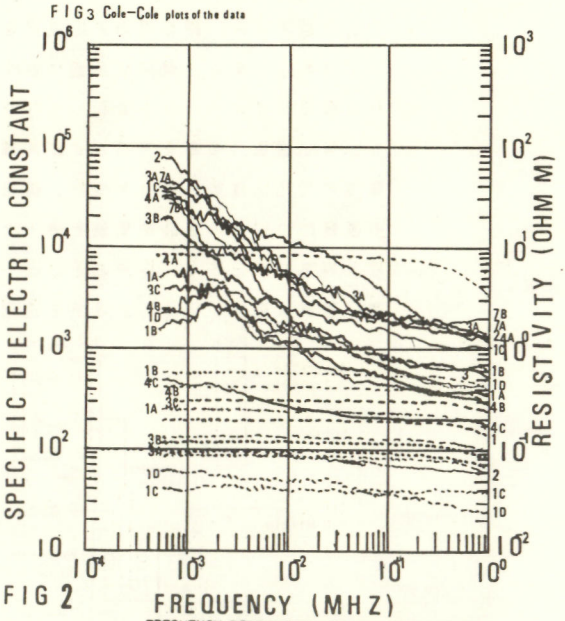


FIG 2

FREQUENCY DEPENDENCE OF REAL AND IMAGINARY PARTS OF COMPLEX DIELECTRIC CONSTANT AND RESISTIVITY FOR SACCHAROMYCES CEREVISIAE CELL SUSPENSION(1), HUMAN BEING RED CELL SUSPENSION(2), PURPLE MEMBRAN SUSPENSIONS(1.168 g/cc.4) (1.149 g/cc.5), HALOBACTERIUM HALOBIUM CELL SUSPENSION(7), LIPOSOME(3) DPPC

S.KAKINUMA　S.SAKASI　M.YAMANAKA　M.TOKONAMI　T.KIKUTI

D205

リンパ球の電気化学的応答

東京農工大学工学部　°友藤 誠，大坂武男，小山 昇
東京女子医科大学腎センター　早坂勇太郎，太田和夫

【目的】　免疫電極に代表されるように電気化学的アプローチによる免疫反応の研究が注目されてきている[1~3]。電気化学的手法は免疫反応の分野で従来用いられている方法と比べて，操作が簡単でかつ短時間で結果が得られ，さらに従来の方法では得られない新たな情報（リンパ球と電極との電子のやりとりによる酸化還元反応など）が得られると期待できる。本報告では，リンパ球，Raji細胞，免疫複合体（IC），suppressor soluble factor（SSF）の電気化学的応答をサイクリックボルタンメトリーで検討した結果について述べる。

【方法】　リンパ球はヘパリン加末梢血を遠心分離した後 nylon wool column を用いてTリンパ球とBリンパ球に分離し，Raji細胞は CO_2-incubator で継代培養したものを用いた。ICは aggregated human IgG とRaji細胞を反応させて測定用とし，SSFはヒトリンパ球の混合リンパ球培養反応で産生されたものを用いた。任意の細胞数を含む生理食塩水あるいはリン酸緩衝溶液中で，リンパ球やRaji細胞などの酸化還元反応に対するサイクリックボルタモグラムを観察することにより，これらの電気化学的挙動，細胞数とピーク電流値（i_p）との相関性，i_pの電位走引速度への依存性等を検討した。

【結果】　リンパ球，Raji細胞，IC，およびSSFの還元反応が吊り下げ水銀電極で観察され，そのピーク電位（v_p）はSSFで約-2.0V vs.SSCE，リンパ球，Raji細胞およびICで約-1.9Vであった。これらのv_pは電位の走引速度を速くするとより負の電位方向にシフトし，また酸化電流が見られないことからこれらの化学種の電極反応は非可逆反応であるか，あるいは還元生成物が化学反応によって電気化学的に不活性な化学種になると考えられる。細胞数は同じでも観察されたi_pは異なり，その大きさは Raji細胞 > Tリンパ球 > Bリンパ球の順であった。最初の電位走引で得られたi_pは（走引速度）$^{1/2}$に比例し，i_pはリンパ球およびRaji細胞の電極表面への拡散支配の電流であることがわかった。このときのi_pと細胞数との間には正の相関性が見られた（Fig.1）。ICの還元反応はRaji細胞と同じ電位（約-1.9V vs.SSCE）で起こるが，ICの方がRaji細胞だけの場合よりもi_pが大きいことがわかった。また，抗体産生に対する抑制率の高いSSFの還元反応に対するi_pは，抑制率の低いSSFのそれよりも小さいことがわかった。

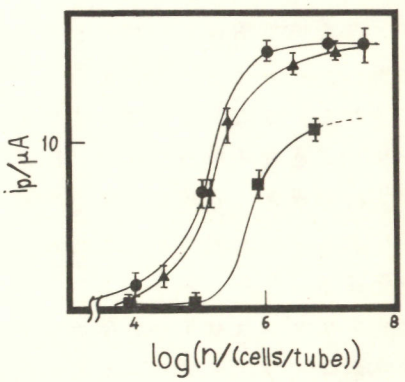


Fig.4. Relationship between cathodic peak current(i_p) and cell number(n).(●):Raji cell, (▲):T cell,(■):b cell.The values of peak current were estimated from the cyclic voltammograms obtained with HME(area:0.023cm^2) at the scan rate of 20mV/s in saline solutions containing T,B or Raji cell.

参考文献

1) K.R.Wehmeyer,H.B.Halsall,W.R.Heineman,Clin.Chem.,28,1968 (1982).
2) 加納健司，池田篤治，千田貢，日本農芸化学会昭和57年度大会講演要旨集，P.328 (1982).
3) 山本直登，坪村宏；免疫電極，化学，36，538 (1981).

M.Tomofuji, T.Ohsaka, N.Oyama, Y.Hayasaka, K.Ota

D 206

電極による細菌の識別

東京農工大・工　°中島壽昭　松永是

1．細菌の識別は，従来，発酵生産物による方法，選択培地を用いたコロニー法，顕微鏡による直接観察法などによって行われてきた。これらの方法は，煩雑で長時間を要し，また熟練した技術を必要とした。そこで，前回，細菌の懸濁液を用いた電気化学的識別法を発表した。しかし，前回の方法では再現性が乏しいため，新たな方法を開発した。今回は寒天培地に生育した菌をメンブランフィルター上に取り出し，これを直接電極に付け，サイクリックボルタメトリーによって，グラム陽性菌と陰性菌の識別を行った。

2．Lactobacillus fermentum その他2種，Staphylococcus epidermidis その他2種，Streptococcus sanguis その他5種，Eschericha coli，Salmonella typhimurium，Proteus vulgaris を Rogosa 寒天培地で37℃，16時間，好気的に静置培養した。各々のコロニーをかき取り，0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0）に懸濁させ，これをメンブランフィルター上に滴下し，細菌をフィルター上にのせた。そして，これをB.P.G電極（Basal plane pyrolitic graphite）に直接つけ作用極とし，対極には白金線，そして，参照電極には飽和甘コウ電極（S.C.E.）を用い，0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0）10mlのはいったH型セルを使って，サイクリックボルタメトリーにより電気化学的挙動を測定し，i－E曲線を求めた。

3．グラム陽性菌であるL.fermentum他2種，Stap. epidermidis他2種，Strep. Sanguis 他5種のi－E曲線を求めたところ特異的なピーク電流が得られた。これらの菌のピーク電位は，0.68±0.01V（vs S.C.E）の範囲内の値になった。また，グラム陰性菌であるE. coli，S.typhimurium，P. vulgarisのピーク電位は各々，0.72±0.01，0.70±0.01，0.72±0.01V（vs S.C.E.）であった。これらのピーク電位の値は3回以上測定しその各々のピーク電位の範囲を表したものであり，再現性が高いことがわかる。Tableのようにグラム陽性菌と陰性菌を電気化学的に識別できることが示された。さらに，ピーク電位の差について考察してみた。プロトプラスト及びスフェロプラストからはほとんどピーク電流は得られなかった。またグラム陰性菌も陽性菌もいずれの場合も電極反応する物質が細胞壁内に存在するCoenzyme Aであることが明らかにされた。したがって，ピーク電位は細胞壁構造に大きく依存すると考えられる。グラム陽性菌はペプチドグリカン及びテイコ酸からなる細胞壁で覆われるのに対し陰性菌はペプチドグリカン層とタンパク，脂質，糖脂質からなる層による二重構造を持つ。したがって，CoAをとりまく局部的な構造の違いにより，グラム陽性菌と陰性菌のピーク電位が異なったものと解釈される。この方法は細胞壁構造の違う細胞の識別に応用できると思われる。

Table. Peak potential of various bacteria

Strain	Gram's stain	Peak potential V(vs S.C.E.)	Cell numbers
Lactobacillus fermentum	positive	0.68±0.01	5×10^8
Staphylococcus epidermidis	positive	0.68±0.01	1×10^8
Streptococcus sanguis	positive	0.68±0.01	2×10^8
Eschericha coli	negative	0.72±0.01	1×10^8
Salmonella typhimurium	negative	0.70±0.01	5×10^8
Proteus vulgaris	negative	0.72±0.01	2×10^8

T.Nakajima, T.Matsunaga

D207

細胞活性の電気化学的制御

東京農工大・工　°南波洋一，松永是

1．特定の細胞のみを選択的に活性を制御する方法の開発はガンの治療など医学分野への応用も期待され，重要な意義をもつ。すでに奥着らは細胞が特定電位で電極反応し，これを測ることにより細胞の識別が可能であることを報告した。本研究においては，Saccharomyces cerevisiae をモデル細胞とし，細胞ー電極間電子移動反応に関与している電極活物質（CoA）を電気化学的手法を用いて反応させることにより細胞の活性を制御し，しかも特定の電位において特定の細胞種のみを選択的に制御する方法の開発を試みた。

2．12時間好気的に培養した S. cerevisiae を集菌後，0.1Mリン酸緩衝溶液（pH 7.0）に懸濁させ，菌体を単層でメンブランフィルター上に固定化した後この菌体をBPG電極（作用極）上に装着した。25mlH型セルに0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0）を入れ，対極には白金線，そして，参照電極には飽和甘コウ電極（S.C.E.）を用い，電気化学的手法により菌体上の電極活物質を定電位電解または電位走査を繰り返すことにより反応させた。反応後，菌体の呼吸活性を酸素電極を用いて測定した。

3．S. cerevisiae についてサイクリックボルタメトリーを用いて電位走査を行ったところ，0.74V vs S.C.E 付近に特異的な電流のピークが得られた。そこで細胞表面についている電極活物質（CoA）を反応させるため0~1V vs S.C.E で電位走査を繰り返したところ，1回のサイクリックで約40%，2回で約60%，3~10回で約70%呼吸活性が阻害された。次に走査電位を種々に変えサイクリックを3回ずつ行ったところ，0~0.7Vまでは0.8Vまで電位走査したとき著しく呼吸活性が阻害され，約40%まで活性が低下した。以上の結果よりサイクリックボルタメトリーのピーク電位（0.74V vs S.C.E.）付近で呼吸活性が阻害されることが示唆された。そこでこの電位で定電位電解を行い電解時間と呼吸活性の阻害の関係を調べたところ，時間とともに活性が阻害され，10分で75%まで活性が減少した。そこで様々な電位で10分間定電位電解を行い，電位と活性阻害の関係を調べたところ，0.7~0.75V vs S.C.E で最も効率よく呼吸活性が阻害された。このときの電極表面のpHを測定したところ，ほぼ中性であり，このことからこの呼吸活性の阻害が電極表面のpHの変化によるものではないことがわかった。また，電極表面を透析膜で覆ったり，細胞をプロトプラスト化して細胞表面に電極活物質がついていない状態にした場合，呼吸活性の阻害はほとんどみられなかった。これらのことからこの呼吸活性の阻害は細胞の表面についている電極活物質が電極表面へ泳動することによってのみ起こるのではなく，電極活物質が電極で反応することにより呼吸活性に影響を与えていることが明らかになった。また，Bacillus subtilis（グラム陽性菌），Escherichia coli（グラム陰性菌）を同様の方法で定電位電解させたところ，それぞれのサイクリックボルタメトリーのピーク電位付近で最も効率よく呼吸活性が阻害された。このことから特定の電位において特定の細胞種のみ選択的に制御できる可能性が示唆された。

Y,Namba, T.Matsunaga

D208

ハイブリドーマ培養における電気パルスの効果

（東京工業大学資源化学研究所）軽部征夫，松岡英明，○鈴木正康，鈴木周一
（ヤマサ醤油研究所）　杉　正人

1．免疫した脾細胞と骨髄腫細胞の融合細胞であるハイブリドーマが分泌するモノクローナル抗体は単一の抗原決定基とのみ反応する特異性の高い抗体で，医療診断，バイオエレクトロニクス，バイオテクノロジーなど広い分野への応用が期待されている。しかしハイブリドーマは増殖速度が遅く大量のモノクローナル抗体の生産を困難にしている。演者らは，ハイブリドーマの大量培養に関する一連の基礎研究を行なっている。本研究ではハイブリドーマに電気パルスを印加して，その増殖促進を図った。

2．抗サイクリックＡＭＰ抗体を分泌するマウス由来のハイブリドーマを図1に示す培養器を用いて，牛胎児血清10％を含むRPMI1640培地中で培養した。透明導電性ガラスと白金網電極との間に5 kHzの矩形パルスを5秒毎に0.5秒間印加した。細胞数は血球計算板で，乳酸濃度は高速液体クロマトグラフィーで測定した。

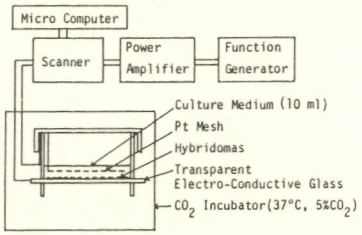


図1　装置図

3．<u>細胞数と乳酸濃度の相関</u>：細胞の増殖過程における，細胞数と，この細胞の主要代謝産物である乳酸の濃度との関係を調べたところ，両者の間に非常に良い相関が認められた。すなわち乳酸濃度から細胞数が推定できることがわかった。

<u>電気パルスによる増殖の促進</u>：電極間に8 Vの電気パルスを印加しながら培養した場合と，電気パルスを印加しない場合とについて，培地中の乳酸濃度変化を比較したところ，図2に示すように，電気パルスを印加した場合には乳酸濃度が高く，その差は48時間後には最大29％となった。しかし最終到達濃度は，ほとんど差が認められなかった。これは培地中の必須成分がほとんど消費されてしまったからと考えられた。この結果から，電気パルスはハイブリドーマの増殖速度を増大させることがわかった。

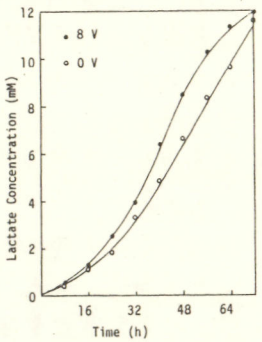


図2　増殖促進効果

<u>電圧の影響</u>：電極間にかける電圧（パルス高）を変えて，48時間培養した。この場合の培地中乳酸濃度を測定し，比較した。5 V以上で乳酸濃度の増加が見られ，8 Vで最大になった（図3）がそれ以上の電圧ではかえって効果は小さくなった。

さらに，この増殖促進効果の機構について検討すると共に，この効果を実際の大量培養に応用する試みも行なった。

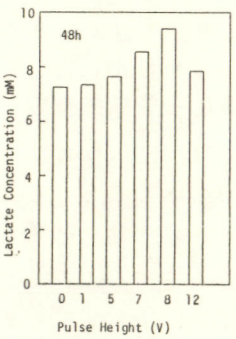


図3　電圧の影響

I. Karube, H. Matsuoka, M. Suzuki, S. Suzuki, M. Sugi

D 209

細胞吸着の電気化学制御

筑波大学物質工学系　相澤益男　○豊島武博

1．最近固体表面における細胞吸着を制御する研究が活発に行われるようになった。しかし多くの研究は表面構造の異なる高分子材料の合成に重点が置かれ、電場などの物理的条件によって細胞の吸着特性を制御する試みはほとんど行われていない。演者らは、固体表面の電位により細胞吸着を制御できると考え、ヒツジ赤血球細胞を対象として定電位設定した電極への吸着特性を光学顕微鏡で直接観察する方法を提案した。[1)2)] 本報ではこの方法により、細胞吸着量の電位依存性を明らかにするとともに、赤血球細胞の破壊を電位によって制御できることなどを示す。

2．電極はIn_2O_3をガラス板に蒸着したIn_2O_3透明電極を使用した。電極には銀ペーストで導線を接続しエポキシ樹脂で絶縁した。ヒツジ保存血から比重遠心法で赤血球を分離しPhosphate Buffered Saline (pH 7.3) で所定の細胞数の赤血球懸濁液を調製した。この細胞懸濁液9 cm^3をガラス容器に入れ光学顕微鏡の試料台上に固定した。In_2O_3透明電極(作用極)、白金電極(対極)、および塩橋を介して銀塩化銀電極(参照極)を測定セル内に設置してポテンショスタットに接続した。透明電極の電位を所定の値に設定し電極表面に吸着する赤血球の数および形態を測定した。なお送液ポンプで液を循環して細胞懸濁液の撹拌を行った。

3．ヒツジ赤血球懸濁液(4×10^6 cm^{-3}) 9 cm^3 中でIn_2O_3透明電極の電位を0.6 V vs. AgA_gClに設定した。赤血球は電極表面に徐々に吸着し、吸着量は時間とともに増大した。赤血球吸着量の時間変化をFig.1に示す。次に、ヒツジ赤血球懸濁液(6.7×10^6 cm^{-3}) 9 cm^3 中でIn_2O_3透明電極の電位を所定の値に6分間設定し表面に吸着する細胞数を測定した。赤血球吸着の電位依存性をFig.2に示す。赤血球吸着量は−0.2 Vから0.4 V付近まで電位が正になるほど増大し、0.4 V以上で減少する傾向が認められた。1.4 Vにおいては表面に吸着した赤血球および電極近傍の赤血球が破壊される現象が認められた。1.4 V以上の電位では赤血球の破壊速度が電位に依存して変化した。以上の諸結果にもとづき、細胞吸着の電位制御について考察する。

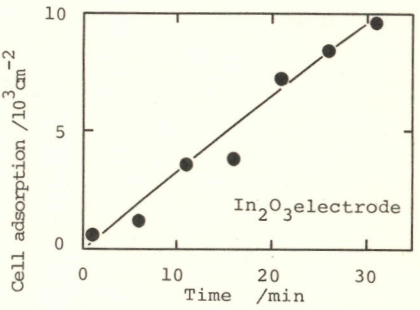


Fig.1 Potential controlled adsorption of sheep erythrocyte.

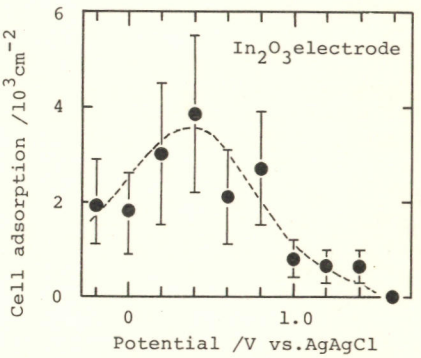


Fig.2 Dependence of erythrocyte adsorption on electrode potential.

1) 相澤．豊島．碇山．日本化学会 第48秋季年会予稿集
2) 相澤．豊島．Polymer Preprints, Japan, 32(8), 1983 (1983)

M. Aizawa　T. Toyoshima

光電気化学

（セッションチェアマン　藤　嶋　　昭）

E101～E116
依頼講演ES-1
E119～E124
E201～E224
D211～D220

D・E会　場

E 101

光励起ZnO電極上におけるブドウ糖の酸化

名古屋工業大学　°加藤民彦，前川悦朗
東京大学工学部　藤嶋昭，本多健一

1．はじめに

演者らはすでに，光励起されたZnO電極表面でギ酸イオン，ホルムアルデヒド，メタノールなどが効率よく二酸化炭素までアノード酸化されることと，そのとき観測される電流二倍効果を詳しく調べ報告した。ブドウ糖は自然界で植物により二酸化炭素と水と太陽光から合成されており，原料として豊富に在存する。そこで今回は，以上の電流二倍効果の延長上にあるものとしてこのブドウ糖をとりあげて光電極反応を調べた。

2．実験

ZnO電極は，市販特級ZnO粉末を常法で成型，焼結し，電極に仕立てた。電極反応はポテンシオスタットを用いる三電極方式と，短絡するときの二電極方式を用いた。照射光には500W超高圧水銀灯の360±30nm波長光を用いた。

3．結果と考察

中性電解液中においてブドウ糖を添加したときの電流－電位曲線を図1に示した。ブドウ糖濃度0.05，0.5，1Mでもそれほどの光電流の増加はみられず，最大値は0.5Mにおいて増加率1.34倍であった。

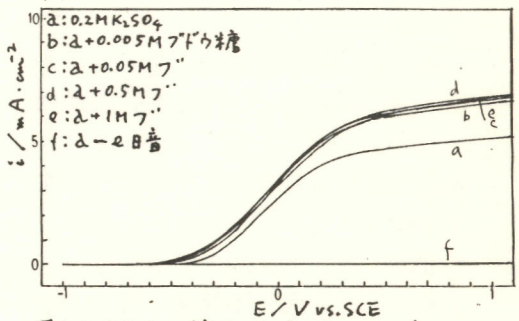


図1 ZnO/ブドウ糖系 電流-電位曲線

pH12.5付近の電解液中では，ZnO電極はアノード溶解せず安定化されている。この溶液を用い，ブドウ糖添加による電流－電位曲線を測定した。（図2）　ブドウ糖添加0.1Mで飽和光電流は1.56倍までに達した。正孔反応によって生じた中間体R^{+}の伝導帯への電子放出反応に対し未反応のブドウ糖が何らかの抑制作用をはたらいているためにそれほど大きな光電流増加を示さなかったと考えられる。光強度を小さくしたところ，光電流の増加率は最大1.77倍に達した。電流二倍効果に対する光強度依存性もみられたわけである。

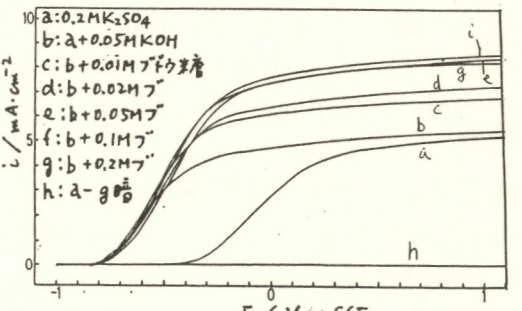


図2 ZnO/ブドウ糖，OH⁻系 電流-電位曲線

光照射下における反応生成物の分析をおこなった。pH 12.5においてZn^{2+}の生成は観測されなかったが，CO_2は定量分析された。正確な反応式がまだ書けないのでCO_2生成の電流効率を断定できないが，効率よくブドウ糖が酸化されているらしい。

Tamihiko KATO, Etsuro MAEKAWA, Akira FUJISHIMA, Kenichi HONDA

E 102

p-GaAs光カソードにおける芳香族ニトロ化合物の光電気化学挙動

神奈川大学工学部　小早川 紘一，加藤栄一，山辺武郎
東京大学工学部　藤嶋 昭

1．金属電極上で二電子酸化される物質あるいは二電子還元される物質が半導体光電極で電流二倍効果を示すことが知られているが、四電子反応や六電子反応をする物質では、このような挙動が起こるか否か知られていない。本報では、金属電極上で四電子還元される芳香族ニトロ化合物のp-GaAs電極（酸性溶液中）における挙動を調べた。

2．実験は回転リング・ディスク電極を使っておこなった。p-GaAs単結晶を円形に加工してディスク電極とした。ニトロ化合物などの光電極挙動は断続光照射下で調べた（照射時間，光遮断時間ともに1秒。照射光－500nm以上の波長のXe光）。支持電解質溶液は0.1 mol/dm³硫酸とした。水素発生反応の量子収率は光熱分光法で調べた（照射波長632.8nm）。

3．水素発生光電流（図1,2の曲線1）は－0.9V（SCE）から負の電位ではほとんど飽和し、632.8nmの光における量子収率は0.8～0.9であった。ニトロベンゼンを加えると光電流は最大2.2倍に増大した（図1の曲線3）。反応生成物はフェニルヒドロキシルアミン（金属電極上では四電子還元によって生成）であった。反応メカニズムを明らかにするために、還元中間体と考えられるニトロソベンゼンの挙動を調べた。この場合にも光電流が増大した（図2の曲線3）。図2では電流の増加率が小さいが、これはGaAs電極を励起する光が電解液中で吸収されたためで、このフィルター効果を補正すると、電流増加率は2.3であった。反応生成物はフェニルヒドロキシルアミンであった。ニトロソベンゼンがGaAs電極の価電子帯に正孔を注入して還元されること（図2の曲線2と2'）も判ったが，上述のように、この化学種が電流二倍効果で還元されることから、p-GaAs光電極において、ニトロベンゼンは、まず，電流二倍効果によってニトロソベンゼンに還元され、さらに電流二倍効果によってフェニルヒドロキシルアミンに還元される、と考察された。p-ニトロフェノールとp-ニトロソフェノールの場合にも同様の結果が得られた。

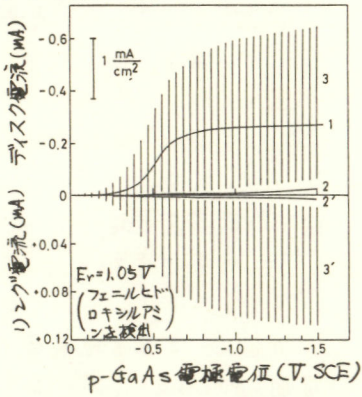


図1．ニトロベンゼンを加えた場合の電極挙動（曲線2は暗所、2'は反応2、3'は反応3に対応）

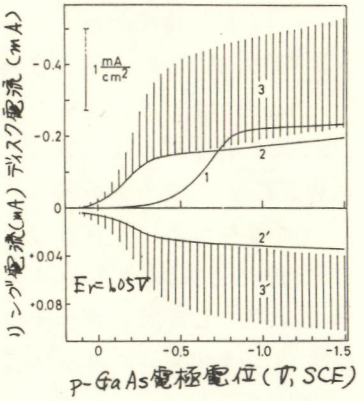


図2．ニトロソベンゼンを加えた場合の電極挙動（曲線2は暗所、2'は反応2，3'は反応3'に対応）

K.Kohayakawa, E.Kato, T.Yamabe, A.Fujishima

E 103

TiO_2 電極を用いたニトロキシドラジカルの光電気化学反応

東大 教養・東大生研

○中村吉伸　會川義寛　鋤柄光則　平澤泠

1　目的　光アノード溶解に対して安定な代表的半導体であるn型酸化チタンとレドックス対を用いる光再生型電池の可能性が議論されている。本研究では、活物質としてニトロキシドラジカルを用い、その反応性、可逆性などの酸化還元挙動を詳しく解析し、活物質としての有効性を検討した。

2　実験　ニトロキシドラジカルとしては、置換基の種類の異なるものを数種選定した（図1）。これらは、ESR用スピンプローブ剤としても使われている。溶媒は、市販一級プロピレンカーボネートをモレキュラーシーブで脱水ののち、二回真空蒸留を行なったものを用いた。支持電解質は、過塩素酸テトラエチルアンモニウムである。単色光（350nm）照射下で、電気化学的三極セルを用い、サイクリックボルタモグラム、光電流過渡応答を測定した。

Nitroxide radicals

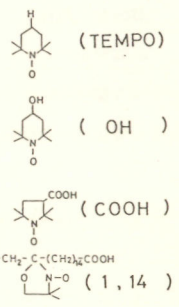


図1 ニトロキシドラジカル

3　結果　サイクリックボルタモグラムの測定の結果、光照射時に、ニトロキシドラジカルによる、新たな酸化還元波があらわれる。そのピーク電位は、ラジカルの種類にほとんど依存することなく、$-0.1\ V$ vs $V_{Ag/AgCl}$ 付近である。またこの電位付近の光電流過渡応答曲線を図2に示す。ニトロキシドラジカルを添加しない場合も同じ様な曲線となるが、添加ラジカルの種類、濃度によって、光照射直後の最大電流 i_p、定常電流 i_s の大きさに、明確な違いがある。ここで、TEMPO（図1参照）を添加した場合の i_p, i_s の電極電位による変化を図3（i_p），図4（i_s）に示す。図より、i_p, i_s とも、特定の電位領域で、はっきりとした濃度依存性があることがわかる。しかし、COOH, OH（図1参照）では、濃度依存性がTEMPOほどはっきりとは現われてはこない。また、(1,14)（図1参照）では、i_s が濃度とともに減少する。以上のように、ラジカルの基本的構造の違いがそれほど大きくないにもかかわらず、各ニトロキシドラジカルの n-TiO_2 電極上での酸化還元挙動にかなりの違いがあることがわかった。このことは、各々のニトロキシドラジカルの、電極表面での反応機構の相違を反映しているものと思われる。

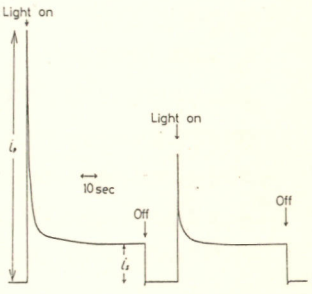


図2 光電流過渡応答曲線

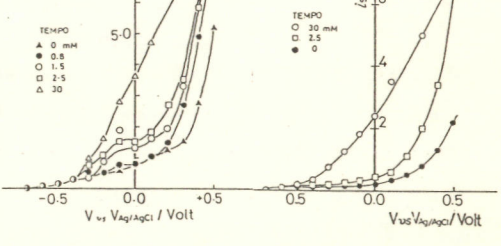


図3 電極電位による i_p の変化

図4 電極電位による i_s の変化

Y. Nakamura　Y. Aikawa　M. Sukigara　R. Hirasawa

E 104

OMCVD酸化チタン薄膜の結晶形態とその光電気化学的挙動

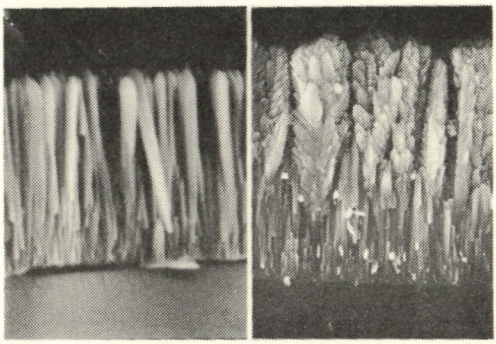
岐阜大学工学部

那須峰次，高橋康隆，箕浦秀樹

1．目的　TiO2は安定な電極材料としてすでに多くの研究がなされているが、その主要な結晶形であるルチルとアナタス各々のenergeticsおよびkineticsは、両相を同じ方法で作成することが困難であるため、異なる作成法によって得られた電極について比較がなされているにすぎない。そこで、本研究ではCVD法により類似の条件下でルチル及びアナタスの選択的析出法を確立すると共に、その結果得られた両者の光電気化学特性を比較検討することを目的とした。

2．方法　TiO2薄膜は、チタンイソプロポキシドを原料とするCVD法により、基質温度350－600°Cでネサガラス上に析出させることにより得た。膜中のルチル含量の決定はX線回折によった。これらの膜の光電極特性は500WXeランプを光源として、主に0.1MNa2SO4水溶液中で測定した。

3．結果　得られるTiO2の結晶形は析出条件、特に基質温度、析出時間に依存し、基質温度450－500°Cで両者が同時に析出することがわかった。Fig．1に示す成長断面写真などによればルチル、アナタスはそれぞれ樹枝状及び柱状結晶として成長し、しかも、析出量が増加するに従い樹枝状のルチルがその枝を広げながら成長することによってアナタスの成長を阻害し、最終的にはルチルのみの成長がみられた。したがってこの条件下では析出時間と共にルチル含量が増加する。このルチル含量が異なる膜を用いて，光電気化学的挙動を検討したところ，ルチル含量の増加に伴なってアノード光電流が減少した（Fig．2）。ルチル電極、アナタス電極についての光電流アクションスペクトルから推測された禁制帯幅はそれぞれ3.0eV、3.2eVとなり、従来からいわれているものに一致する。また，量子効率はアナタス電極の方がルチル電極の2－3倍高かった（Fig．3）。一方、光電流立ちあがり電位に関しては、両者に顕著な差はみられなかった。これらの結果に基づき、両者のenergeticsを検討した。



(A) ——— 5 μm　(B) ——— 10 μm

Fig.1　SEM photographs of cross-sections of anatase (A) and rutile-containing (B) films.

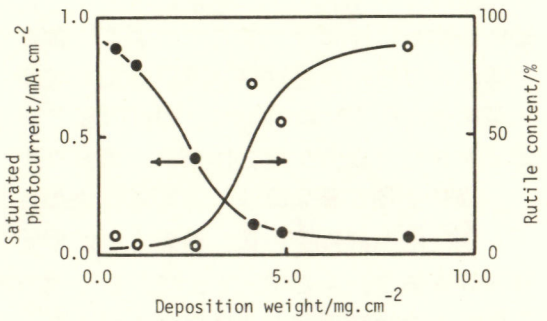


Fig.2　Dependence of rutile content and saturated photocurrent on deposition weight.

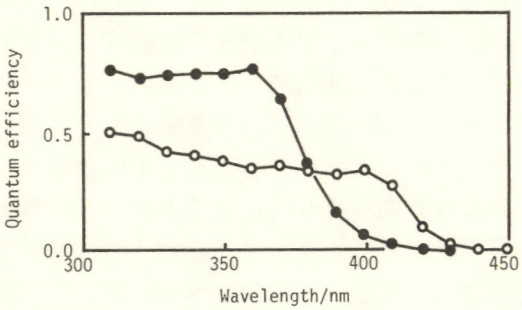


Fig.3　Spectral responses of anatase (●) and rutile (○) photoanodes.

M.Nasu, Y.Takahashi, H.Minoura

E 105

CVD法により作成した配向性二硫化モリブデン(MoS_2)薄膜の光電気化学的特性

京大工　渡辺信淳・°鄭 容宝

1.はじめに

前回の報告において，CVD法によりC軸に配向する被膜について述べた。二硫化モリブデンの光電極について，H. Tributschらは，単結晶を用いて報告をしている。その結果，光が，C軸方向つまり層平面に対して垂直な方向のみに，光応答がありその他の面では，その特性が低下すると述べている。これらのことは，二硫化モリブデンを光電極として使用する場合多結晶体であっても高度にC軸に配向していれば，十分使用できる事を示唆するものである。本研究は，CVD(Chemical Vapor Deposition)法により，$MoF_6-H_2S-H_2$ガス系よりMoS_2被膜を合成し，MoS_2被膜の配向におよぼす諸因子について検討した。そして，得られた被膜の光電気化学的特性について調べた。

2．実験

2－1，二硫化モリブデン被膜の生成

使用した装置は，当研究室試作のCVD装置である。WF_6は高純度のものをそのまま用いた。H_2およびAr，H_2Sガスは，高純度のものを脱湿後そのまま用いた。基板として，等方性黒鉛(IG-11)をエメリーペーパー1200番で研摩後用いた。

2－2．二硫化モリブデン電極

次の電極について測定を行った。

①CVD法により作成した二硫化モリブデン被膜
- C軸に配向したもの→反応温度 600°C
- 多結晶体のもの → 反応温度 400°C

②天然結晶 → 新潟梅川鉱山産

各電極は，1cm^2角に調節し裏面より導伝性ペーストによりリードをとりガラスホルダーに入れエポキシ樹脂でシールした。電解液は，0.1M KCl溶液を用い，光源は，200Wハロゲンランプを用いた。



図1．CVD法より作成した二硫化モリブデン被膜の表面SEM像．
反応温度：600°C

3．結果および考察

3－1，二硫化モリブデン被膜の配向生成 → 被膜の配向性は，反応温度に著しく影響を受ける，400°Cで生成させたものは，X線回折よりすべての回折線が確認でき，多結晶体であると思われる。しかし，600°C生成したものは，00l 回折しか認められず，図に示す様に板状の小片が重ってC軸に配向している様子がわかる。

3－2，二硫化モリブデン被膜の光電気化学的特性 → 得られた被膜は，すべてn型であった。とくに600°Cで生成した被膜は，天然のものと同程度の性能を示した。

N. WATANABE, Y. CHONG

E 106　溶融塩電解により得られるCdSeの膜の析出形態と光電気化学的特性

岐阜大学工学部　°根来宏昭，箕浦秀樹，上野康定

1. 演者らは塩化物溶融塩からの電析によりCdSe薄膜を作成し得ることを前回報告した。今回は，析出物の分極曲線及び析出物の分析，形態などを調べ、その析出機構を明らかにすると共に、それら析出物を電極として使用した場合の光電極特性をも調べた。

2. 電解浴として、共晶組成KCl-LiClを支持塩とし、それにCd源($CdCl_2$) Se源(Na_2SeO_3)を加えた溶融塩を用いた。電解実験はN_2ガス雰囲気下、主に450°Cの温度で行い，作用極と対極には黒鉛，参照極にはAg/AgCl電極とした。実験は、すべて電位規制下で行った。

3. 作用極の電位をカソーディックにスイープすると、Cd及びSeの析出電位のいずれよりも貴な電位からカソード電流が流れ始め、Fig.1に示すように3つの電流プラトーがあらわれた。-0.4～-0.7Vの間の電位で電解を行ったところ、いずれの電位においてもCdSeの析出が確認された。-0.6Vより卑な電位で析出させた場合には、析出後直ちにアノード分極したところ、顕著なストリッピング電流が見られると共に脱酸素が不十分だとCdOの副生がみられたことから、-0.6Vより卑な電位では、CdSeとしての析出に加えてCd及びSeの析出がおこるものと推論された。析出した結晶の形態は、析出電位に強く依存し(Fig2)，-0.4Vでは針状及びホロー結晶，-0.5Vではホロー結晶，-0.6Vでは樹枝状結晶，-0.7Vでは柱状結晶でおおわれた薄膜となった。

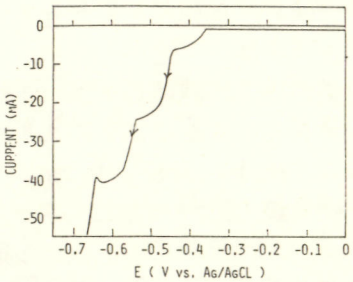
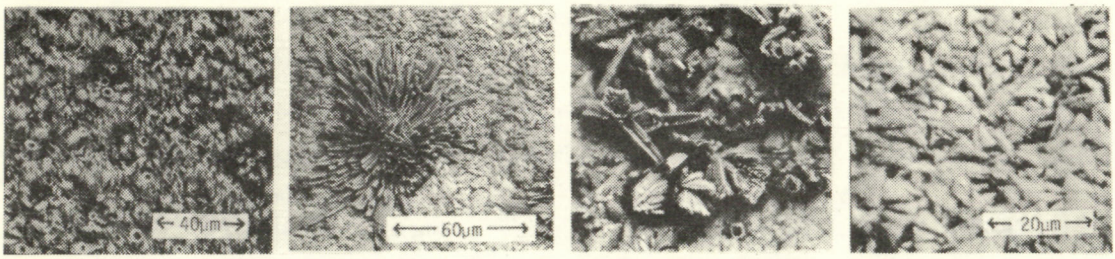


Fig.1 Voltammogram in KCl-LiCl-$CdCl_2$-Na_2SeO_3. sweep rate 0.1mV/s

これらの析出物を光電極として硫化物溶液中における分極曲線を求めたところ、-0.5V以上で析出させたものでは、被ふくの不十分さにより大きい暗電流がみられたもののいずれの電位で析出させたものも典型的なn型半導体としての応答を示し，光電流の大きさもほぼ同等であった。また，光電流のアクションスペクトルについても析出電位依存性は，ほとんどみられなかった。



(A)　(B)　(C)　(D)

Fig.2 SEM photographs of layers deposited at 450°C from fused salt
Deposition potential: (A) -0.4, (B) -0.5, (C) -0.6, (D) -0.7 V vs. Ag/AgCl

T. Negoro, H. Minoura, Y. Ueno

E 107

電気泳動析出CdSe薄膜電極の表面処理と光電気化学特性

岐阜大学工学部　°杉浦 隆，箕浦 秀樹，上野 康定

1．演者らは、すでに、電気泳動析出法によるカドミウムカルコゲナイド薄膜の作成条件ならびに、この種の薄膜を湿式光電池の光アノードに用いた場合の光電気化学特性について調べてきた。今回は、この方法により作成したCdSe薄膜電極をフォトエッチング又はZn^{2+}イオンを含む溶液で処理することによる表面モルフォロジーの変化とこれに関連する光電気化学特性について報告する。

2．電気泳動析出によりネサガラス基板上に形成したCdSe薄膜を窒素気流中600～700℃で熱処理したものを電極に用いた。これを白金黒対極と組み合わせて1M $ZnCl_2$水溶液中に挿入し、短絡状態で光照射することによりフォトエッチングを行った。その後、ただちに蒸留水で洗浄してポリ硫化物溶液に浸し、表面に残留するSeを除いて測定に供した。また、亜鉛表面処理として$ZnCl_2$，$ZnSO_4$，$Zn(Ac)_2$水溶液等のZn^{2+}イオンを含む溶液への浸せき処理を行った。そして、蒸留水で洗浄後測定に供した。

3．Fig.1にフォトエッチング前後のCdSe薄膜表面のSEM像を示す。フォトエッチングにより、それぞれの粒子の表面が網目状に溶出しているのがわかる。このことから、表面不純物の除去及び表面反射の抑制、さらには、実表面積増大による電子－正孔の分離効率の改善が期待される。Fig.2には、亜鉛表面処理前後の分極曲線を示す。この処理により光電流の立ち上がり電位附近のカソード暗電流が減少しており、電池特性における開回路電圧の増加が期待される。また、$ZnSO_4$，$Zn(Ac)_2$水溶液への浸せき処理に対しても同様な結果が得られた。オージェ電子分光法による表面組成分析によれば、3時間浸せきした試料についてのみ亜鉛の存在が確認された。数分間の浸せきでこの処理の効果があることから、極微量の亜鉛が影響していると考えられる。Fig.3に電池特性における以上の処理の効果を示す。未処理の電極(A)に対して、フォトエッチングを行った電極(B)では短絡電流密度が、亜鉛表面処理を行った電極(C)では開回路電圧が増加し、2つの処理を併用した電極(D)では、両者の効果が同時に現れている。

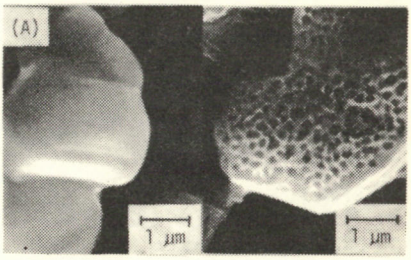


Fig.1 photographs of electrode surface before(A) and after(B) photoetching

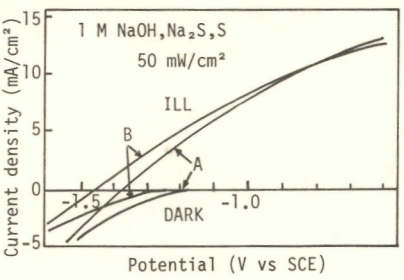


Fig.2 Current-potential curves of CdSe electrode before(A) and after(B) soaking in 1M $ZnCl_2$ solution

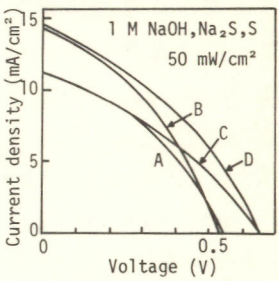


Fig.3 Effects of surface treatments on cell performance

T. Sugiura, H. Minoura, Y. Ueno

E 108

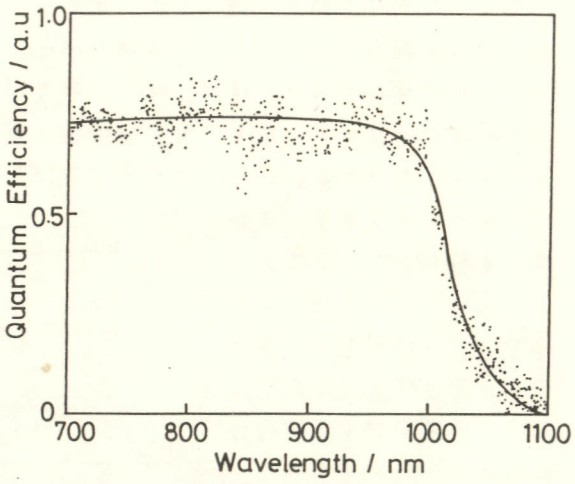
InSe 単結晶電極の光電気化学的挙動

北海道大学・理学部　魚崎浩平・喜多英明

(序)　InSeはエネルギーギャップが約1.2 eVの層状構造の半導体であり，光電気化学セルの電極として興味ある材料である。しかしInSeの光電気化学的挙動については，McCann らの簡単な報告があるに過ぎない。しかも彼らの用いた半導体はn，p型を示しており半導体としての特性も余りすぐれたものとは言えない。ここではp-InSe 単結晶電極上での光電気化学的水素発生反応について検討した結果について報告する。

(実験)　本研究で用いたInSeはZnが0.1％ドープされたp型半導体であり，In-Zn合金を融着後 500℃で約5分加熱する事によりオーミックコンタクトを得た。劈開面を電極面とした。光源は500Wキセノンランプであり，熱線吸収フィルターあるいはモノクロメータを通して電極面を照射した。対極には白金フォイル，参照極には銀－塩化銀電極を用い，北斗電工(株)製のポテンショスタット(HA-301)とファンクションジェネレータ(HB-105)を用いて電位をコントロールした。電流－電位曲線は直接X－Y記録計上に描かせるか，PC-8801でコントロールされた電子シャッターの開閉前後の定常電流をAD変換器によりPC-8801中に取り込みモニター上に描かせた。また量子収率－波長関係はキセノンランプの強度変化が非常に大きい波長領域(700nm－1100nm)で測定する必要があるので，光電流と光パワーメーター(安立電気(株)，ML94A；MA97A 光検出器)で測定した光強度を同時にAD変換器によりPC-8801にとりこみ，受光器の感度補正を行なった上，モニター上に出力した。

(結果)　0.5M H_2SO_4 中では約 -0.7 V (vs. Ag/AgCl)，1M NaOH 中では約 -1.4 V 付近より大きな還元暗電流が流れており完全な整流性は示していない。これはInPやGaAsの様にバンドギャップエネルギーが小さく，しかもキャリア濃度の大きな半導体電極において通常見られる現象であり，バルクの価電子帯電子の表面伝導帯へのトンネル移動によるものと考えられる。還元光電流が-0.5M H_2SO_4 中では-0.4V，1M NaOH 中では-1.2V近傍から観測され，ガス発生を伴っている事から水素発生によるものと考えられる。右図に示す様な量子収率-波長関係が得られ，これから求めたエネルギーギャップは1.16 eVとなり，他の方法で求められているInSeのエネルギーギャップの値とよく一致する。表面処理の光電気化学特性に及ぼす影響についても述べる。



p-InSe の量子収率(相対値)－波長関係
0.5M H_2SO_4 中：-0.6V (vs. Ag/AgCl)

K.UOSAKI　H.KITA

E 109

表面近傍にp-n接合を形成したGaPの光電極特性

(豊橋技科大，湯浅電池*) ○立木秀康，塘渕和央*，小寺嘉秀

【目的】リン化ガリウムは間接遷移型半導体であるため、励起したキャリアの寿命が直接遷移型半導体に比較して非常に長い。そこで、電極表面近傍にp-n接合を作り、この接合を通して電極に少数キャリアの注入を行なうと、これの一部は電極表面の空間電荷層まで到達し、電極反応が促進されるであろうと予想される。本研究ではこの予想に基き、電極表面近傍にp-n接合を形成したリン化ガリウム単結晶の光電極特性を測定した。

【実験】用いた電極は緑色発光ダイオード用単結晶として市販されているものであり、n型基板上にP型層を10~20 μm エピタキシャル成長させた単結晶である。ドーパントは、n層がイオウ(5×10^{17} cm^{-3})、P層が亜鉛($2\sim6\times10^{17}$ cm^{-3})及び微量の窒素(濃度不明)である。電極にはP層側の面を用い、リード線はP層及びn層に各々銅線をインジウムで融着して取付け、電極面以外はエポキシ樹脂で覆って絶縁した。光源には500Wキセノンランプを用い、プリズムを用いたモノクロメータで分光して単色光を得、これを照射光とした。電解液には2MKOHを用い、通常の電位規制法により各波長の光の照射下での電流電位曲線を測定した。

【結果】n層側を開放状態にし、P層側に取付けたリード線を用いて得られた電流電位曲線をFig.1に示す。カソード分極下では、-0.6V付近から立上がる第1の光電流及び、-1.5V付近から立上がる第2の光電流が見られた。第1の光電流は通常のP型GaPによるものとほぼ一致している。第2の光電流はp-n接合がある場合にのみ見られ、Fig.2に示すようにバンド幅に対応する波長(550 nm)よりも長波長側で光電流が最大となる。また、アノード分極下でも光電流が見られ、これの波長依存性はカソード分極下での第2の光電流によく似ている(Fig.2)。これらの光電流は、照射光が電極内部まで進入しやすい波長領域で生じており、電極内部にあるp-n接合が寄与していると思われる。しかし、アノード分極下での光電流に対しては説明することができず、さらに検討を行なう必要がある。

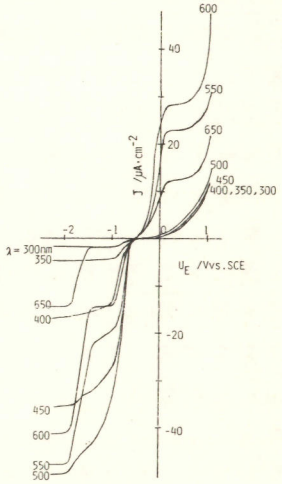


Fig.1 Current-potential curves under the illumination of light of various wavelength.

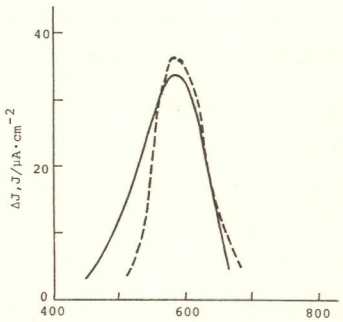


Fig.2 Solid line: ΔJ, the difference of cathodic photocurrent at -2.0V and that at -1.0V (vs. SCE).
Broken line: J, anodic photocurrent at 0V (vs. SCE).

H. Tsuiki, K. Masubuchi, Y. Kotera

E 111

白金被覆 p-n 接合シリコン電極によるヨウ化水素の光分解の太陽エネルギー変換効率

大阪大学基礎工学部，三菱電機中央研究所*
°津村 顕，栄木祥裕，村橋俊明*，中戸義禮，坪村宏

序 白金薄膜を被覆したp-n接合シリコン電極と、白金対極とからなる光電解セルを用いて、ヨウ化水素を水素とヨウ素に安定に光電解できることをすでに報告した。この光電解において、正確な太陽光エネルギー化学変換効率（Solar to Chemical Conversion Efficiency, ϕ^{S}_{chem}）を求めるには、セル内のHI分解の自由エネルギー変化 ΔG を正確に決定する必要がある。そこで今回は、H_2 と I_2 を燃料とする燃料電池を作製し、その開回路電圧から ΔG を定め、初めて正しい意味での ϕ^{S}_{chem} を得た。また、光電解セルの溶液濃度の最適化を行い、8.2％という高い ϕ^{S}_{chem} を得た。

燃料電池 燃料電池の構造を図1に示す。容器はテフロン製で、アノードにはPt網電極を、カソードには H_2/air 燃料電池用の H_2 電極を用いた。H_2 ガス、HBr溶液および HI/I_2 溶液を一定速度で流通させて電流-電圧特性を測定した。

燃料電池の開回路電圧は、図2に示すように、酸濃度が低くなると増大した。また、$[H^+]=[I_2]=0.01$ M のとき、標準酸化還元電位 E° にほぼ一致した。

光電解の ϕ^{S}_{chem} 光電極には、n-Siにイオン打ち込み法でホウ素をドープした p^+/n-Si単結晶（三菱電機製）、あるいはp-Siに熱拡散法でリンをドープした n^+/p-Si単結晶を用いた。これらには、10～20 Å 程度の厚さにPtを真空（$\sim 2\times10^{-5}$ torr）蒸着した。セルは陽イオン交換膜で分離した2室からなり、アノード側には HI/I_2 溶液を、カソード（水素発生電極）側には HI 溶液より水素発生過電圧の小さな HBr溶液を用いた。ϕ^{S}_{chem} の測定は、溶液をかくはんしながらAM1の擬似太陽光（100 mW cm^{-2}）を照射して行った。

光電解セルのHI濃度が薄くなると、蓄えられる化学エネルギー ΔG は大きくなる（図2）が、短絡光電流は小さくなる。したがって、ϕ^{S}_{chem} を最大にするHI濃度が存在する。Pt/p^+/n-Si電極とPt対極を用いた光電解セル（Si電極上で I^- 酸化）では、0.01 M I_2/2 M HI 溶液を用いたときに、図3のような特性が得られ、ϕ^{S}_{chem} がほぼ最大となり、8.2％という値が得られた。Pt/n^+/p-Si電極とPt対極を用いた光電解セル（Si電極上で H_2 発生）では、0.01 M I_2/3 M HI 溶液を用いたときに ϕ^{S}_{chem} がほぼ最大（7.8％）になった。

図1. 燃料電池の構造

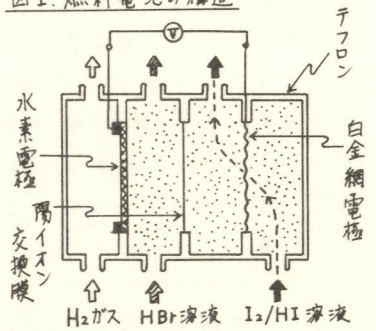


図2. 燃料電池の開回路電圧

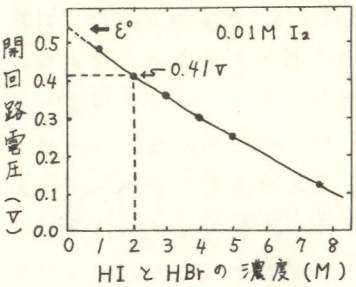
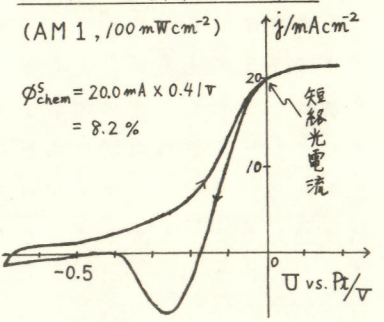


図3. 湿式光電解セルの特性



A.Tsumura, Y.Egi, T.Murahashi, Y.Nakato, H.Tsubomura

E 112　酸化チタン/酸化ルテニウム薄膜被覆による p-n 接合シリコンの安定化とヨウ化水素の光分解

大阪大学基礎工学部　°平本 昌宏，矢野 博之，中戸 義禮，坪村 宏

目的　n-Si半導体の表面にホウ素をドープしてp-n接合を形成し（以下 p^+/n-Si と略記），その上に白金を被覆した電極を用いると、8.2％の太陽光エネルギー化学変換効率（$\phi^S_{chem.}$）でヨウ化水素を水素とヨウ素に分解できることを前に報告した。この値をさらに向上させるため、今回は白金の代わりに太陽光をほとんど吸収しない酸化チタン薄膜の被覆による p^+/n-Si の安定化を試みた。また、酸化チタン薄膜上に触媒として酸化ルテニウムを少量つけることも検討した。

方法　p^+/n-Si には、イオン打ち込み法によってホウ素をドープした単結晶ウェハー（三菱電機製）を用いた。酸化チタンおよび酸化ルテニウムは、これらの焼結体をターゲットとして 10^{-6} torr 下で電子ビーム蒸着し、膜厚は水晶振動子によりモニターした。光電気化学的測定は、7.6M HI/0.1M I_2 水溶液中で行った。電極表面の分析は、ESCA 分析（島津 ESCA 750，光源 $Mg K\alpha$）に Ar^+ イオンスパッタを組み合わせて行った。

結果　TiO_2 薄膜は、伝導性を高める目的で Nb_2O_5 を1％程度入れたもの（以下 TiO_2(Nb) と記す）とそうでないものの2種を試みたが特性に差はなかった。図1に、TiO_2(Nb) を 200Å 厚に蒸着した p^+/n-Si の HI/I_2 液中での i-U 特性を示す。(a)は蒸着しただけのもの、(b)は蒸着後 10^{-6} torr 下で 500℃, 1h 熱処理したもの、(c)は TiO_2(Nb) 上に RuO_2 を蒸着し(b)と同じ条件で熱処理したものである。図より次のことがわかる。(i)熱処理は光電流量を飛躍的に増大させる。(ii) TiO_2 薄膜上の RuO_2 は I^- 酸化に高い触媒活性をもち、曲線因子(F.F.)を著しく改善する。

図1 (c)と同様の曲線を与える電極（ただし、TiO_2 膜厚 500Å，真空中熱処理 600℃, 1h）について長期実験を行ったが、光電流は 100 時間以上安定に流れた（図2）。

図3に、図1 (c)の曲線を与える電極の表面分析結果を示す。酸素とチタンの原子比(O/Ti)が2に近い薄膜がSiの上にできていることがわかる。これは上述の熱処理をしたものとしなかったものとでほとんど同じであった。また、表面の RuO_2 はごく少量で薄膜の光透過度にあまり影響を与えなかった。

なお、以上と同様の結果が、表面にリンをドープした p-Si を用いた時の I_2 還元反応の場合においても得られた。

図1．電気化学的特性

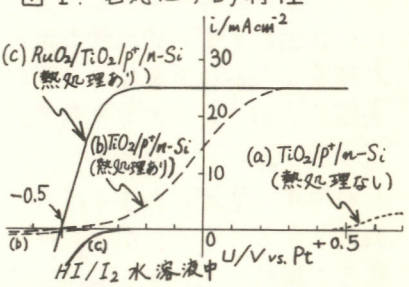


図2．長期間安定性（外部負荷 200Ω）

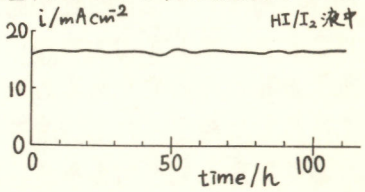
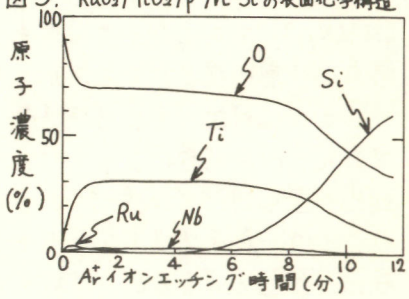


図3．$RuO_2/TiO_2/p^+/n$-Si の表面化学構造



M.Hiramoto, H.Yano, Y.Nakato, and H.Tsubomura

E 113

In situ 発光測定法によるGaPおよびCdS電極の光アノード反応前駆体の検出

大阪大学基礎工学部　°森田清之，中戸義禮，坪村宏

〈目的〉 近年、太陽エネルギー利用の観点から半導体電極を用いた光電気化学セルが注目されている。この方法では、光生成した正孔（または電子）が電極表面で溶液中のレドックス系とすみやかに電子移動反応をおこすことが望まれるが、場合によっては電極自身と反応して腐食をひきおこす。したがって、電極表面での正孔の挙動を詳しく調べることが重要である。当研究室ではこれまでに、GaP電極の電流－電位曲線、電極容量、および電解発光スペクトルの測定から、表面にきた正孔は〝表面捕捉正孔〟と我々が名付けた状態になり、これが光アノード反応の前駆体となっていることを提唱してきた。今回は、光励起下で生じる発光スペクトルに表面捕捉正孔から出ていると帰属される発光が含まれており、この発光が溶液中の還元剤により消光されるということを新たに見出し、上のモデルを直接支持する証拠を得たので報告する。

〈方法〉 n-GaPは、Metals Research 社製単結晶を用いた。励起は、水銀燈の365 nmまたは435 nmの輝線を分光器により取り出して行い、発光はJobin-Yvon H20 分光器と浜松テレビR316 光電子増倍管を用いて測定した。

〈結果〉 n-GaP電極の光励起下での発光は電位によりスペクトルの形が変化した。図1実線に、800 nmでの発光強度の電位依存性を示す。0Vから－1Vあたりに現われる発光は、900 nmにピークをもち、以前半導体内部からの発光と考えたものに似ている。この発光の強度は電位にあまり依存しないが、これはこの発光が結晶の乱れに深く関係しているためと考えられる。図1実線に示すように、正から負に電位を掃引したとき、n-GaP電極のフラットバンド電位（U_{fb} = -1.5 V vs SCE）付近で発光は特に強くなった。このときのスペクトルは800 nmにピークをもち、以前に表面捕捉正孔からの発光と考えたものがこの電位付近で強く現われたと考えられる。溶液中に$[Fe(EDTA)]^{2-}$や$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$のような還元剤を加えると、U_{fb}付近で強く現われる800 nm付近の発光がほとんど消光された（図1破線）。$[Fe(CN)_6]^{4-}$を加えたときは消光されなかった。これらの結果は、前に提出したモデル（図2）を支持する。つまり、800 nm付近の発光は伝導帯（C.B.）の電子と表面捕捉正孔との再結合によるものと考えられるが、表面捕捉正孔が還元剤により還元されると発光は消光される。このことは、表面捕捉正孔が光アノード反応の前駆体であるということの直接的な証拠となっている。

図1.

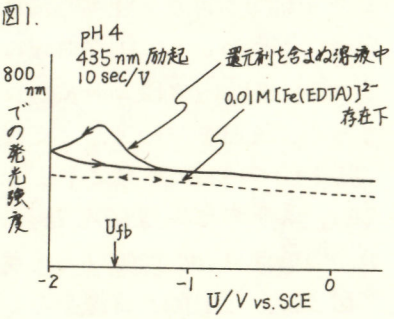
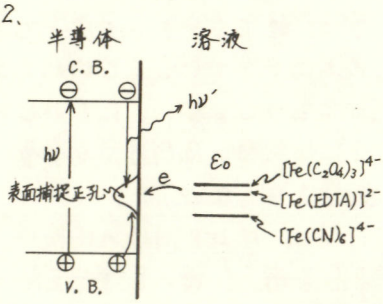


図2.



K.Morita, Y.Nakato, H.Tsubomura

E 114

粒状金属薄膜をコートしたSi電極の光電気化学的性質

電気通信大学　森崎 弘，佐藤めぐみ，小野 洋，矢沢一彦

目的　光－化学エネルギー変換を目指した半導体電極の開発が各方面で進められている。電極の安定性を高めるために、Egの大きい安定な半導体薄膜や、Pt等の金属薄膜、高分子膜などを電極表面に被覆する試みがある。ここでは、粒状金属（金属微粒子が絶縁体中にち密に分散された構造）の薄膜をn-Siにコートして、その電極特性を調べた。

方法　粒状金属（G.M.）薄膜のコーティングは、イオンビームスパッタ法によった。粒状金属の成分としては、とりあえず、Pt/SiO_2を選び、石英基板上にPt薄膜を各種の割合で張り付けたものをターゲットとした。できた膜の組成をESCAで分析した結果、ほぼ、ターゲットの面積割合に等しい原子組成比の膜ができていることが確められた。

結果　Pt/SiO_2が12.5%のG.M.薄膜をコートした、n-Si電極の光電極特性を図1に示す。△印は暗時の電流－電位特性、○印は光照射時の電流から暗時の電流を差引いた、正味の光電流である。0.5 V以上の電位でみられる光電流は、通常のSiを基板とする複合構造でよく観測される特性と類似のものと思われるが、0 V以下の光電流は、きわめて特異な形状を示す。

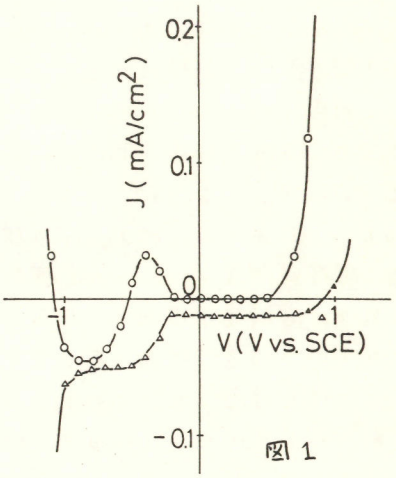


図 1

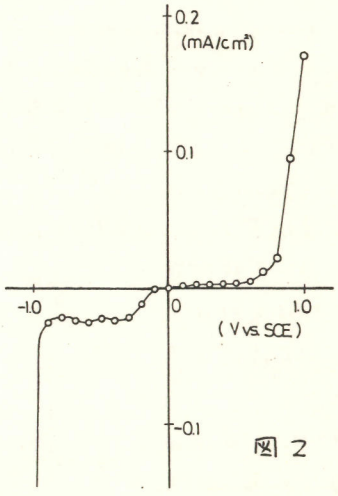


図 2

このような光電流の異常の原因を明らかにするために、G.M.薄膜のみの光応答特性を調べた。図2はG.M.薄膜にみられる正味の光電流である。さらに、その光電流のスペクトル分布は図3のようなものであった。この結果から、G.M.薄膜中には、スパッタ中にSiO_2が分解されてできたSi微結晶が存在し、その光応答がコーティングされた電極の特性を複雑にしているものと考えられる。

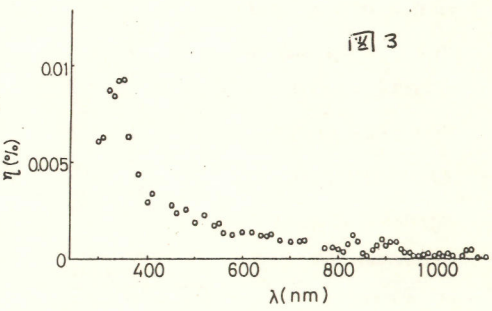


図 3

H. Morisaki, M. Sato, H. Ono, K. Yazawa

E115

高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体膜被覆 n-GaAs の光アノード特性

理化学研究所　°金子正夫，山田瑛
コロラド州立大学　クリシュナン・ラジェシュワー

1．水不溶性の高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 錯体膜[1]が n-GaAs 光アノードの安定化に有効であることは報告した[2,3]。錯体膜被覆 n-GaAs の光アノード特性と，これを用いた光再生型電池について報告する。

2．n-GaAs 単結晶 <100> ドナードープ（4.5×10^{16} cm^{-3}）のものを用い，常法により電極化，エッチングを行なった後[3]，スチレン－ビニルピリジン共重合体型錯体[1]の DMF 溶液（Ru：1mM）から厚さ約 1400 Å の膜を被覆した。光照射は 150W ヨウ素ランプによった。

3．錯体膜被覆 n-GaAs の光照射下の I－V 特性については報告した[2,3]。被覆により安定化される。電解質水溶液中に共存させたレドックス剤のレドックス電位（V_{redox}）と開放光起電力（V_{oc}）は直線関係にあること[3]から，Fermi level pinning は起こっていない。短絡光電流（I_{sc}）は光強度（I_L）に比例する（Fig.1）ことから，半導体表面から膜を介してレドックス剤へのホールの輸送は有効に行なわれている。V_{oc} と I_L の関係式[4]（1）において，

$$V_{oc} \propto (nRT/q)\ln(I_L) \qquad (1)$$

Fig. 1 から ideality factor n は 1.3 と求められた。この値は 1 に近く，表面状態に影響されるキャリヤー再結合による損失は極めて少ないことを意味している。Fig. 2 に示した Mott-Schottky プロットからドナー密度は 4.9×10^{16} cm^{-3} となり，よい一致を示した。光電池の光電変換特性（Table 1）は，$Fe^{2+/3+}$ 系でフィル因子 0.71，光電変換効率 12% と良好であった。このように高分子 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 膜被覆 n-GaAs は良好なアノード特性を示した。

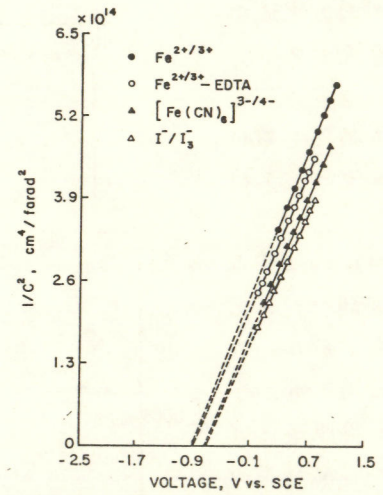


Fig. 2. Mott-Schottky plots for an a-c signal frequency of 10 kHz for polymer-coated n-GaAs photoanodes in contact with aqueous redox electrolytes. The solution pH was ~5 in all the cases except for the $Fe^{2+/3+}$ couple (~2).

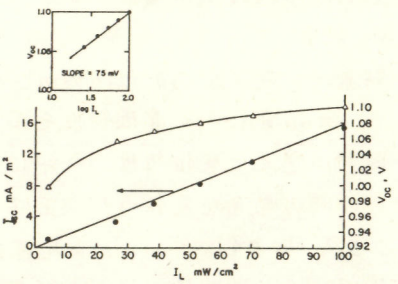


Fig. 1. Dependence of short-circuit current density, I_{sc} and V_{oc} on light intensity, I_L for polymer-coated n-GaAs photoanodes in contact with the $Fe^{2+/3+}$ redox couple. Parameters same as those described in Fig. 1. Inset: Plot showing the logarithmic dependence of V_{oc} on I_L.

Table 1. Performance parameters of the liquid junction n-GaAs coated with polymer Ru complex

Redox couple	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm^2)	P_{max} (mW/cm^2)	FF	η (%)
$Fe^{2+/3+}$	1.09	10.89	8.41	0.71	12.0
	(1.10)	(15.11)	(11.54)	(0.69)	(11.5)[a]
$Fe^{2+/3+}$-EDTA	0.47	8.33	1.07	0.27	1.5
I^-/I_3^-	0.72	11.67	2.33	0.28	3.3

P_{max}; Maximum power output, FF; Fill-factor, η ; Optical-to-electrical conversion efficiency
Light intensity; 70 mW/cm^2
a) AM1 illumination (100 mW/cm^2)

文献）(1) Kaneko, Yamada, Tsuchida, Kurimura, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 20, 593 ('82), (2) 金子, 山田, Rajeshwar, 50 回電化大会, 63 ('83), (3) idem, Polym. Prepr. Jpn., 32, 1711 ('83), (4) K. Rajeshwar et al., J. Electrochem. Soc., 128, 1744 ('81).

Masao Kaneko, Akira Yamada, and Krishnan Rajeshwar

E 116

SnO_2薄膜電極の光電極挙動

芝浦工業大学工学部

°庭田孝司，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

1．緒言　水溶液において、SnO_2薄膜電極のアノード光電流は低電位では殆ど見られず、電位が高くなるに従い増加する。また、その光電流密度は著しく小さい。これは、ドナー濃度が大きく空間電荷層が薄いためホールの拡散が遅く、電子との再結合や不純物によるトラッピングが起るからである。本研究では、電解質溶液にSn^{2+}を加えることにより、飽和光電流が観測され、光電流密度も大きく増加することが観測されたので、その内容を報告する。

2．方法　SnO_2薄膜電極はフルウチ化学製SN-100を使用した。支持電解質溶液は0.2M Na_2SO_4で、Sn^{2+}として$SnSO_4$を用いた。光源は500Wキセノンランプで、通常、熱線吸収フィルター(東芝製IRA-20)を通し、レンズで集光し、薄膜電極の背面方向から照射した。測定はすべて窒素雰囲気下で行った。

3．結果　Fig.1-(a)は典型的なSnO_2薄膜電極の電流電位曲線であり、(b)はSn^{2+}を加えた場合である。(b)では(a)と異なり明らかな飽和光電流が観測され、光電流密度も増加した。Sn^{2+}を加えた場合、初回の電位走査でアノード暗電流が流れるが、走査を繰返すことにより流れなくなる。また、酸素発生領域の電位におけるアノード暗電流が抑制される。Sn^{2+}濃度の増加によって光電流の立ち上りの電位が負にシフトしているのは、立ち上り付近より負の電位においては、電極自身の還元及びトンネル効果によるカソード反応が光アノード反応に勝るためである。Fig.2とFig.3はそれぞれ、光電流のSn^{2+}濃度及び光強度に対する依存性を示している。それぞれ比例関係であることがわかる。また、光電流の光強度に対する依存性は、Sn^{2+}濃度に依らない。これら光電流の波長特性は、Sn^{2+}の有無にかかわらずほぼ同じであった。

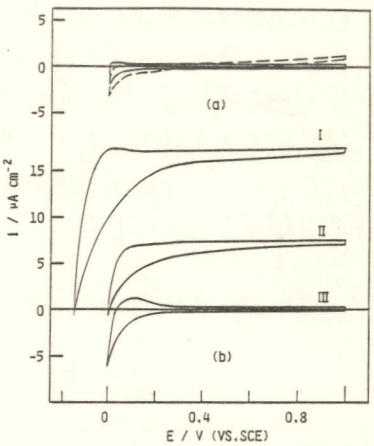


Fig.1　Photocurrent-Potential curves of n-SnO_2 electrode. (a) Csn^{2+}=0mM ——in the dark,----under illumination. (b) I Csn^{2+}=1.5mM, II Csn^{2+}=0.6mM under illumination, III in the dark after II. Electolyte solution:0.2M Na_2SO_4, Sweep rate:50mV/s

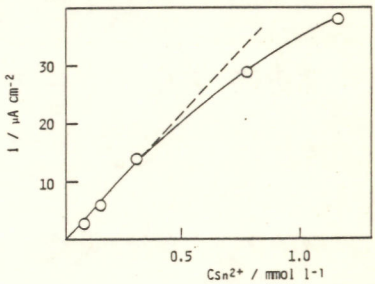


Fig.2　Effect of Sn^{2+}concentration on the photocurrent. Electolyte solution:0.2M Na_2SO_4, E=1.0V (VS.SCE).

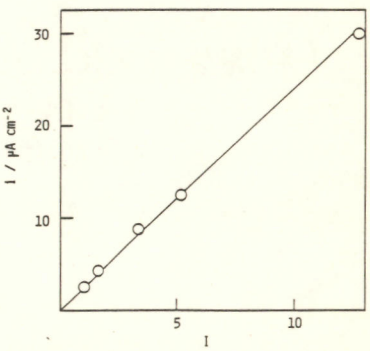


Fig.3　Dependence of the photocurrent on the relative light intensity. Csn^{2+}=2.0mM (0.2M Na_2SO_4), E=1.0V (VS.SCE).

K.NIWATA　K.HIRANO　Y.ASAMI　R.TAKAGI

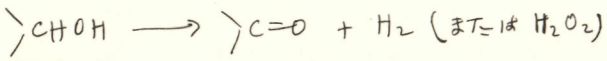
ES-1

光触媒反応の有効的利用

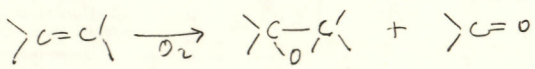
筑波大学化学系　徳丸　克己

近年半導体光触媒について活発な研究が行われ、とくに水からの水素発生さらに酸素発生について多くの研究が行われている。しかし、有機化合物の光触媒反応については、以前に1950年代にアルコールについて研究が試みられたことがあったが、近年ようやく活発に研究が進められつつある。本稿ではとくに酸素下あるいは空気下で有機化合物の溶液中にけんだくした半導体粉末の光励起によりひきおこされる反応についてとくに次の点について概観することにしたい。

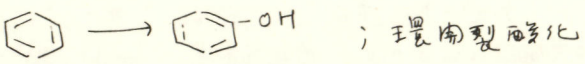
1. アルコールの反応



2. 不飽和化合物の反応



3. 芳香環の反応



；環開裂酸化

4. その他の化合物の反応　　アミンなど

5. 半導体触媒の反応性を支配する因子

半導体界面における電子移動過程
生成中間体の反応性

Katsumi Tokumaru

E 119

積層型 Fe_2O_3 光アノード

（東大工）伊藤公紀

（テキサス A&M 大）J. O'M. Bockris

1. Fe_2O_3 は安定でバンドギャップの小さい光アノード料料として注目を集めているがキャリア易動度及び吸光係数が小さいという欠点を持つ。これに対して空間電荷層以下の厚みを持つ薄膜では内部電場増加によるキャリア分離効率上昇と透過光の再利用とが可能である。本研究では、透明電極上にコートした Fe_2O_3 のアノード挙動を調べ，薄膜化による特性改良を実験的及び理論的に考察した。

2. Fe_2O_3 薄膜はスプレイパイロリシス法により SnO_2，In_2O_3 コートガラス上に作製した（基板温度 350°C，$FeCl_3$ エタノール溶液使用，キャリアガス N_2）。オーミック接合は露出させた SnO_2，In_2O_3 面でとった。膜厚（d）は干渉色から推定した。

3. スプレイパイロリシスによる Fe_2O_3 膜は一様かつ強靱であった。0.5 s のスプレイで約 40 Å がコートされた。2000 Å の膜厚でも茶色透明であり、ガラス基板上では >20 MΩ であった。SnO_2、In_2O_3 上の膜は良い整流性を示し、特別なドーパントなしで n 型であった。図 1 に d = 400 Å の膜の光アノード特性を示す。多結晶バルクとほぼ同様な挙動を示し、還元剤共存下で光電流立ち上りが負にシフトした。350 nm 以上の波長に対しては前面照射と後面照射とでほぼ同一の光電流値を与えた。図 2 に光電流の膜厚依存性を示す。H_2O_2 の酸化では最大光電流を与える膜厚があることが明確である。d が大きくなると光吸収増加に伴って最大光電流は増すが電荷分離に大きなバイアスが必要なためである。溶液に接した複数のこのような電極を重ねた配置により入射光の大部分を吸収することができる。並列に接続させて同電位に保てば光電流は図 3 のように増加する。二枚積層で多結晶バルク，三枚積層で単結晶 Fe_2O_3 とほぼ同等である。理論式に従った外挿によれば 20 層，1 sun，pH 13，0.6 volt で 2 mA が得られる。以上の結果は内部電場一様の仮定とヘルムホルツ層中の電位変化及び還元剤とホールとの反応速度を考慮した理論計算と良く一致した。その結果，膜電極特性の改良には膜中キャリア寿命の増大がポイントであることが示された。このためには膜製作手段の選択制御が重要である。同様な手法は吸光係数の小さい半導体や光電流立ち上りの悪い光電極に適用可能である。

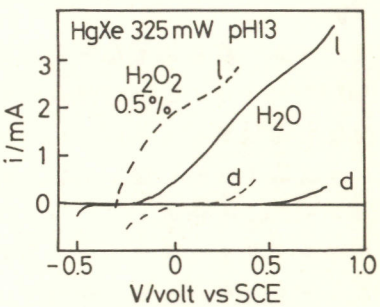


図 1. Fe_2O_3 薄膜電極の I-V 特性

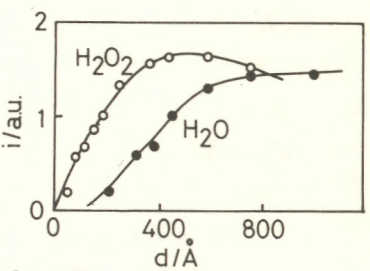


図 2. 光電流の膜厚依存性

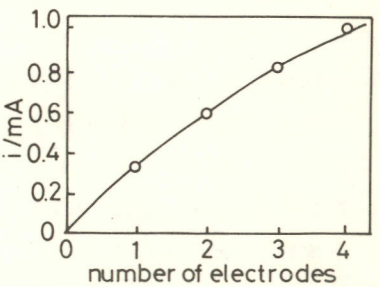


図 3 光電流の積層電極数依存性

K. Itoh and J. O'M. Bockris

E 120　　酸化鉄水溶液界面のインピダンス解析

長岡技術科学大学・　小林健吉郎，吉田重雄，高田雅介，岡本祥一

1．目的．酸化鉄は毒性がなく安価であるうえ，可視光を吸収し水中で光溶解反応が起りにくいことから，湿式太陽電池の半導体電極材料として注目され活発に研究されている。しかし，これまでの報告では期待されたほどの良い光電極特性は得られていない。この原因の1つとして，酸化鉄の表面及びバルク中に電子－正孔対の再結合中心として働く表面準位，または深い準位が数多く存在している可能性がある。そこで我々はα-Fe_2O_3と電解質界面のインピダンス解析を行うことにより，酸化鉄のバンドギャップ中に存在する準位に関する情報を得，その準位が光エネルギー変換に及ぼす影響を探った。

2．方法，酸化鉄電極はα-Fe_2O_3(99.99%)粉末にTiO_2(99.99%)又はSiO_2(99.999%)を添加し，1300°C 30時間空気中で焼成してつくった。焼結体の密度は4.98 g/cm³で単結晶の90%に相当する。試料のX線回折パターンからSiO_2は析出していることがわかった。容量及びコンダクタンスはインピダンスアナライザー(横河ヒューレットパッカード社4192A)を用いて測定した。

3．結果　図1は1 a/o のTiO_2をドープしたα-Fe_2O_3の水溶液(0.25M H_2SO_4, 0.5M KNO_3)中でのインピダンスの実部と虚部との関係である(Z'-Z''プロット)。5kHzより低周波数ではα-Fe_2O_3/H_2O界面のインピダンスを，5kHzより高周波数ではα-Fe_2O_3バルクの抵抗と容量による半円を描いている。図2は電極電位が1.8V vs SCE のときのZ'-Z''プロットである。界面に電荷が流れ低周波数側での円の半径が減少しているが，極めて特長的なことは円がひずんでいることである。これは，この周波数領域に緩和時間を持つ局在準位が存在することを意味しており，図3の容量の電位依存性から表面準位であることが確認される。また0.2V vs SCEには deep Level による(容量)⁻²－Vの関係での屈曲点が表われており，その濃度は10^{20} cm⁻³と見積もった。

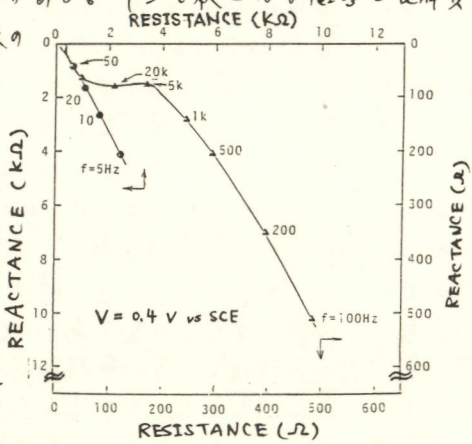


図1．Z'-Z''プロット，1a/o TiO_2ドープα-Fe_2O_3.

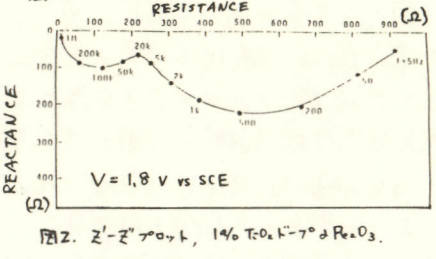


図2．Z'-Z''プロット，1% TiO_2ドープα-Fe_2O_3.

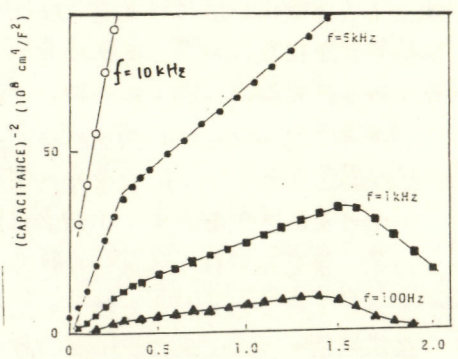


図3．容量と電極電位の関係　1a/o TiO_2ドープFe_2O_3

K. Kobayashi, S. Yoshida, M. Takata, S. Okamoto

E 121　　Fe_2O_3／n－Si複合電極系の光電流に及ぼすレドックス剤効果および有機物分解反応

早稲田大学理工学部
○弘田　成弥，林　憲敏，仲森　智博，逢坂　哲彌

1．目的　光アノード電極としてFe_2O_3／n－Si複合電極の光電気化学特性を研究してきたが、ここでは、光電流の立ち上がりに及ぼすレドックス剤の影響と、溶液中に有機物を添加した場合の酸化反応について検討することを目的とした。

2．方法　電極材料は、n－Si単結晶上にFe膜を４００Å真空蒸着し０．１Torr酸素雰囲気中４００°Cで６０分熱酸化して作製した[1]。電解液は、０．２MKOH、０．５MNa_2SO_4を用い、レドックス剤としては$K_4Fe(CN)_6$、KI、K_2S、KBr、KClを添加し、光電流の測定は５００Wキセノンランプを光源として行った。また、有機物酸化の生成物はガスクロマトグラフ法を用いて同定した。

3．結果　Fig．１にFe_2O_3／n－Si電極の光電流－電位曲線に及ぼすレドックス剤添加の影響を示した。光電流の立ち上がりは、適当なレドックス剤を添加することにより卑に移動し$K_4Fe(CN)_6$の場合およそ－０．１５Vであった。電極－電解液界面では、表面準位を経る表面再結合と光酸化反応とが競争的におこっていると仮定すると、この効果は正孔と$Fe(CN)_6^{4-}$の反応がはやいために表面再結合を減少させたためと考えられる。また、$Fe(CN)_6^{4-}$の電極表面への吸着により電荷移動が促進された可能性もある。

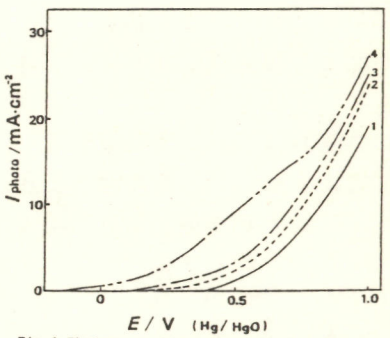


Fig.1 Photocurrent-potential curves for Fe_2O_3/n-Si electrode in 0.2 M KOH with various reducing agents.
1: none,KBr,KCl, 2: K_2S, 3: KI, 4: $K_4Fe(CN)_6$

次に有機物酸化の代表例として、Fig．２に$HCOO^-$を添加したFe_2O_3／n－Si電極における電流－電位曲線を示した。$HCOO^-$添加により飽和光電流は１．３４倍に増加した。また、反応生成物はCO_2であることがガスクロマトグラフ法により確認された。これよりFe_2O_3／n－Si電極系では、電流２倍効果をともなう下式に従う反応、つまり価電子帯で生成した正孔により$HCOO^-$が酸化され生成した中間体ラジカルにより伝導帯へ電子注入がおこっているものと考えられる。

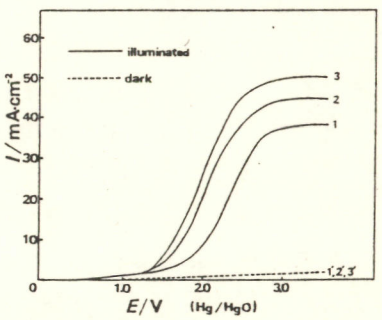


Fig.2 Effect of $HCOO^-$ on photocurrent at Fe_2O_3/n-Si electrode in 0.5 M Na_2SO_4. $HCOO^-$ concentration; 1: 0 M, 2: 0.5 M, 3: 1.0 M

$$HCOO^- + P^+ \longrightarrow HCOO\cdot$$

$$HCOO\cdot \longrightarrow CO_2 + H^+ + e^-$$

1）北山博嗣、江尻清美、弘田成弥、逢坂哲彌、電化第５０回大会要旨集、Ｂ２０３（１９８３）

N. hirota, T. hayashi, T. nakamori, T. osaka

E 122

半導体/溶液界面の表面伝導と光の効果

東大生研・教養

會川義實 ○中村吉伸 平澤 泠 鍬柄光則

1 目的 半導体/溶液界面における半導体の表面状態に関する研究は、近年、特に盛んに行なわれているが、そのほとんどが界面を通した電荷の移動現象との関連を検討したものであり、界面に平行な電荷移動との関連を検討した研究例はほとんどない。本研究では、半導体の表面伝導の測定から表面状態の解析を行なうことを目標におき、その基礎的なデータを得ることを目的としている。

2 実験 半導体電極としてn型酸化錫(酸素空孔ドープ)n型酸化チタン(酸素空孔ドープ)を用いた。測定系は、通常の電気化学的三極セルに、作用極である半導体電極の界面に平行なバイアスをかける回路をつけ加えたものを使用した(図1)参照電極は、銀/塩化銀電極、対極は白金極である。

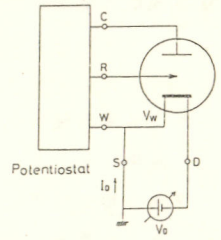


図1 測定系

3 結果 3·1 n-SnO_2/水溶液界面 この系の I_0-V_0 特性(図1参照)は SnO_2 の電極電位 V_w, 水溶液の pH にかかわらずよい直線性を示した。その傾きより求めた電気伝導度Gを図2に示す。Gは本測定範囲において V_w 及び pH の大きい程小さい値を示した。これよりシートコンダクタンス σ_s を $G=\frac{w}{l}\sigma_s$ (長さ $l=1.04$cm, 巾 $w=1.36$cm)として求め、各 pH における $\sigma_s=8.2\times10^{-4}$ S/□ を示す V_w を求めた(図3)。V_w は pH により直線的に変化しその傾きは -59 mV/pH であった。これより pH の変化によるヘルムホルツ層電位降下の変化と V_w の変化とが互に相殺して SnO_2 の表面伝導状態を一定に保ち同じ σ_s の値を示すものと推察した。そこで各pHの平帯電位 V_{fb} より半導体の表面電位 $V_s=V-V_{fb}$ を求め、このVと表面伝導度 $\Delta\sigma_s$ との関係を求めた(図4)結果は pH, V_w によらず、一本の曲線上にのることがわかった。これより表面伝導状態は、pH, V_w ではなく、V_s に直接依存していることがわかる。これは V_s が負へなる程、空乏領域が増えるため、表面伝導度 $\Delta\sigma_s$ が負になったものと解釈される。

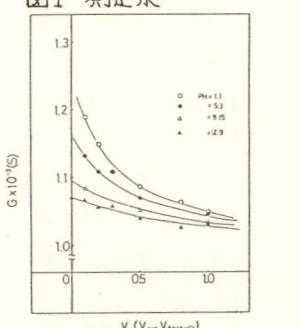


図2 電極電位とコンダクタンスの関係

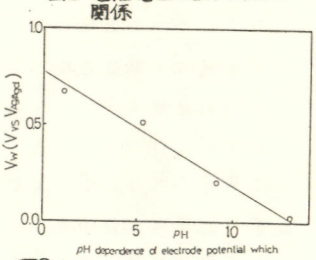


図3 pH dependence of electrode potential which shows $\sigma=8.2\times10^{-4}$ S/□

3.2 n-TiO_2/水溶液界面 この系においては電気伝導度Gは pH, V_w に殆ど依存しなかった。これは SnO_2 に比較して TiO_2 の厚さdが大きいこと及び TiO_2 を十分還元処理したためバルクでの伝導度が表面に比して十分大きく表面の変化が測定できなかったためだと思われる。よってドープ濃度の小さい TiO_2 を用いて同様な測定並びに光照射の効果を現在検討中である。

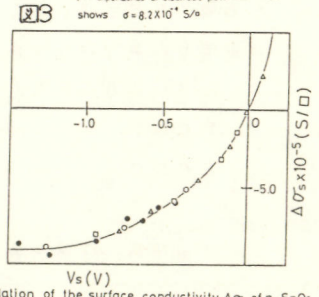


図4 Relation of the surface conductivity $\Delta\sigma_s$ of n-SnO_2 to surface potential Vs. -●-●- pH12.9 -○-○- pH9.15 -□-□- pH5.3 -▲-▲- pH1.1

Y. Aikawa Y. Nakamura R. Hirasawa M. Sukigara

E 123　酸化物半導体／溶液界面における表面準位の光による生成と電子による消滅

東大生研
○相樂隆正，會川義寛，鈎柄光則

1．目的　半導体／溶液界面の表面準位の検出及びその電荷移動過程への寄与は容量-電位特性，コンダクタンス測定，発光と消光による測定，及びパルス光応答により研究が行われている。我々は先に光過渡応答の測定によりn型酸化チタン／水溶液界面で固有吸収光照射により生成する表面準位の存在を示した。本報告ではこの表面準位の光による生成と伝導帯電子による消滅の動的過程を明らかにすることを目的とした。

2．方法　電極にはドープ密度 $5\times10^{18}cm^{-3}$ のn型酸化チタン(001)面）を用いた。電位規正しこの電極に350nmの光ステップを与えると光電流の過渡応答は図1のようになる。又，光照射後カソード掃引すると表面過程に対応するピークが現われる。これらの現象をpH，光強度，電極電位を変化させて測定し，表面準位の生成と消滅の過程を検討した。

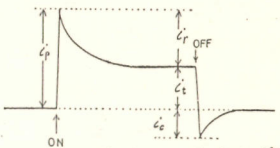


図1．光電流の過渡応答

3．結果　酸化チタン表面には OH_a^- と OH_b^- の2種類のOH基が存在する。OH_a^- は正孔を捕獲するとプロトンを放出してバンドギャップ中に $O_a^{-/2-}$ なる表面準位を作る。即ち光照射によりこの表面準位が生じ表面再結合中心として働く。図2に i_p，i_t，i_r，i_c（図1参照）及び光照射（十分正なる電位）後のカソードピーク（$v=50\ mV/s$）を示す。ここで i_r は再結合速度に，カソードピークは表面準位が伝導帯電子により消滅する過程に対応する。そのピーク面積は表面準位密度を表わし，飽和値は $6.5\times10^{13}cm^{-2}$ (pH 0.4) であった。又，i_c は光切断時に存在した電子に満たされた表面準位（即ち O_a^{2-} サイト）がプロトン捕獲により消滅する過程である。これに対し OH_b^- サイトは正孔を捕獲すると OH_b となり酸化反応中心として働きその反応速度が i_t である。以上より，光生成した正孔は図3に示した機構で移動する。反応に使われる割合 $P=i_t/i_p$ は V_{fb} より立ち上がり電位と共に増大する。このPが1/2となる電位 $V_{P_{1/2}}$ は 59mV/pH でシフトし（図4），i_t はpHと共に増大した。一方，光強度の低下に従い，P－V曲線は正電位方向にシフトし，カソードピークの成長速度が鈍り光照射を始めてから i_t に達するまでの時間も長くなった。現在，この過程の速度論をShockley-Read-Hall統計を用いて解析中である。

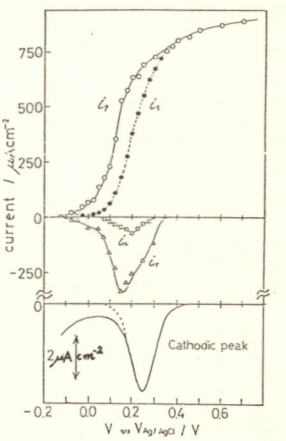


図2．i_p，i_t，i_r，i_c の電極電位依存性及びカソードピーク（pH 0.4）

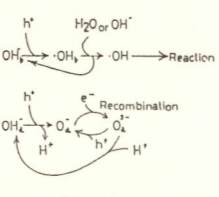


図3．光生成正孔の移動過程

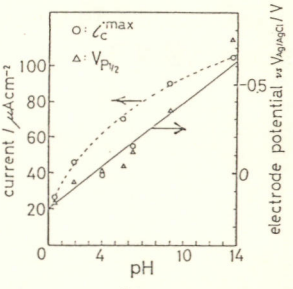


図4．Pが1/2となる電位（$V_{P_{1/2}}$）と i_c^{max} のpH依存性

T.Sagara，Y.Aikawa，M.Sukigara

E 124

レーザー光パルスにたいする半導体-電解質溶液界面の過渡応答の解析

(分子科学研究所) R.H.Wilson°, 坂田忠良, 川合知二, 橋本和仁

光パルスに対する半導体/電解質界面の過渡応答を解析することは，湿式光電池の光起電力効果の基礎として重要である。また，この解析から界面電子移動速度・再結合速度に対する知見を得る可能性がある。現在まで，いくつかの研究があるが，定量的解析に成功した例はないといってもよい。我々は，この回路のモデルを作り，CdSe 電極の過渡応答の解析に適用した。

図1にこのモデル回路を示す。光電流の過渡的挙動を記述する方程式は次の3式である。

$$Q_S/C_S + Q_H/C_H = iR \quad \cdots\cdots (1)$$

$$dQ_S/dt = i - k_S(Q_S - Q_H) \quad \cdots\cdots (2)$$

$$dQ_H/dt = -i + k_H(Q_S - Q_H) \quad \cdots\cdots (3)$$

これらの方程式に初期条件を加えることにより解析的な解が得られた。このモデルは半導体空間電荷層の容量 C_S，界面電気二重層容量 C_H と外部抵抗 R よりなる単純な RC 回路となっている。ここで i は電流，k_S は再結合速度，k_H は界面電子移動速度，Q_S，Q_H はそれぞれの容量にたまった電荷である。短い光パルス（実験では主に 6ns）は半導体内部に少数キャリヤーを作る。それは空間電荷層をすばやくよこぎり空間電荷層の電位 Q_S/C_S を変化させる（このモデルでは，この過程は非常に速いと仮定し，初期条件にとり入れてある）。次に界面電子移動と再結合，外部回路を通っての電荷の再分布がそれぞれ固有の速度でおこる。

CdSe の過渡光電流は 0V vs SCE より正の電位では指数函数的な減衰を示した。Fig.2 には 1NKCl 中，1.2V vs SCE での光電流の減衰時定数 τ が外部抵抗 R_e に対してプロットしてある。τ が回路の RC 時定数で決ると仮定すると直線の傾きから $C = 0.017\mu F$ となる。これは容量測定から別に求めた $C = 0.016\mu F$ とよい一致を示す。0V vs SCE より負の電位では，再結合過程が勢きょうを及ぼす。これらについて得られた結果を討論する。

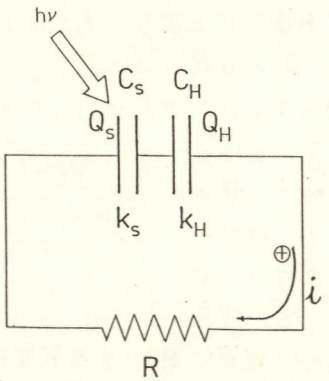
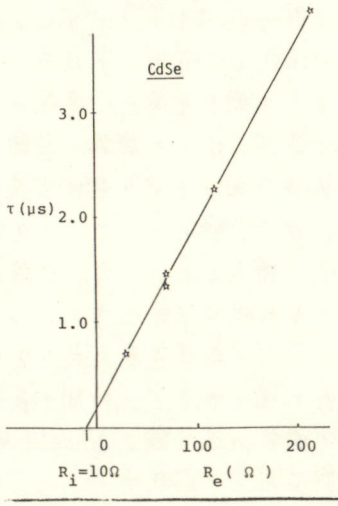


図1.



R. H. Wilson, T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto

E 201

p型GaAs，p型GaP光電極反応によるCO_2の還元

東工大 資源研

井上 徹，北島正成，山瀬利博

1．目的

自然界における炭酸ガスの還元は光合成サイクルの一部として植物内で行われている。人工的な光合成反応のモデル化として、半導体光電極を用いるH_2OとCO_2からのO_2と還元生成物（$HCOOH$, $HCHO$, CH_3OH…）の合成が考えられる。Fig. 1 に示すように、n型半導体によるH_2Oの酸化，p型半導体によるCO_2の還元の組合せによってモデル化が達成される。H_2Oの酸化はTiO_2を初め種々の光電極上で行え、またCO_2の還元もGaPやSiCなどの半導体上で行える。CO_2の還元は，気－固触媒反応ではCOへの還元が進み，水溶液中では$HCOOH$，$HCHO$などへの還元が進み，水素およびプロトンの存在が重要な因子であることが予想される。今回は，半導体としてp型のGaPとGaAsを用い水素源濃度を変えてCO_2の還元を試みた。

2．方法

GaPとGaAsは単結晶ウエハーをGa/Inでオーミック接触をとり電極とした。CO_2はgasとして電解液中に通気するか，炭酸塩（Li_2CO_3, $KHCO_3$）として供給した。溶媒としては水，アセトニトリルを使用した。生成物は化学分析（塩酸ヒドロキシルアミン法，アセチルアセトン法），ガスクロ，ガスマス（Flusin T, Carbosieve S）などで定量化した。その他は従来と同様な方法で行った。

3．結果

水溶液中でGaP，GaAs上でCO_2を光還元した結果，$HCOOH$，$HCHO$，CH_3OHなどの主生成物と微量のCH_3COCH_3，CH_3COOH，$(COOH)_2$が得られた。Fig. 2 に示すように$HCOOH$，$HCHO$の生成量は光電解時間につれて増加する。還元種の生成効率中はϕ_{HCOOH}が飽和するまでϕ_{HCHO}は増加し、ϕ_{CH_3OH}が増加するとϕ_{HCHO}は減少してほぼ一定の値となる。これよりCO_2還元は$CO_2 \rightarrow HCOOH \rightarrow HCHO \rightarrow CH_3OH$と逐次進むと考えられる。pHの依存性については全pH領域で還元は進むが，低pHのほうがϕは大きい。また、アセトニトリル中では$HCOOH$，$HCHO$の生成量は少なく，H_2OとH^+の濃度が$HCOOH$，$HCHO$の生成に関する一つの反応因子であることがわかった。

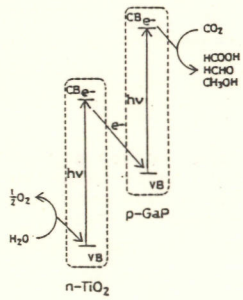


Fig. 1 光合成モデルによるH_2OとCO_2からO_2と$HCOOH$，$HCHO$，CH_3OHの合成

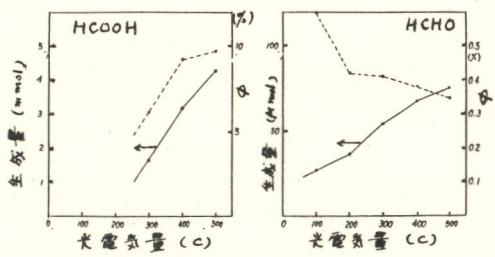


Fig. 2 p-GaP光電極によるLi_2CO_3 (pH=1)の還元

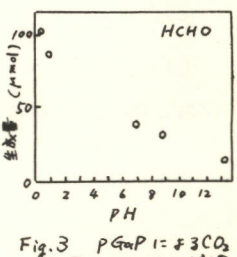


Fig. 3 pGaPによるCO_2の還元における pH効果 Q = 500C

E 202

p-CdTe 光陰極上での CO_2 の CO への還元

°谷口 功, B. Aurian-Blajeni, J. O'M. Bockris
(熊本大工, Texas A&M Univ.)

1. 合成化学的立場からの光電極反応の利用は、今後の進展が期待されている領域であり、CO_2 の還元反応もその1つである。CO_2 は水素過電圧の大きな金属を用いて電気化学的に還元できることが知られている。しかしこの場合、過電圧が大きいことや競合する水素発生による電流効率の低下などが問題となる。本研究では、p型半導体電極を用い光エネルギーによって CO_2 の還元電解電位を低減し、また水素発生の抑制、高い CO_2 溶解性に注目して非水溶媒系を用いた CO_2 の還元反応について検討した。その結果、p-CdTe 電極上で効率よく CO_2 から CO の生成が認められた[1]。

2. 光電解は、ガス密閉型セルを用い、DMF-5% H_2O-0.1M Bu_4NClO_4 (TBAP) 溶液中で行った。生成物はGC法などによって分析した。光源には Oriel 8540 Xe ランプを用い、単色光または ND フィルターを通した光を作用電極上に照射した。p型半導体は単結晶でその100面を用い、Ga-In 合金でオーミックコンタクトを得た。

3. Fig. 1 に CO_2 下での電流量子収率-電位曲線を示した。GaP, InP では onset 電位は他の電極に比べ若干貴であるが量子収率は小さい。Si では電流値は大きいが onset 電位は卑である。これらの電極の中で p-CdTe が比較的貴な電位から大きな電流が得られる。しかし、p-CdTe 電極を CO_2 還元用電極として利用した例はない。そこで p-CdTe 上で定電位光電解したところ、DMF中、四級アンモニウム塩の存在下 70~80% 以上の電流効率で CO が生成した。光電流も安定で、入< 850 nm の光に対する光応答もよく CO_2 還元に有効な電極であった。また、p-CdTe電極を用いて種々の CO_2 分圧下 (P_{CO_2}) で i_p-E 曲線を測定した。i_p は P_{CO_2} に1次, E vs. $\log P_{CO_2}$ が直線 Tafel 勾配 120~150 mV/decade などの結果は CO_2 への電子移動が律速で、またDMF中の水分量変化が、i_p-E 曲線や CO 生成量に大きな影響を与えないことから、次式による反応が考えられた。

$$CO_2 + e \longrightarrow CO_2^{\cdot-} \quad (1)$$

$$CO_2^{\cdot-} + CO_2 + e \longrightarrow CO + CO_3^{2-} \quad (2)$$

なお CO_3^{2-} の生成は確認した。

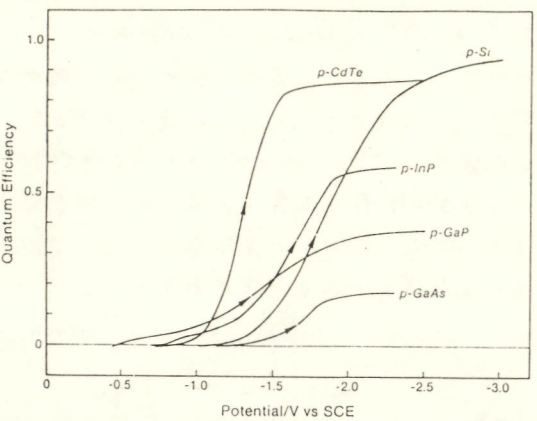


Fig. 1. Quantum efficiency vs. potential curves at various p-type semiconductors in DMF-0.1 M TBAP containing 5% water under CO_2 atmosphere. Monochrimatic light of 600 nm was used for p-Si, p-InP and p-CdTe, while light of 400 nm was used for GaP. Potential scan rate: 0.1 V/s.

1) I Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., (1983) in press.

I. Taniguchi, B. Aurian-Blajeni, J. O'M. Bockris

E 203

p-CdTe上でのCO_2の光陰極還元に及ぼすNH_4^+イオンの効果

°谷口 功, B. Aurian-Blajeni, J. O'M. Bockris

(熊本大工, Texas A&M Univ.

1. CO_2の電解還元反応が大きな過電圧を要することから、この過電圧低減のために触媒系の開発が活発に行われている。[1] 今日までに見出された触媒系は主に金属錯体をベースとしたものである。一方、非金属系触媒についてはほとんど知られていない。[2] 本研究ではDMF中、p-CdTe光陰極を用いて行ったCO_2の還元反応において、NH_4^+イオン存在下で興味ある現象が認められた。[3]

2. p-CdTeは、P dope(100)単結晶(II-VI社)で王水で約10秒エッチングし、-0.8~-2.5 V (vs SCE)で電位走引して暗電流が充分小さくなった後、使用した。電解は600 nm単色光照射下、ガス密閉型セルを用いて行った。生成物のCOはCTR-1カラムを用いてGC分析した。

3. Fig. 1にDMF-5% H_2O中でのi_p-E曲線を示した。TBAPを支持塩とした場合、ArおよびCO_2下で約0.7 Vの電位シフトがみられる。光電解ではCOが生成し、その電流効率はDMF中の水分量が25%程度まで70~80%と一定であった。一方、NH_4ClO_4を支持塩とした場合、i_p-E曲線は、TBAP存在下CO_2下で得られるi_p-E曲線よりもさらに貴な電位領域で急速に光電流増加が認められた。またこの場合ArおよびCO下でi_p-E曲線に電位の目立った変化がなかった。NH_4^+存在下での定電位電解では、-1.1~-1.2 Vで電流効率70%以上でCOの生成が認められるが、CO生成量はTBAP存在下の場合と異り、DMF中の水分濃度に大きく依存した。支持塩をTBAPからNH_4ClO_4に換えることによって生ずる溶液のpH変化も目立ったものではない(水溶液中で<0.5 pH)ことなどから、NH_4^+存在下ではNH_4^+がp-CdTe上で還元され(Ar下ではNH_3の生成を確認した)さらにCO_2に電子移動しているものと考えられる。即ち、例えば、$NH_4^+ + e \rightarrow NH_4^\bullet$, $NH_4^\bullet + CO_2 \rightarrow NH_4^+ + CO_2^{-}$, CO_2^{-}は、プロトン化を含む電子移動反応を経てCOを生成する; overall $CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow CO + H_2O$. このことは$CO_2$還元に対する非金属系触媒の存在を示唆するものとして興味深い。

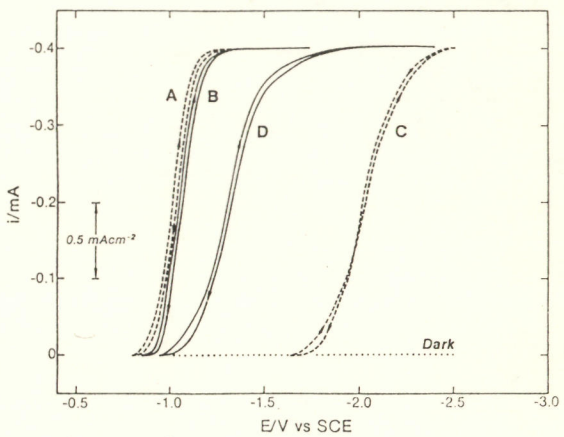


Fig. 1. Current potential curves at p-CdTe in DMF-5%H_2O under irradiation with monochromatic light of 600 nm. 0.1 M NH_4ClO_4 for A (under Ar) and B (under CO_2) and 0.1 M TBAP for C (under Ar) and D (under CO_2) were used as the supporting electrolyte.

1) E.g., M. Tezuka et al., J.A.C.S., 104, 6834 (1982) and references therein; M.G. Bradley et al., J.C.S. Chem. Commun, 349 (1983); B. Fisher & R. Eisenberg, J.A.C.S., 102, 7361 (1980).
2) B. Aurian-Blajeni, I. Taniguchi & J. Bockris, J. Electroanal. Chem., 149, 291 (1983).
3) I. Taniguchi et al., submitted.

I. Taniguchi, B. Aurian-Blajeni, J. O'M. Bockris

E 204

非水溶媒を用いた CO_2 の半導体光陰極還元

°谷口 功, B. Aurian-Blajeni, J. O'M. Bockris
(熊本大工, Texas A&M Univ.)

1. CO_2 の還元反応において非水溶媒の利用は、水素発生反応の抑制, CO_2 の高い溶解性などの利点があるが、特に後者については従来、明確には認識されていない。本研究では、非水溶媒系での CO_2 の光陰極還元反応挙動をさらに明確にするための検討を行った。

2. 実験法は前の2つの講演の場合と同様で、その詳細は略す。

3. DMF-5% H_2O 中での CO_2 下での還元挙動を Table 1 にまとめた。InP, GaP では CO と H_2 がほぼ同量生成する。CdTe, Si では CO の生成効率が高い。また本実験条件下では、いずれの電極の場合も CO_2 の還元生成物は CO であり電極による特異性はない。また、ギ酸, シュー酸の生成も無視しうる程度であった。DMF 中で CO_2 が効率よく還元されたのは、支持塩および溶媒の親プロトン性による水素発生の抑制効果、DMF への CO_2 の高い溶解性などに起因すると考えられた。そこで p-CdTe 電極に注目して、さらに 2~3 の非水溶媒系について検討した (Table 2). DMF, DMSO 中での $i_p - E$ 曲線の測定においては、Ar および CO_2 下で $i_p - E$ 曲線は 0.7 V 以上分離している。またこれらの溶媒中では CO_2 から CO が効率よく生成する。一方、MeCN, PC 中では、Ar および CO_2 下での $i_p - E$ 曲線の分離は、0.4 V 程度で、Ar 下では −1.4 V (vs. SCE) 付近から水素が発生する。MeCN 中での CO_2 下での電解では CO および H_2 の両者が生成し、水素が発生し易くなっていることがわかる。しかし、PC 中では水素発生が容易であるにもかかわらず、電解では CO が選択的に生成している。これは、PC 中への CO_2 の溶解度が大きいためと考えられ、非水溶媒中での CO_2 の還元においては、水素発生の抑制と CO_2 の溶解性の観点から溶媒の効果を考えることができることが示された。

Table 1. Photo-assisted CPE in DMF solutions containing 5% water and TBAP under a CO_2 atmosphere.[a]

Run	Cathode Materials	Cathode potential (V vs SCE)	Electricity passed (coulombs)	Products[b] CO μ moles	H_2 (current efficiency, %)
1	p-Si (100)	-2.0	4.6	16.3 (68.3)	0.6 (2.5)
2		-2.0	11.1	45.9 (79.6)	1.6 (2.7)
3	p-InP (100)	-1.6	3.6	6.2 (33.2)	4.5 (24.1)
4		-1.6	6.9	13.9 (38.9)	9.3 (26.0)
5	p-GaP (100)	-1.6	3.4	5.3 (30.1)	6.6 (37.5)
6		-1.6	6.2	9.1 (28.3)	9.6 (29.9)
7		-2.0	5.6	8.9 (30.7)	9.0 (31.0)
8	p-CdTe (100)	-1.6	8.7	35.2 (78.1)	0.15 (0.3)
9		-1.6	16.1	62.5 (75.0)	0.25 (0.3)

[a] For p-Si, p-InP and p-CdTe, monochromatic light of 600 nm was used, while light of 400 nm was used for p-GaP.

[b] Based on the amount in the gas phase.

Table 2. Photo-assisted CPE at p-CdTe at -1.6 V vs SCE in various solvents under irradiation with monochromatic light of 600 nm.

Run	Solvent[a]	Electricity passed (coulombs)	CO formed[b] μ moles	CO formed[b] Current efficiency (%)	H_2 formed[b] μ moles	H_2 formed[b] Current efficiency (%)
1	DMF-5%H_2O	7.9	33.0	80.6		<0.3
2		20.1	85.2	81.8		<0.3
3	DMSO-5%H_2O	5.7	25.5	86.3		<0.1
4		18.3	74.1	78.1		<0.1
5	MeCN-5%H_2O	6.8	19.8	56.2	7.6	21.6
6		21.7	65.3	58.2	20.4	18.1
7	PC-5%H_2O	7.3	32.5	86.4		< 0.2
8		18.6	76.8	79.9		<0.2

[a] 0.1M Bu_4NBF_4 was used as a supporting electrolyte.
DMF = N,N-dimethylformamide, DMSO = dimethylsulfoxide
MeCN = acetonitrile, PC = propylene carbonate

[b] Based on the amount in the gas phase.

I. Taniguchi, B. Aurian-Blajeni, J. O'M. Bockris

E 205　炭酸ガスの光電気化学的還元に対するp-GaP電極への被覆法の影響

名古屋工業大学 合成化学科
○池田章一郎，吉田　睦，伊藤　要

1　著者らは以前からPb，In，Sn，Cd，Zn等の金属電極を用いた炭酸ガスの電解還元について検討し，主としてギ酸が高い電流効率で生成する事を報告して来た。また一方，p型リン化ガリウム，p-GaPを光カソードとして用いたCO_2の光電気化学的還元についても研究し，その際にはほぼギ酸のみが生成するが，生成効率はかなり悪い事を報告して来た。そこで本研究では，ギ酸の生成効率を向上させる方法として，p-GaP電極に各種金属を被覆することを試み，その効果について検討した。本報ではその結果の一部を報告する。

2　本実験ではガス相の生成物についても定量分析を行うために，カソードへのCO_2の供給を密閉循環回路とポンプを用いて行えるようにした。電解槽は石英ガラス窓を持ち，反応生成物の分析を容易にするため，少量の電解液（カソード容量5mℓ）で実験できるように特別に設計した自作のテフロン製セルで，セパレーターとして陽イオン交換膜（ナフィオン315）を用いている。光カソードは，In-Znの合金でオーミックコンタクトをとった作動面積1cm²の単結晶のp-GaPウエハーを埋め込み用エポキシ樹脂で固定したものであり，エポキシ部は，その光分解を防ぐため，白金板で覆って遮光した。また作動表面を被覆する各金属は電解を行なう直前にスパッタリング蒸着法によってつけた。アノードには白金電極を，参照電極にはAg／AgCl／Sat'd KCl電極をそれぞれ使用し，電解液には TEAP:〔$(C_2H_5)_4NClO_4$〕，TEABr:〔$(C_2H_5)_4NBr$〕，TBABr〔$(n\text{-}C_4H_9)_4NClO_4$〕の各々0.1M水溶液を使用した。光源としてはバリアン社製の300Wキセノンランプを用いた。紫外部による電解質である四級アンモニウム塩などの光分解を防ぐため東芝製のUV-37フィルターをつけ370nm以下の光をカットして用いた。そしてこのフィルターと電解セルを25±1℃の水槽中に入れ，ポテンシォスタットを用いて定電位的に実験を行なった。また生成物の分析は，液相についてはShodex Ion Exchenger HC-125Sを充填したカラムを用いた高速液体クロマトグラフィーとクロモゾルブ101を充填したカラムを用いたスチームクロマトグラフィーで行ない，ガス相の生成物は活性炭のカラムを使い，ヘリウムをキャリアガスとしたガスクロマトグラフィーで行なった。

3　本報ではAu，Zn，Pbで被覆したp-GaP電極を用いたが，いずれの場合も，そのアクションスペクトルから，何もつけていないp-GaP電極よりも短波長側での光応答性は減少するものの約400nmよりも長波長側では，ほぼ同等の光応答性を示す事がわかった。またAuなどを被覆すると電極が安定となり，光電流の時間的減衰が少なく，一定の電気量を流すのに，より短時間で完了するが，水素の発生が多くなり，ギ酸の生成が押さえられるようになった。またPbで被覆した電極も未処理のものよりは安定であり，これを用い-1.2V vs Ag／AgClで100Cまで実験した場合のギ酸の生成効率は約12%に達した。生成物はいずれの場合も水素とギ酸，一酸化炭素のみであり，COは電流効率でギ酸とほぼ同じオーダーで生成している事もわかった。

S.Ikeda，M.Yoshida，K.Ito

E 206

均一金属錯体触媒の存在における NO の NH_3 への光カソード還元

山口大学　工学部　○小倉興太郎　田中靖夫　高木貢

(目的)　NO 変換はゼオライト系触媒を用いて NH_3、CO、H_2 などを還元剤として接触的に行なわれている。この方法は触媒の SO_x などによる被毒が問題で、また、かなりの高温 (>300° C) で行なう必要がある。本研究では NO を水溶液中において鉄(II)キレート錯体溶液に吸収させ、さらに光照射下において、p型半導体電極上でカソード還元することを試みた。その結果、NO は乾式法において報告されている N_2O などの副生成物を伴なわないで直接 NH_3 に還元される。

(実験)　0.1 M クエン酸—0.2 M リン酸緩衝液に所定の濃度の Fe(II)edta を溶解し、一定時間 NO を導入したものを試料溶液とした。また、電解槽に直接 NO を導入しながら測定する実験も行った。使用した NO は窒素で希釈した (1:99%) もので、不純物として存在する N_2O を除去するために電解液に導入する前に5M NaOH 溶液に通じた。電極には p型 GaAs を用い、オーミックコンタクトを取ったのち、硫酸—過酸化水素 (1:1) 溶液でエッチングした。光源には 500 W キセノンランプを用い、干渉フイルターによって所定の波長の光を照射した。電気化学的測定は飽和カロメル電極を基準とし、白金を対極として定電位法で行った。溶液に吸収された全 NO 濃度と生成した NH_3 濃度はケルダール装置を用いて定量した。N_2O はガスクロ (JGC—1100) でモレキュラシーブ 5A カラム、TCD 検出器によって分析した。NH_2OH と N_2H_4 の定量は吸光度法によって行った。溶液の吸収スペクトルはダブルビーム分光光度計 (日立 100—50) を用いた。

(結果)　図 1 には 1 mM Fe(II)edta 溶液に NO を吸収させたのちの吸収スペクトルと同溶液を—1.5V と—1.9V で2時間電解したのちの溶液の吸収スペクトルである。440 nm における吸収帯は $Fe(I)NO^+$ の電荷移動によるものである。電解還元によって明らかに濃度の減少が認められる。電解生成物の分析結果によれば N_2O、NH_2OH および N_2H_4は無視できるほど小さかった。これは金属錯体を触媒としない NO の直接電解の結果と異なる。後者においては NH_3 の濃度に匹敵する程度の NH_2OH と N_2O が報告されている。このことは Fe(II)edta が NO 還元反応に直接関与し、NH_2OH と N_2O の生成を抑制していることを示唆する。表 1 には各電解電位において生成した NH_3 の濃度、電流効率、NO の NH_3 への変換効率を示す。表から、NO は分極しなくても14%変換される。これは Fe(II)edta 系で NO が化学的に還元されたことによるものである。負側に分極することにより変換率は増大し、電気化学的に還元されることが分る。反応機構は NO の直接還元とは異なり、NO は中心金属に配位された状態で還元されるプロセスが考えられる。

Table 1, Conversion efficiency of NO into NH_3 in the presence of 1 mM Fe(II)edta[a].

C_{NO} (mM/l)[b]	E(V)[c]	C_{NH_3} (mM/l)[d]	η_i (%)[e]	η_t (%)[f]
0.42	-0.1	0.059	0.0	14.0
0.42	-0.5	0.064	100.0	15.2
0.40	-0.8	0.068	59.8	17.0
0.40	-1.3	0.102	30.9	25.5
0.40	-1.5	0.090	2.7	22.5
0.40	-1.7	0.120	0.12	30.0
0.40	-1.9	0.146	0.11	36.5

a) Electrolysis time: 2 hour.
b) Initial concentration of total NO.
c) Electrolysis potential.
d) Concentration of NH_3 produced.
e) Faradaic efficiency for NH_3.
f) Conversion efficiency of NO into NH_3.

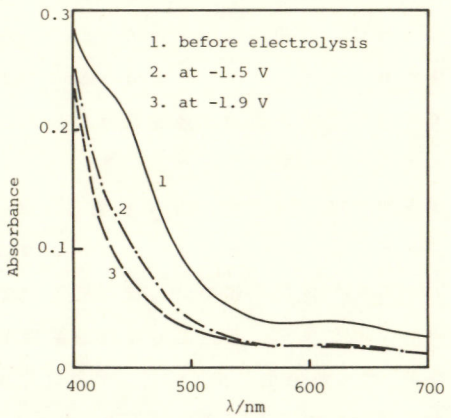


Fig. 1, Absorption spectra of Fe(II)edta-NO solutions of pH 6.0 before and after 2 hour electrolysis at -1.5 and -1.9 V.

K. Ogura, Y. Tanaka and M. Takagi

E 207

Pt/TiO_2 の光触媒反応機構 (II)

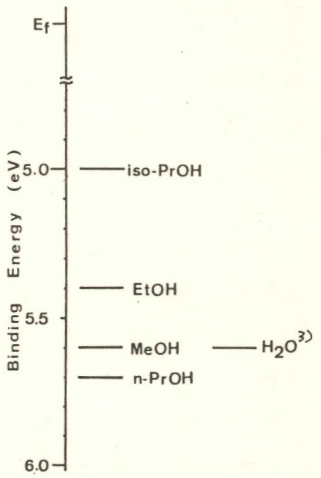
—気相エタノール・水からの水素・アルデヒド生成

大阪工業技術試験所・大阪大学産業科学研究所・東京大学理学部
川合真紀・川合知二・内藏周弘・田丸謙二・中村治

〔目的〕 半導体粉末を用いた光触媒反応に関して、近年数多くの研究が行なわれている。アルコールと水からの H_2 生成反応は、高い量子効率が得られ、水素エネルギーシステムとの関連からも重要である。すでに我々は、Pt/TiO_2 を触媒とした気相メタノールと水との光触媒反応は、(a) 物理吸着したメタノール $CH_3OH(ad)$ と hole との直接反応による $HCHO$ と H_2 の生成、(b) 化学吸着種であるメトキシ基 $CH_3O(ad)$ と水から生成した $\cdot OH$ ラジカルとの反応による CO_2, H_2 生成 (c) $\cdot OH$ ラジカルと $CH_3OH(ad)$ との反応による H_2 生成 から成る事を見出した[1]。今回は、エタノールと水との反応機構を調べる事により、アルコールと水との光触媒反応機構の解明をめざした。

〔方法〕 触媒は K_2PtCl_6 から光電析法により調製した 2wt% Pt/TiO_2 (アエロジル) を用いた。反応はガラス閉鎖循環系を用い、気相分析にはガスクロマトグラフィーを、赤外測定は FT-IR によった。光照射は 500W もしくは 250W の Xe ランプを用い、色ガラスフィルターにより 350 ~ 400 nm の光を照射した。

〔結果〕 気相エタノールと水との反応の経時変化を調べたところ、H_2 と CH_3CHO が 1:1 の割合で、一定速度で生成し、CO_2 生成はほとんどない。次にこの反応に対する H_2O 圧の依存性を調べたが、H_2 及び CH_3CHO の生成速度は H_2O 分圧にはよらない事、生成物の変化もない事がわかった。メタノールの場合には、上記 (b), (c) の反応を経て、H_2 及び CO_2 生成に H_2O 分圧依存性があった。アルコールと水との光触媒反応は、(1) 光照射による Pt/TiO_2 上での hole と電子の分離 (2) hole, 電子の拡散 (3) 反応種 (表面吸着種) と hole の反応 (4) H^+ と電子の反応による H_2 生成 から成っている。アルコールの種類による反応性のちがいは、(3) の process のちがいであり、これは、物理吸着した各アルコールの電子状態と密接な関係がある。図に各種アルコールの物理吸着種の UPS の結果を引用した[2,3]。hole はより浅い準位をもつ吸着種と反応した方が安定であるため、アルコールと水の共存した系においては、メタノールのように水と同等のレベルを有する場合は両吸着種との反応が進行し、H_2O 圧力効果がみられるが、エタノールのように水より浅いレベルに有る場合は、優先的にエタノール吸着種と hole との反応が進み、水の圧力効果が現われない。このような考え方に従い、レベルの深い n-PrOH 及び浅い iso-PrOH の反応を調べたところ、n-PrOH に関しては、水の圧力依存性が認められたのに対し、iso-PrOH の場合には、H_2O 圧効果は認められなかった。



ref)
1) M.Kawai, T.Kawai, S.Naito and K.Tamaru. Chem. Phys. Letters 98, 377 (1983).
2) R.Madix Surf. Sci. 116, 549 (1982). 95, 190 (1980).
3) J.L.Gland Surf.Sci. 94, 446 (1980).

Maki Kawai, Tomoji Kawai, Shuichi Naito, Kenzi Tamaru, Osamu Nakamura.

E 208

光触媒反応の動的過程（3）

分子科学研 °橋本和仁，*川合知二，坂田忠良
*阪大産業科学研

〈序〉

半導体粉末を超高真空容器に入れパルス分子線により反応物質を半導体表面に一時的に吸着させパルスレーザーにより半導体を光励起し表面反応を調べる実験はXeランプを用いた光触媒反応のモデル実験に相当する。反応生成物を質量分析器で時間分解して検出する事により生成物のエネルギー分布に対する情報が得られ，さらに生成量の光強度依存性から反応機構の推定等が可能である。我々は以外からアルコールと水の酸化チタン上での反応を紫外光励起（N₂レーザー，337nm）と赤外光励起（YAGレーザー，1.06μm）の場合について報告してきた。今回はこれらの時間応答信号（Time of Flight；TOF）の解析とさらに他の反応系へ応用した結果について述べる。

〈実験〉

超高真空装置において質量分析器室を差動排気する事により高真空（10^{-9} torr）に保てる様に改良した。半導体粉末としてTiO₂の他にCdSをも用い，励起光としてYAGレーザーの二倍波（532 nm，20ns，100 mJ/pulse）を用いた。

〈結果と考察〉

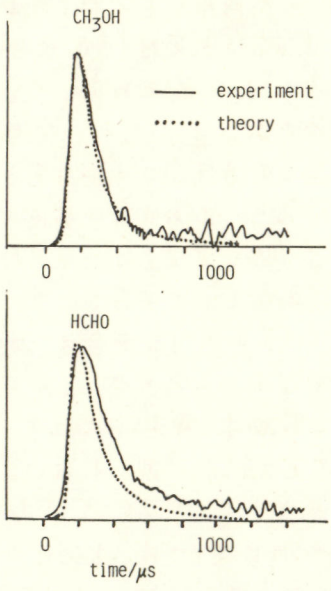
アルコール気体を酸化チタン表面に吸着させ，nsレーザーでバンドギャップ励起すると第1生成物であるアルデヒドの他に反応物質である吸着アルコールが表面から離脱してくる。これらのTOFを解析する為に次の二点を仮定する。(a) 半導体表面で反応物質，反応生成物はボルツマン分布をしている。

$n(t,v) = \alpha(t)\cdot(m/2\pi kT)^{3/2}\exp(-mv^2/2kT)$ …(1) ここでnは表面での分子の分布関数，α(t)は表面から離脱する時の時間分布関数。(b) 表面からの離脱は観測時間（数10μs）に較べ非常に速い。 $\alpha(t) = \delta(t)$ …(2)

光触媒表面から（だけ）はなれた点で観測される分子の分布（信号強度）は積分を実行する事により次の様に表わす事ができる。

$I(t) \propto \frac{1}{t^3}\cdot\exp(-ml^2/2kTt^2)$ …(3) この理論曲線と実測を比較した図を右に示す。吸着反応物質であるアルコールにたいしては理論と良く一致するが，反応生成物であるアルデヒドは理論曲線から大きくはずれる。この事実は反応生成物では上の二つの仮定が成立していない事を示唆している。これらの結果についてよりくわしい考察と，他の系での結果等も合わせて報告する予定である。

図．TOF信号の実測と理論曲線



Kazuhito Hashimoto, Tomoji Kawai, Tadayoshi Sakata

E 209

光照射下におけるn型半導体上のRuO_2の触媒作用

(分子科学研究所・大阪大学産業科学研究所*) °坂田忠良, 橋本和仁, 川合知二*

RuO_2は酸化触媒としてよく知られている．この数年，RuO_2は光触媒的水の分解のための触媒としてよく用いられて来た．我々はすでにRuO_2/TiO_2, $RuO_2/TiO_2/Pt$が水の光分解に活性を示すことを示した．最近Grätzelのグループは$RuO_2/TiO_2/Pt$コロイドを用いて，310nmで30%の量子効率をもつ効率のよい光触媒の開発に成功したことを報告している．彼らはまた，$RuO_2/CdS/Pt$が可視光で水を分解しうるとしている．このような光触媒においてRuO_2は常に酸化触媒，Ptは水素発生の還元触媒として考えられて来た．

我々はn型半導体上におけるこれらの触媒の役割を明らかにするため，粉末半導体上に担持したRuO_2やPtの触媒効果を研究した．それとともにTiO_2やCdS単結晶上に微量のRuO_2やPtを塗布あるいは蒸着し，その光電気化学的挙動を研究した．

結果と考察

Fig.1の(a)はよく知られたTiO_2単結晶の水（0.5 M K_2SO_4, pH 0.5）中での電流-電圧曲線を示す．(b),(C)はRuO_2蒸気にさらすことによってRuO_2をTiO_2表面に沈着させたものの電流-電圧曲線である．RuO_2をつけることによって光アノード電流の減少とフラットバンドポテンシャル近くでのカソード電流の増大がみられた．これは，RuO_2が酸化触媒としてのみでなく，還元の触媒として働くことを暗示している．Fig.2はエタノール・水混合系からの水素発生速度に与えるRuO_2:TiO_2モル比の効果を示す．非常に微量のRuO_2が水素発生に良い効果を与えていることがわかる．この実験のほかに，中戸・坪村によって行われたと同じ方式で光起電力の測定を行った．即ち単結晶TiO_2上にPtとRuO_2を夫々別の領域につけ，光照射時に電圧がどのようにシフトするかを測定した．水系，エタノール・水系，Ag^+-水系，Fe^{3+}-水系いずれにおいてもTiO_2上のRuO_2, Ptの電圧は，光照射とともに負に移動した．このことからTiO_2上のRuO_2は還元触媒として働いていると結論された．

Fig.1

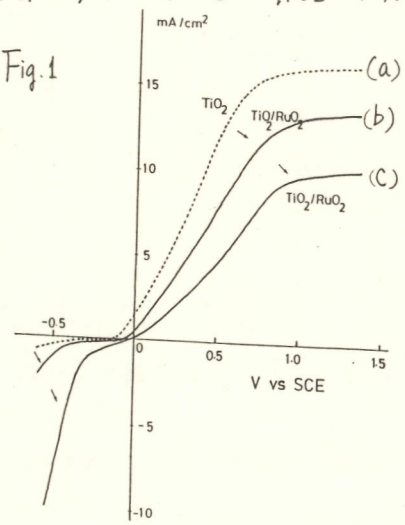
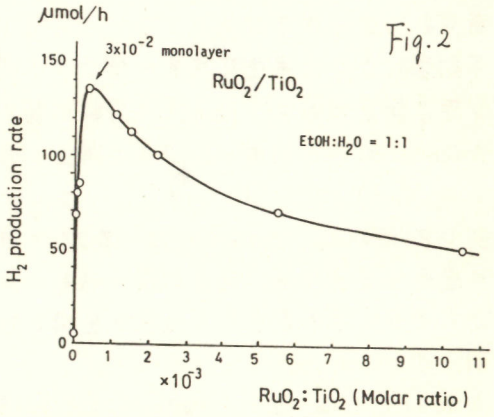


Fig.2



T. Sakata, K. Hashimoto, T. Kawai

E 211

可視光増感半導体粉末触媒による水からの水素生成

(京大工) 清水剛夫 ○彌田智一 小出芳弘

1. すでに、われわれは、白金担持半導体粉末触媒と可視光増感剤を組み合わせた水からの水素生成系を報告してきた。[1] 可視光増感剤としてキサンテン系色素、水溶性ポルフィリン金属錯体を用いた場合、20%を超えるみかけの量子収率で水素生成する。機構論的には、キサンテン系色素の場合、半導体電極の色素増感光アノード電流と同じ酸化的電子移動機構に加えて、三重項励起状態を経由する還元的電子移動機構が支配的であることを示唆した。[2] 最近、橋本らは、キサンテン系色素の一電子還元体を確認し、直接的証明を行なった。[3] 本触媒活性が三重項生成量子収率(Φ_{TM})に大きく依存することに着目し、外部重原子効果を適用した効率良い安定な水素生成系を見出したので報告する。

2. 触媒の調製は既報に従い、電子供与体としてトリエタノールアミン(TEA)を用いた。

3. Tableに各種増感色素-ZnO/Pt-TEA系にI^-(0.1 M)を加えた場合の水素生成速度の増感率(F)を示した。各種増感剤のΦ_{TM}を文献値として併記した。Φ_{TM}の比較的小さいuranine, rhodamine Bが大きなF値を示し、rose bengalの初期水素生成速度に匹敵した。uranine-ZnO/Pt-TEA-I^-系は、みかけの量子収率22% (472nm)で16時間以上安定に水素を生成した。これは、I^-の外部重原子効果によってΦ_{TM}が増加したためと考えられる。さらに、(1)他の重原子を含添加物(Br^-, Cs^+, Xe)の場合も大きなFを与え、Fは、スピン-軌道カップリング定数の平方に比例すること、(2) uranineのけい光を効率良く消光し、りん光強度(77 K)を増大させること、(3)増感剤の電子供与体にならないこと等より、外部重原子効果による水素生成速度の増大が示唆された。外部重原子効果に対するKashaらの消構機構より定式化したWilkinsonの式を利用し、(I)式を導出した。I^-、Br^-を添加したuranine, rhodamine B-ZnO/Pt-TEA系共に(I)式に適合する良い直線関係が得られた。(uranine系, 図)

Table The effect of hydrogen production rate of sensitizer-ZnO/Pt-TEA on the addition of I^-.

sensitizer	Φ_{TM}	F(X)
uranine	0.05	6.84
rose bengal	0.98	1.12
erythrosine	1.00	1.13
rhodamine B	0.02	40
eosine bluish	0.64	1.34
$ZnTPPS_4$	0.9	1.35
$SnTPPS_4$		1.25
3,6-diaminoacridine		1.14
ZnTMPyP	0.9	1.30

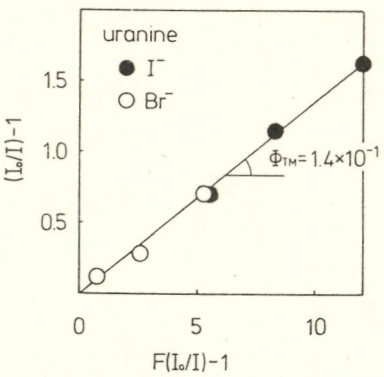


Figure The plot of eq. (I) in uranine-ZnO/Pt-TEA-Br^- and -I^-.

$$I_0/I - 1 = \{F \cdot (I_0/I) - 1\} \cdot \Phi_{TM} \qquad (I)$$

これより、本水素生成は励起三重項を経由した還元的電子移動機構が支配的であることを明らかにした。

1) Nouv. J. Chim., 7, 21 (1983). 2) 光化学討論会講演要旨集 p. 319 (1983). 3) 橋本, 川合, 坂田, 光化学討論会講演要旨集 p 321 (1983).

Takeo Shimidzu, Tomokazu Iyoda, and Yoshihiro Koide

E 212

Time Domain Reflectometory の光触媒反応の Dynamics への適用

東京大学工学部　○中林誠一郎　藤嶋 昭　本多健一

1. 目的　本稿では，新しく Time Domain Reflectometry の手法を用いて，光触媒反応の動的な過程を In Situ に測定する実験手法を開発し，エタノール中で，PVA 或いは，PVP により安定にケン濁した TiO_2 粒子（エアロジル，P-25）から，正孔がエタノールにより消滅した後に起こる，粒子から各種の Electron Acceptor への電子注入過程について検討した。

2. 実験　図1に測定系の概略を示す。出力インピーダンス 50Ω の Pulse Generator (P.G) より出力された Rise Time 6nsec のパルスは，サンプリングオシロ (S.O) の入力端に致り（図中.1），さらに，S.O の終端インピーダンス (Z_{term}) へ到達する（図中.2）。ここで Z_{term} が 50Ω ならば，Z_{term} よりの反射は皆無である。しかし，Z_{term} を 50Ω より変化させると，それに応じたエコーが O.S 側にもどり（図中.3），PG 上で消滅する。本実験では，Z_{term} として，図に示した様な石英板上に作った Blocking Mini Grid (BMG) を用い，これを光触媒反応をおこなわせる容器の Optical Window に用いた。B.M.G. は空気中では約 5pF のコンデンサーであるが，この容量は，電極間の電気力線が基板近傍に浸み出しているために，BMG が接している誘電体の性質により変化する。このために，本実験で，BMG からのエコーは，光励起されて反応をおこなっている粒子，或いは，その近傍の誘電的性格を大きく反映することになる。

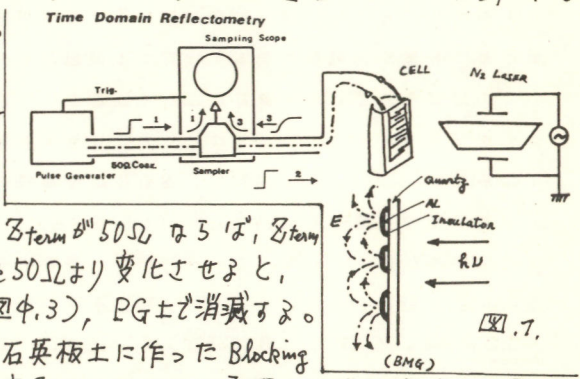


図.1.

3. 結果と考察　図2に，測定された典型的な TDR Signal を示す。ここで，2段目の立ち上がりが BMG からのエコーである。エコーの時間的なプロファイルは，粒子が光励起時にその上で進行する反応により変化する。この変化を明らかにするために，エコー Signal 上の A.B.C 点が，光照射によりどの様に変化するかを調べた。典型的な結果を図3に示す。図3(a)は，反応系に溶存酸素以外の Electron Acceptor を添加しない場合，(b)は Acceptor として MV^{2+} を添加した場合である。さらに(b)で MV^{2+} が完全に消費されると，Signal は(a)に近づく。以上，いづれの結果も，光触媒反応の進行に併い，系の誘電率が一定値まで増大し，その変化は，MV^{2+} の添加により著しく遅くなる事を意味している。一方，コロイド分散系の誘電率は，粒子の表面電位に依存する事が知られており，このことから，hole Scavenger（エタノール）が共存し，Electron Acceptor がない系（図3(a)）では光触媒反応の進行に併い TiO_2 粒子は負に帯電し易く，Acceptor が共存する系では(b)しにくい事を示す。

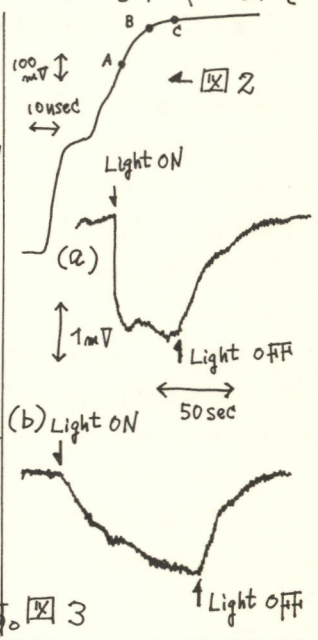


図2

図3

なかばやし せいいちろう　ふじしま あきら　ほんだ けんいち

E 213

光触媒活性を支配する要因－ Cd(S, Se) 固溶体微粒子と可視光による水素発生

大阪大学産業科学研究所　○神戸士郎、藤井政俊、川合知二、河合七雄、
大阪工業技術試験所　　中原康也

目的）TiO_2, CdS などの単一の化合物をそのまま光触媒として用いるのではなく、目的の反応に最も合った光触媒材料を設計しその機能を充分発揮させることが、我々の一連の研究の目的である。　このような粒子の設計のためには、反応の支配因子を知ることが大切である。　第一に光触媒粒子の禁制帯幅、伝導帯と価電子帯の位置が光触媒の効率を決定する要因と考えられるが、これらの値はそれぞれの半導体によって固定されているのでそれらの値を変えるためには、通常は全く異なった半導体を用いなければならない。$CdS_{1-x}Se_x$ 固溶体は伝導帯の位置を変えずに価電子帯の位置を1.6 eV vs NHE(x=0)から1.1 eV vs NHE(x=1)まで連続的に変えられる。これを利用し、価電子帯位置の水素発生に対する影響を分析して効率の決定因子を探索した。

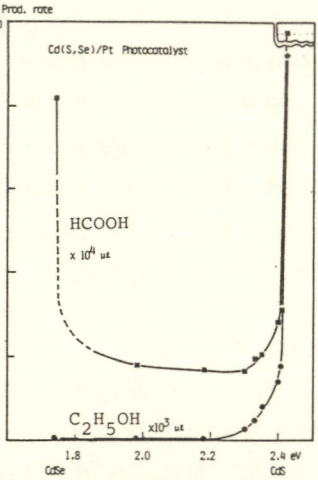


図1　各固溶体の水素発生率

方法）$CdCO_3$, S, Se を２時間 550°C で焼成して得たCd(S,Se)固溶体粒子に白金(15wt%) を混練して光触媒とし、この光触媒 0.3g を蒸溜水/エタノール、蒸溜水／ギ酸のそれぞれの溶液に混ぜ 500W Xeランプを照射した。　禁制帯幅は光音響分光装置（ＰＡＳ）により、水素発生量はガスクロマトグラフによって測定した。

結果）図１に示すように還元剤としてエタノールを使った時とギ酸を使った時で、水素発生量の、Cd(S,Se)価電子帯位置に対する依存性に大きな違いが見られた。エタノール系では 1) Cd(S,Se)の価電子帯が高くなるにつれ、水素発生率は単調に減少する。2)Cd(S,Se)の価電子帯が 1.4eV vs NHE(禁制帯幅で 2.2eV相当）より低いと水素は発生しない。ギ酸系では,1) 水素発生はすべての Cd(S,Se) 固溶体で観察される。2)各々の Cd(S,Se) 固溶体において水素発生速度は、エタノール系より 15 倍以上大きい。3) Cd(S,Se) の価電子帯が高くなるにつれ水素発生速度も減少するが、それは止まらず、価電子帯が 0.6V vs NHE（禁制帯幅が1.7eV)と最も浅くなるCdSeにおいて再び激増する。以上より 1) Cd(S,Se)表面のエタノールの酸化電位はほぼ CdSの価電子帯付近にあり、

この様な時には半導体の価電子帯位置の変化が水素発生効率に大きく影響する（図２）　2)還元剤の酸化電位が半導体の価電子帯よりもずっと高い位置にある時（ギ酸系）水素発生効率は還元剤の酸化電位と半導体の価電子帯の相対関係だけでなく光触媒内の電子物性－例えば正孔移動度－が大きな支配因子になってくる。などの点が判明した。

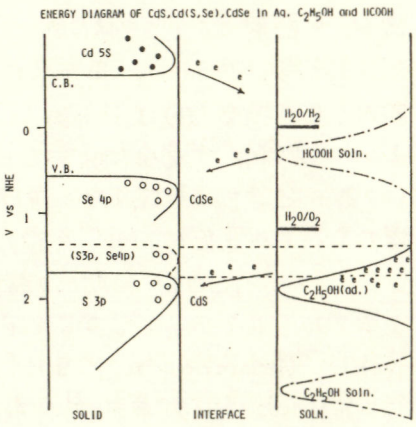


図2　エネルギー概念図

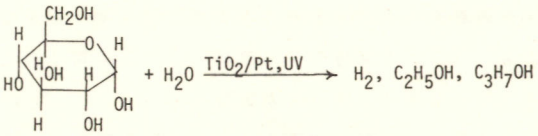
S. Kambe, M. Fujii, T. Kawai, S. Kawai, F. Nakahara

E214

光触媒反応と発酵の反応

（大阪大学　産業科学研究所）
○川合知二，藤井政俊，神戸士郎，河合七雄

白金担持TiO_2粒子を炭水化物水溶液中で光照射すると粒子内に生じた電子－正孔により炭水化物が酸化分解され同時に水が還元され水素と炭酸ガスが発生する。　この時溶液中にエタノールが検出される事がある。　グルコースなどの炭水化物水溶液のエタノール生成は通常微生物や酵素によって行なわれており同様な生成物を光触媒反応によって得ることができる訳である。　今回はこのグルコースからのエタノールの生成を幾種類かの半導体粉末を用い，異なったｐＨ条件で行なった結果を報告する。



（実験）　光触媒としてはTiO_2，ＣｄＳ，WO_3などの粉末にＰｔブラックやロジウムを１０ｗｔ％担持し用いた。　２８０ｍｌフラスコに３００ｍｇ－１．５ｇのグルコース，３００ｍｇの光触媒，３０ｍｌの水（中性及び１Ｎ，１０ＮのＮａＯＨ水溶液）をいれ脱気後５００ＷＸｅランプにて光照射した。　気相生成物はガスクロマトグラフ，液相生成物は水蒸気ガスクロにより同定，定量した。

（結果）　（ｐＨ依存性）　TiO_2／Ｐｔを用いた場合，中性条件ではエタノールはほとんど検出できなかったがアルカリ性の条件ではじめてエタノールの生成が見られた。　TiO_2／Ｐｔでは中性条件でエタノールの分解活性が高く，アルカリ性では低いためエタノールが生成しても中性条件では直ちに分解されてしまい系内に蓄積しないと考えられる。幾種類かのTiO_2／Ｐｔを用いたところ，水素発生活性の高いもの程エタノール生成活性も高かった。

（ＣｄＳ，WO_3などによる反応）　ＣｄＳ／Ｐｔ光触媒を用いるとアルカリ性で水素発生は見られるがエタノールの生成はない。　ＣｄＳ／Ｐｔの場合はTiO_2と異なりむしろアルカリ性においてエタノールの分解活性が高いため，それが原因の一つと考えられる。　WO_3／Ｐｔでは伝導帯の位置が浅すぎるため水素発生もエタノール生成も起らない。　グルコースからのエタノール生成はＣ－Ｃボンドの切断と還元，水素付加が必要とされる。　微生物のアルコール発酵におけるＥｍｂｄｅｎ－Ｍｅｙｅｒｈｏｆ－Ｐａｒｎａｓのメカニズムにおいてはグルコースはグリセリン酸，ピルビン酸などを経てＡＴＰとカップルしながらエタノールを生成しているが今回の光触媒反応ではピルビン酸を出発物質として用いてもエタノールの生成は検出されず微生物の場合の経路とはかなり異なった酸化還元プロセスでエタノールの生成が起っている。

T. Kawai, M. Fujii, S. Kambe, S. Kawai

E215　半導体微粒子の電子物性と光触媒効果

大阪大学　産業科学研究所　○藤井政俊・川合知二・中松博英・河合七雄

1．目的　TiO_2などの半導体微粒子が、水・有機物の混合溶液中で起こす光化学反応過程は、固体及び溶液中の分子の電子状態、固体・液体界面状態などによって支配されている。　しかし、これら諸要因の詳細はまだ明確でない。　今回、種々の半導体微粒子の光触媒活性と、電子のエネルギーレベル（伝導帯の位置・バンドギャップ）の依存性を調べ、その結果、微粒子では、光照射下の反応過程において、伝導電子のエネルギー位置は微粒子内のキャリアー濃度の影響を受け易く、このため触媒活性が変化することが判った。
2．実験（1）触媒活性の測定　半導体微粒子に白金を10%担持し、水・エタノールの混合溶液中に懸濁、キセノン光を照射する。このときの水素ガス発生率を測定し、これを各半導体微粒子の触媒活性とする。（2）水溶液中・光照射下での伝導電子のエネルギー位置の測定　Bard et al. のスラリー電極法を用いて測定した。
3．結果及び考察　今回、半導体微粒子を用いて得られた水素発生率と、半導体電極の電子レベルの文献値より、伝導帯位置が水素発生レベルより高く、価電子帯位置が十分深いものが、水・エタノールからの水素発生の活性が高いことが判る。　ところが、In_2O_3の伝導帯位置は、+0.3V(vs.NHE)で水素発生位置より低いにもかかわらず、水素発生の活性がある。そこで、水溶液中・光照射下での微粒子半導体の伝導帯位置を測定した。その結果、In_2O_3は光照射下での伝導帯位置が、水素発生位置に近づき、水素発生の活性を高めていることが判った。これは、微粒子半導体において価電子帯位置が十分深いものは、正孔がすみやかに消費され、残った電子が伝導帯位置を高めるためである。一方、MoS_2のように、価電子帯位置が浅いものの正孔は、電子と再結合し、そのため電子は蓄積されず、伝導帯位置も高められない。以上のように、今回の方法で測定した微粒子の伝導帯位置は、価電子帯位置にも大きく依存した量であることが判る。そこで、今回測定した半導体微粒子の光照射下での伝導帯位置と、水素発生率をまとめた（図）。これにより、半導体微粒子の水素発生の活性は、微粒子の反応中の伝導帯位置を用いて整理できることが判った。

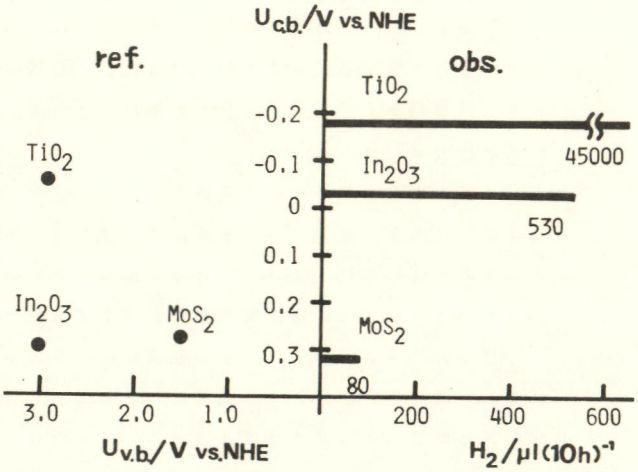


図　伝導電子位置と水素発生率

M.Fujii, T.Kawai, H.Nakamatsu, S.Kawai

E 216　金属/半導体粉末触媒による水の光分解（4）
水蒸気圧依存，NaOH量依存および波長依存性

北海道大学触媒研究所　○山口経一，佐藤真理

1. 緒言　金属/半導体粉末触媒による水の光分解の報告は多い。しかし、殆んどの場合、その量子収率は低く、また化学量論（$H_2/O_2=2$）を満たさない例も少なくない。光触媒による水分解の反応機構は、半導体光電極のそれと類似すると予想されているが、光触媒特有の現象もあろう。我々は、光触媒に潮解性の塩基性物質、NaOHを被覆することにより、水分解活性が著しく向上することを既に報告した。NaOH被覆下で、光触媒による水分解の機構に関する知見がいくつか得られたので報告する。

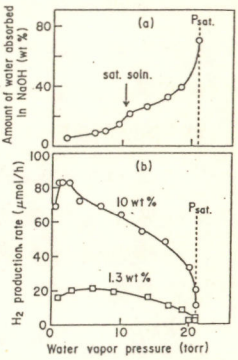


図1．水蒸気圧依存

2. 実験　半導体は電気伝導性を高めるため、700°Cで6時間水素還元された。金属は光電着により、1～2 wt%担持された。反応は閉鎖循環系（207 ml）で行われた。触媒の3gを石英製反応器の底に広げ、計算量のNaOHを被覆した後、室温で真空排気した。水蒸気の導入後、500 Wの超高圧水銀灯で光照射した。反応器は水浴に浸され、一定温度に保たれた。生成気体の分析は質量分析計によった。

3. 結果および考察　定常活性に達した光触媒の反応速度は反応系内の水蒸気圧に大きく依存する（図1. a b）。被覆したNaOHに吸収される水の最の水蒸気圧依存（図1. a a）から、水の層が薄くなると生成気体の脱離が容易になること、電解質の濃度などが反応速度に関与すると思われる。

種々の光触媒に10 wt%のNaOHを被覆し、水蒸気圧が2 torr付近での活性を比較した。半導体の種類による活性序列は、アナターゼ＞ルチル＞$SrTiO_3$である。同じアナターゼでも製造元により活性が異なり、MCBのものが最も高い。担持金属による活性序列は、Rh＞Pt＞Pdである。最高活性を示した Rh/TiO_2（アナターゼ，MCB）の量子収率は、300～400 nmの波長光に対して29 %であった。

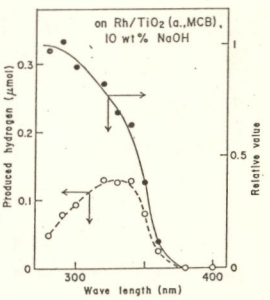


図2．作用スペクトル

反応速度はNaOHの被覆量にも依存する。Rh/TiO_2では15 wt%で最大に達し（水蒸気圧 2 torr）、被覆しないときの反応速度に比べ2桁大きくなる。

NaOHを被覆しないとき、気相の水分解は起らないが、触媒がぬれた状態では反応が起る。そのときの水分解速度は光強度に比例しない。寸共電解質のない系における水の光分解ではイオンの拡散律速になるため、速度は光強度に比例しないと考えられる。一方、NaOHを被覆した触媒上の気相反応では、速度は光強度にほぼ比例するようになる。

最高活性を示した触媒を用いて、モノクロメーターにより作用スペクトルを得た（図2）。光吸収スペクトルに比較し、全体的に40 nm程短波長側へずれている。水分解が可逆反応であることから、逆反応の影響が一部あるものと思われる。

K. Yamaguti, S. Sato

E 217

光電着法による半導体光触媒の調整とその触媒特性

北大触媒研　　○佐藤真理，山口経一

ある種の金属塩水溶液中で半導体表面に光によって金属が析出する現象はかなり古くから知られていたが専ら写真との関連で研究されてきた。その後この現象は半導体光電極との関連で研究されるようになり、多くの報告が出されている。一方、Kraeutler と Bard はこれを触媒調整法に応用することを提案した。彼らは TiO_2 粉末に Pt を光電着して Pt/TiO_2 を作り、これを光触媒として用いているほか、ベンゼンの水素化にも活性が高いと報告している。我々も光電着法により半導体光触媒を調整して種々の光触媒反応に用いているが、その触媒活性は半導体の種類や反応条件によって著しく異ることが見出されている。本報では光電着 Pt/TiO_2 の触媒特性が調整法によってどのように変るかを報告する。

実験　　TiO_2 は市販の anatase 型を用い、H_2PtCl_6 水溶液中で光電着を行った。その際還元剤としてエタノールまたはギ酸を少量加えた。光電着触媒と比較するために、$NaBH_4$ 還元法および含侵-H_2 還元法によるものを用意した。触媒特性の評価は主に CO 吸着を赤外分光法で調べる方法によった。また光触媒反応に対する活性は、水とメタノールとの気相反応によって調べた。

結果と考察　　H_2PtCl_6 水溶液のみでは TiO_2 上の Pt の光析出はわずかしか起らない。これは析出反応によって溶液の PH が下がるためらしい。これにアルコールなどの還元剤を加えると析出は短時間に終了する。従って通常は初めから還元剤も加えておくのであるが、そのようにして作った触媒は必ずしも活性が高くない。図は種々の調整法による Pt/TiO_2 (MCB製) 上に吸着した CO の赤外吸収スペクトルである。c はエタノール、b はギ酸を加えた場合であるが、CO吸着量は含侵法によるものよりも少ない。ところが還元剤なしに光照射を数時間続けた後に還元剤を加えて Pt析出を完了させた触媒は、a のスペクトルに見られるように CO 吸着量が多く、またスペクトルがシャープである。これは Pt の分散度が良く、均一な表面ができたことを示唆している。また水－アルコール反応における活性も他の調整法のものより高い。

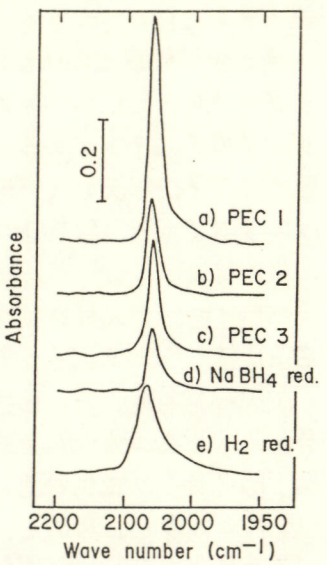


図1　Pt/TiO_2 上に吸着した CO の IR スペクトル

このような触媒特性の違いの原因はまだ十分明らかではないが、反応条件による Pt の析出速度や TiO_2 上の析出活性点の違いなどが関係していると考えられる。また TiO_2 の製造元が異なったり、金属の種類が異なると、高活性な触媒を得る調整法もまた異なったものとなる。

S. Sato　　K. Yamaguti

E218

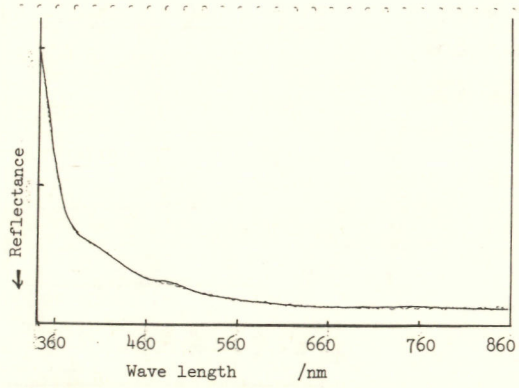
チタン・酸素ポリマーの可視光照射効果と反応性

工業技術院 化学技術研究所
上田 壽　関根忠雄　米村道子

1．目的　チタンのアルコラートから作ったポリマーに光触媒類似の機能があることについては昨年の秋季大会で発表した。ポリマーを作る際に溶媒中に電子供与性の強い物質をとかしておくと、水を含む系の中で光照射した場合に水素の生成量が増加し、逆に電荷捕捉能のある物質を加えておくと水素の生成量が減少することを示した。今回はこの物質の光照射による常磁性種の生成と、アルコール－水の系の光分解能について比較してみたい。

2．方法　ポリマーは n-butyl orthotitanate のテトラヒドロフラン溶液の蒸発によって作ったものを使用した。ポリマー 1g に対して 11g のエタノール，0.1g の NaOH，0.2ml の水、0.1g のピロガロール混合溶液を加え、10分間紫外線照射してからよく水洗して触媒能のテストに使用した。

3．結果　スライドプロジェクター（岩崎電気ハロゲンランプ JCD－S付，150W）の光を当てながら測定すると ESR 吸収が観測される。スペクトルは 12本の超微細構造線より成り、中心の g－が 2.0080，プロトンとのスピン核相互作用が大きい方が 31.99 MHz，小さい方が 4.77 MHz である。ESR のキャビティーとプロジェクターの中間にフィルターを入れて ESR 吸収の観測される波長域を見ると、480 nm 以下の光をカットするフィルターを入れた場合には観測されることがわかった。480 nm は 2.58 eV に相当する。480 nm 以下カットと 270 nm 以下カットでは光量ではほぼ 1：2 位になるが、ESR 吸収スペクトルの強度ではほとんど変らなかった。拡散反射スペクトルを示すと第1図のようになり、光の吸収端が 650 nm のあたりにあることを示している。触媒能はイソプロピルアルコールと水の 1：1 の混合物を使用し、その 20 ml を外径 20 mm 長さ 150 ml の石英セルに入れ、その中にポリマー粉末 300 mg を並べ、窒素を 50 ml/分の速度で流しながら、東芝 H 400P の光を 22 mm の距離をおいて下から照射し、中間にフィルターを入れて短波長の光をカットした。光照射開始後 10分に混合ガス 1 ml をサンプラーで採取して分析した。水素の生成は 500～540 nm で 2.71％の効率、460～500 nm で 5.30％，440～460 で 1.63％、420～440 nm で 0.41％，350～420 nm で 0.51％と、480 nm 付近で高効率であることがわかった。このことから、ESR 吸収として観測される電子の励起現象と、アルコールから電子を取って H^+ を還元する化学反応が関連していることが推測される。



第1図　ポリマーの拡散反射スペクトル

H. Ueda, T. Sekine, M. Yonemura

E 219

酸化チタン粉末上での光誘起反応の温度依存性

大阪大学 工学部

松本信之, 古沢俊哉, 米山 宏, 田村英雄

目的。一般の化学反応では通常、その反応速度と反応温度との間でアレニウス式に従う直線関係が成立することが知られているが、半導体粉末を用いた不均一光触媒系で、この様な関係が成立するかどうかは明らかでなく興味深い。そこで、TiO_2粉末光触媒を用いた酸素雰囲気でのギ酸，シュウ酸の脱炭酸反応及び、窒素雰囲気での重クロム酸還元反応*について反応速度の温度依存性を調べ、単結晶電極上での電荷移動反応の温度依存性を参考にして考察を行った。

方法。TiO_2粉末(MERCK社,アナターゼ)は、650℃・1hr 水素還元処理を施した。脱炭酸反応ではCO_2は$BaCO_3$として捕集し定量した。また重クロム酸還元では未反応Cr(VI)を比色法で定量した。反応温度の設定は、ウォーターバスにより行った。光源は1kWキセノンランプを使用。

結果。ギ酸の脱炭酸反応で得られたアレニウスプロットは、図1に示す様に直線に従う温度域(60℃以下)と、従がわない温度域(60℃以上)が現われ、シュウ酸系でも同様の現象が見られた。また重クロム酸還元反応では、図2に示す様に明確な温度依存性を示さなかった。

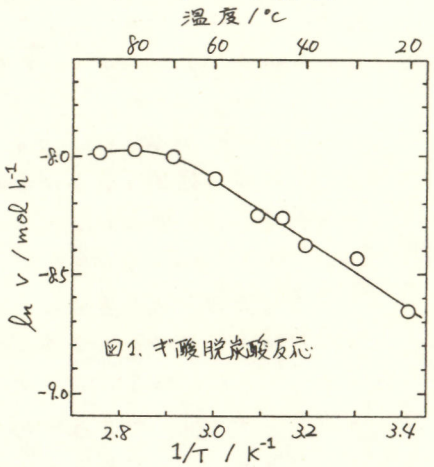


図1. ギ酸脱炭酸反応

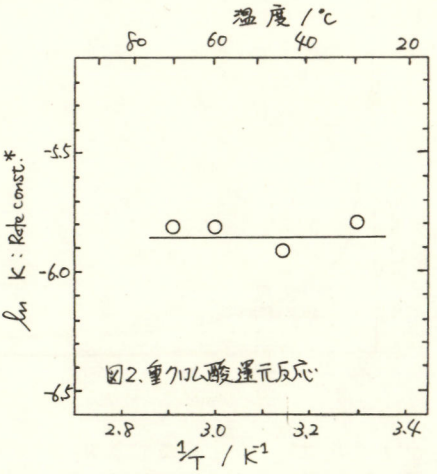


図2. 重クロム酸還元反応

これらの結果について単結晶電極を用い電気化学的な挙動を調べたところ、ギ酸の脱炭酸反応での光アノード過程であるギ酸酸化は、高温域で反応が起こりにくくなる傾向を示し、また重クロム酸還元では、光アノード過程の水の酸化がほとんど温度依存性を示さないことがわかった。以上から、ギ酸系で見られたプロットは、60℃以下で反応種との電荷移動が律速で直線性を示すが、60℃以上では半導体内の光生成したホールと電子の再結合の増加によって反応が飽和の傾向を示すと考えられる。また、重クロム酸還元では水の光酸化過程は起こりにくく温度による影響が少ないことが示されたが触媒反応では、これが全体の反応律速となって図2の様なアレニウスプロットを示すと考えられる。

Ref. * H. Yoneyama, Y. Yamashita and H. Tamura
Nature, 282, 817 (1979)

N. Matsumoto, T. Furusawa, H. Yoneyama, H. Tamura

E 220

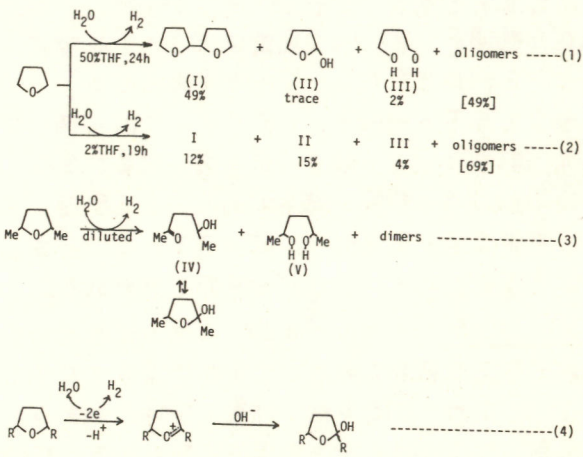
硫化亜鉛の光触媒反応

大阪大学工学部　柳田　祥三・東　隆行・川上　浩・木津本　博俊・緑　好英
奈良工業高等専門学校　桜井　洸

１．硫化亜鉛は光によって黒化する白色顔料の一成分としてその光化学反応性が検討され、光分解性硫化物として認識されていた。しかし、最近硫化亜鉛（ＺｎＳ）は、単独で電子供与性物質の存在下効率よく水をＵＶ（＞２９０ｎｍ）光還元して水素を発生させると共に電子供与体である有機物質を一電子酸化して、収率よく炭素－炭素結合生成物を与えることを発見し報告した。今回、二電子酸化反応も反応条件によっては競争的に起ること、光還元反応は反応中に生成する有機物質にも及ぶことを報告する。

２．ＺｎＳ光触媒の調製・硫化ナトリウム水溶液と硫酸亜鉛水溶液を等モル混合して生成するコロイド状ＺｎＳをそのまま用いるかまたはそれをロータリーエバポレーターを用い水を留去後減圧乾燥し、硫酸ナトリウムを含む粉末状ＺｎＳ触媒として使用した。反応方法・内容積約５００－６００ｍｌの内部光照射型反応装置に調製したＺｎＳ、蒸溜水または緩衝溶液、有機物質を順次加え反応混合物とする。不活性ガスを吹き込み溶存酸素を除去し、パイレックスフィルター付き１００Ｗまたは３００Ｗ高圧水銀燈を用い磁気攪伴しつつ光照射する。発生水素は水上置換により捕集し、反応溶液は生成物の分離、定量に供した。

３．電子供与性有機物質として種々の環状エーテル、アルコール、アミン類を用いた。テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）の５０％ホウ酸塩緩衝液を用いた場合、５４ｍｍｏｌの水素と水素発生量の４９％に相当するビステトラヒドロフリル（Ｉ）と、微量の２－ヒドロキシテトラヒドロフラン（ＩＩ）と１，４－ブタンジオール（ＩＩＩ）が生成する（式１）。さらに、かなりのオリゴマーの生成が確認された。一方、ＴＨＦ量を少くして光触媒反応を行った結果、２３ｍｍｏｌの水素と共に二量体（Ｉ）の生成が抑制されオリゴマーの生成が顕著となった（式２）。ここで注目すべきは、（ＩＩ）と（ＩＩＩ）の増加である。経時変化を追跡した結果、１，４－ブタンジオール（ＩＩＩ）は（ＩＩ）の光還元によって生成するこが判明した。またオリゴマーは、マススペクトルの解析から８量体までの生成が確認された。２，５－ジメチルテトラヒドロフランをほぼ同条件下反応させると、ほぼ同じ速度の水素発生と主生成物として２－ヒドロキシ－５－ヘキサノン（ＩＶ）、副生成物として２，５－ヘキサンジオール（Ｖ）が確認された（式３）。ＺｎＳの存在しない系で（ＩＶ）は（Ｖ）に光還元されないことから、（Ｖ）の生成はＺｎＳ触媒による（ＩＶ）の光還元によるものと解釈できる。環状エーテルからの（ＩＩ）および（ＩＶ）の生成は一般式４で示した二電子酸化反応機構で説明できる。二電子光酸化反応は、アルコール、およびアミン類を用いた系においても観測された。



S. Yanagida, T. Azuma, H. Kawakami, H. Kizumoto, Y. Midori, H. Sakurai

E 221

酸化チタン微粒子系のイルミネーションステップクロノアンペロメトリー

東京工業大学工学部　藤平正道　°村木広次　佐治哲夫　青柳茂

〈目的〉　光照射下における二酸化チタン（TiO_2）微粉末系の電気化学的研究は，Bardらによって行なわれている[1]。本研究では光透過性電極を用い，短時間（100ms～10s）の光照射中およびその直後のTiO_2光触媒反応生成物の挙動を，光電流－時間曲線とその電極電位依存性から解析した。

〈方法〉　アエロジルTiO_2 P-25（平均粒子径300Å）を0.4 gl^{-1}の濃度で，pH 12のNaOH水溶液中に超音波発生器によって均一に分散させた。また一部の試料にはメチルビオロゲン（MV^{2+}）を添加した。光源はウシオ電機500W超高圧水銀灯を用い，島津ボシュロムモノクロメータで分光した365mmの単色光を，金蒸着透明電極（OTE）を通して試料に照射した。電極電位をポテンシオスタットで一定値に規制し，高純度アルゴンによる溶液の脱酸素を行なったのち，光電流を観測した。

〈結果〉　TiO_2を含まない系では1～2mAの光電流しかみられなかった。TiO_2を含む系でも，400mm以上の波長の光に対しては1～3mA程度の光電流しか観測されなかった。

<u>TiO_2水懸濁系</u>　Fig.1は電極電位(E)－0.7 V(vs. SCE)における光電流である。Fig.2は光照射10s後の光電流値とEとの関係を示し，点線は酸素共存下の暗所でのサイクリックボルタモグラムである。Fig.1は光照射中に還元可能な一定寿命の物質が生成していることを示し，Fig.2はその物質が酸素であることを示唆している。Fig.1において光電流値が光照射中に飽和するのは，発生した酸素がTiO_2によって還元されることなどが原因と思われる。

<u>MV^{2+}－TiO_2系</u>　この系ではOTE表面の状態によりFig.3,4の2種類の光電流が観測された。アルカリ溶液中でTiO_2粒子は負に帯電しているため，OTE表面に付着する場合がある。Fig.3は付着がない場合，Fig.4は付着がある場合と思われる。Fig.3の光電流はMV^{2+}がない場合(Fig.1)と比べて非常に大きく，Eが-0.5Vより正のとき常に同じ電流－時間曲線を示した。$MV^{+\cdot}$の酸化電位は-0.66Vだからこの曲線は$MV^{+\cdot}$の拡散支配による酸化電流である。また光照射後の減衰が，逆反応がない場合の理論曲線（点線）と比べて速いのは，$MV^{+\cdot}$と，同時に発生する酸素との暗所での逆反応によるものである（Scheme）。Fig.4の場合OTE上のTiO_2の電子は$MV^{+\cdot}$に移動せず，直接OTEに流れこむためステップ状の光電流が生じたものと考えられる。

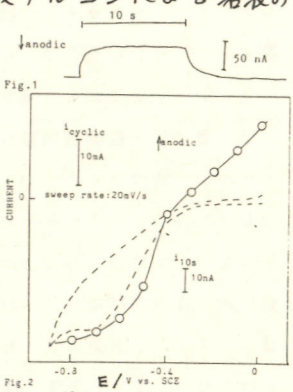


Fig.1

Fig.2

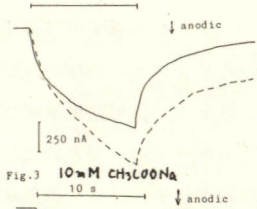


Fig.3　10mM CH_3COONa

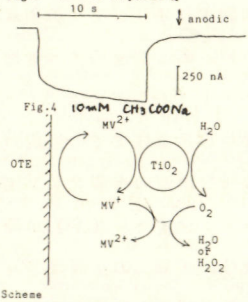


Fig.4　10mM CH_3COONa

Scheme

1) Dunn,Aikawa,Bard,J.Electrochem.Soc.,128,222(1981);JACS,103,3456(1981).

M.Fujihira, H.Muraki, T.Saji, S.Aoyagui

E 222

ミセル可溶化系のイルミネーションステップクロノアンペロメトリー

東京工業大学 工学部 藤平正道 °山田浩 佐治哲夫 青柳茂

[目的] チオニン(T)-鉄系の光化学反応に及ぼす界面活性剤ミセルの影響を、電気化学的手法(イルミネーションステップクロノアンペロメトリー)により検討した。

[方法] 作用電極に光透過性金電極(AuOTE)、参照電極にSCE、対極にPt線を使用した。ウシオ電機500WXeランプを光源として島津ポシュロムモノクロメーターで分光した光をAuOTEに照射し、この時に流れる光電流一時間曲線を記録した。Tの可溶化平衡は、溶液のUV吸収スペクトル測定によって調べた。また界面活性剤として、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)と塩化ドデシルトリメチルアンモニウム(DTAC)を使用した。

[結果と考察] チオニン-鉄系の光化学反応のスキームを下に示した。また、光化学反応により発生するロイコチオニン(LT)を酸化する電位ではAuOTE上で、次の反応が進行すると考えられる。$LT \longrightarrow T + 2e + 3H^+$ (5)

$$T + Fe^{2+} + H^+ \xrightarrow{h\nu} S + Fe^{3+} \quad (1)$$

$$S + Fe^{3+} \longrightarrow T + Fe^{2+} + H^+ \quad (2)$$

$$S + S + H^+ \longrightarrow T + LT \quad (3)$$

$$LT + Fe^{3+} \longrightarrow S + Fe^{2+} \quad (4)$$

S:セミチオニン LT:ロイコチオニン

1. ミセル可溶化系のUVスペクトル. Tの濃度を一定に保ち活性剤濃度を変えてスペクトルを測定した。活性剤の低い濃度範囲でSDSはチオニンと結合して沈殿した。さらに活性剤を加えると沈殿は溶解し、吸光度が40mM以上の濃度では飽和したので、この濃度以上ではTはミセルに完全に可溶化されていると考えられる。DTAC系では活性剤のCMC以下の濃度での沈殿は見られず、濃度の増加と共に吸光度が増加したがピーク波長のずれは観測されなかった。

2. 光電流応答 T-鉄水溶液系に比べて、界面活性剤添加系では光電流が減少し、活性剤濃度40mMでDTACでは約1/6に、SDSではノイズレベルまで低下した。これはミセルに可溶化されている系ではLTが生成する(3)の不均化反応が阻害され、LTの生成の量子収率が低下したためと考えられる。またFig1に示した光電流一時間曲線は、水溶液系では立ち上がりが早く、定常値に達し光照射終了後急速に減衰する。一方DTAC系では立ち上がり減衰ともにゆるやかである。LTのFe^{3+}による暗所での逆反応速度が、カチオン性ミセルの表面電荷層のためにおさえられていることに因ると解釈される。

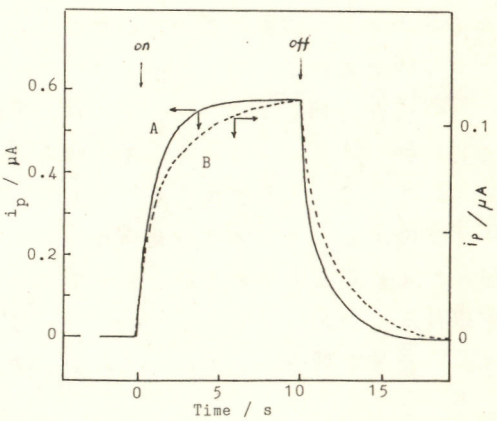


Fig.1 i_p- t curve. A: 0.03mM T, 10mM $FeSO_4$, 1mM $Fe_2(SO_4)_3$, 50mM H_2SO_4, B: A + 40mM DTAC
E=+0.3V vs. SCE

M. Fujihira, H. Yamada, T. Saji, S. Aoyagui

E 223

半導体粉末上に担持された金属および金属酸化物の酸化還元能の検討

(東京大学 工学部) ○馬場 涼, 中林誠一郎, 藤嶋 昭, 本多健一

〈1〉 半導体光触媒では、その活性を高めるためにPtやPdなどの金属やRuO_2やNiOなどの金属酸化物を担持することにより、ある程度成功を納めていることが報告されている。しかし、金属酸化物担持の場合は、その金属酸化物が一部還元され、メタリックな部分が光触媒反応における還元側の活性サイトとなっているとの説もあり、議論の的となっている。そこで今回は、RuO_2/TiO_2やNiO/TiO_2を用い、水からの水素生成反応における担持金属酸化物の触媒能を、生成水素のセパレーション・ファクター(S値)を通して検討する。

〈2〉 TiO_2は日本アエロジルP-25を還元処理せずに用い、RuO_2/TiO_2は、RuO_4水溶液を用いた光担持法あるいは、$RuCl_3$との練成担持法により調整した。NiO/TiO_2は、TiO_2粉末を$Ni(NO_3)_2$水溶液を含浸させ、350℃, 1hr 空気下で加熱調整した。また、S値の測定は既報[1]のとおりとした。

〈3〉 結果をTable 1に示す。光照射は、各サンプルともトータルで約40 hrとした。S値はRu/TiO_2, Ni/TiO_2ともに、TiO_2だけの場合とあまり変化はないが、水素生成速度は金属担持により増大した。一方、金属酸化物を担持すると、無担持あるいは金属担持の場合と比較してS値に顕著な差が見られた。以上のことより、金属酸化物担持では、還元された金属上で水素イオン放電が起っているというメカニズムを当てはめるのは妥当とは思われない。ところで、金属電極上での水素イオンの放電機構は良く解明されているが、金属酸化物上では解明されていない。例えば、MgO等の金属酸化物への水の解離吸着の研究では、Fig. 1の様な不均等解離吸着が起こることが知られている。[2] そして、吸着種は表面上で不動であるとされており、水素生成反応に関して、水素イオンが表面拡散して再結合するといった、水素電極反応における接触機構は考えにくい。従って以上より、金属酸化物担持光触媒を用いた水から水素生成反応においては、金属担持光触媒について先に報告した様な、水素電極反応類似のメカニズムは、そのままの形では当てはまらないと考えられる。水素イオンの放電機構については、きわめて興味深いものであり、現在、検討を重ねている。

Table I 水素生成反応におけるH/D比

catalyst	separation factor
TiO_2	7 ~ 9
Ru / TiO_2	7.7 ± 0.5
RuO_2 / TiO_2	5.6 ± 0.2
Ni / TiO_2	7.8 ± 0.4
NiO / TiO_2	12 ± 1

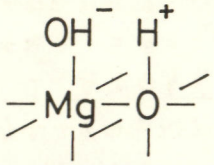


Fig. 1 MgOへの水の解離吸着モデル

(ref.) 1) 馬場 他, 日化オ48秋季年会, 4011, (1983)
2) M. Watanabe, J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ., 26, 63. (1978)

R. Baba, S. Nakabayashi, A. Fujishima, K. Honda

E 224

2種の金属を担持した半導体粉末上でのオレフィンの光水添反応

東京大学工学部　°藤嶋昭　馬場涼
中林誠一郎　本多健一

1. 目的

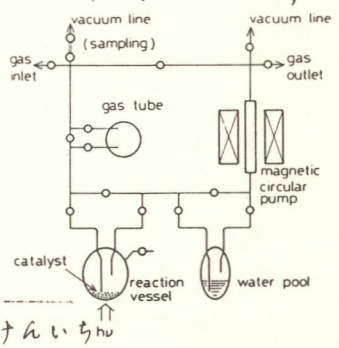
TiO_2などの半導体粉末に，Pt，Rhなどの貴金属を担持して，水からの光触媒的な水素発生反応を促進させる試みは近年数多くおこなわれている。しかしながら，水素発生反応以外の光触媒過程については，Pt，Rh等，水素発生効率の高い担持金属が必ずしも最適のものであるかどうかは疑わしい。そこで本報では，TiO_2上でのオレフィンの光水添反応をモデルにして，この反応に最適な光触媒設計を試みた。

2. 実験

今回は特に，オレフィンとしては，最も単純なエチレンを用い，気相，或いは水相に於ける光触媒反応をおこなわせた。反応系は図1に示した様な閉鎖循環系を用いておこなった。光励起は250W Hg灯によりおこない，生成物の分析は4重極子マススペクトル及びスチームがスクロマトグラフによりおこなった。触媒の調製は主に各種金属塩化物からエタノールを犠牲試薬に用いた光電析法によりおこない，得られた金属担持TiO_2粒子を充分洗浄した後実験に供した。TiO_2粒子上の担持金属は，Pt，Ni，Cuおよび Pt－Cu　Pt－Niの4種類である。

3. 結果と考察

エチレンの光水添反応の反応の進行について概観してみると，系中に存在する水が水素源となり，まずエチレンの2重結合の解裂に先だち，水からの水素発生反応が先に進行しなければならない。本実験に用いた3種の金属のうち，その水素発生反応に関する活性は，Ptが最も高く，次いでNi，Cuである。ここで，Cu単独では水からの水素発生はほぼ零に近い。しかしながら，光触媒上での水素原子密度が充分高くとも，仮に触媒上に於けるエチレン濃度が零であるならば，発生した水素原子は，すみやかに2原子結合し，水素分子となり反応系外に離脱する。すなわち，エチレンの光水添反応に於いては，触媒上の水素原子密度を充分高めるとともに水素原子の受容体であるエチレンの密度をも高める必要がある。ここでCuは，その表面にエチレンなどのオレフィンを吸着させる性質を持っている事が知られているので，TiO_2粒子表面に，PtとCuを極めて細かく分散担持する事ができれば，粒子表面での水素原子密度とエチレン密度を共に高める事ができる。Niについてもその水素発生能力やNi表面での水素原子密度の大きさを考慮した反応の選択性が予想される。以上の観点から，現在，Pt/TiO_2，Ni/TiO_2，$Pt-Cu/TiO_2$，$Ni-Cu/TiO_2$について反応収率および生成物の同定の実験をおこなったが，水溶液に難溶性の微量生成物をスチームクロマトで検出したにとどまっている。



ふじしまあきら・ばばりょう・なかばやしせいいちろう・ほんだけんいち

D211

光電気化学ドーピング

筑波大学物質工学系

°相澤益男，渡辺 滋，篠原寛明，白川英樹

1．ポリアセチレン，ポリフェニレン，ポリピロール，あるいはポリチエニレンなどのπ電子共役系高分子膜を電解質溶液中で電気化学酸化あるいは還元すると，電解質溶液中のアニオンあるいはカチオンが膜中にドーピングする。また逆反応によって脱ドーピングも可能であるため，電気化学ドーピングの有用性が注目されている。電気化学ドーピングでは，電気エネルギーによって高分子膜のエネルギー準位を制御し，ドーピングの駆動力が与えられているが，著者らは光エネルギーを駆動力とした光ドーピングの可能性を見出した。光ドーピングを利用すれば，光エネルギーの蓄積を行なうことができ，一方暗所においては蓄積した光エネルギーを脱ドーピングによって放出することが可能と考えられる。本研究では，ポリアセチレン膜の光照射下におけるドーピング現象を検討し，光ドーピングの挙動を明らかにする。

2．ポリアセチレン膜の調製は，既報[1]に準じた。膜厚100～120μm，面積0.25cm^2のポリアセチレン膜の上端を圧着してオーミック接触を形成した。ガラスセル中に，ポリアセチレン膜電極，グラファイト対極，液絡を装着し，光電気化学測定を行なった。

3．0.1M $LiClO_4$，CH_3CN 中において，ポリアセチレンをアニオンドープした後，−1.0V vs. $Ag/AgCl$で脱ドープし，カソード電流が一定になるまで保持した。この状態でもポリアセチレンはp型半導性を示す。暗所においては，−1.0V vs. $Ag/AgCl$ではカチオンドーピングは認められない。しかし電位を−1.0V vs. $Ag/AgCl$ に設定し，光照射するとカチオンドーピングが生じる。光照射を30分間続けた後，この電位から正電位方向に電位走査したボルタモグラムを図に示す。−0.65V付近にアノード電流のピークが認められる。暗所において−1.0Vに定電位に設定した後，同様の電位走査を行なっても，図のようなアノードピークは認められない。したがってこのアノード電流のピークは，光照射で誘起されたカチオンドーピングにもとづくものと判断された。

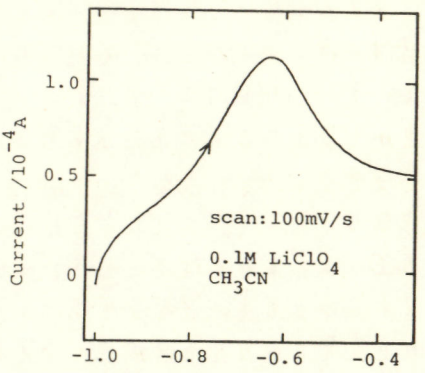


Fig.1 Current-potential curve of $(CH)_x$ electrode after photodoping.

種々の電位で光ドーピングを行なったところ，カチオンの光ドーピングは約−0.1V vs. $Ag/AgCl$より負の電位で認められた。これら光ドーピングは，

$$PA + e^-(h\nu) + p^+(h\nu) + M^+_{sol} \longrightarrow PA^-M^+ + p^+$$

で示される。PAはポリアセチレン，$e^-(h\nu)$は伝導帯の光励起電子，$p^+(h\nu)$は価電子帯の光生成ホールである。

1) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 11 (1974)

M. aizawa, S. watanabe, H. shinohara, H. shirakawa

D212

色素の会合体によるカソーディックな増感挙動

都立大 工　志村美知子　赤代清明　馬場英夫

1 目的

前報で述べたように，SnO_2透明導膜電極（NESA）の色素増感挙動は高濃度色素液を用いた場合にはカソーディクな光電流（$SnO_2 \rightarrow Dye^*$への電子移動）を生じやすい。本報ではこのような現象を用いた光電池の評価とその機構について検討した結果を報告する．

2 実験

色素はトリフェニルメタン系のCrystal Violet（CV），Malachite Green（MG），Pararosaniline（PA）などで，支持電解質には0.1M KClを用い電子受容体として$Fe(CN)_6^{3-}$を添加した。照射光は入＞480 nm（約140 mW/cm²）。SnO_2透明導膜は松崎真空製のものを使用した。

色素液の分光電気化学的測定には，SnO_2導膜一薄層セルを用いる方法[1]により，厚さ0.2 mmの薄層内に被検液を満たしこれを分光々度計の試料室内におさめポテンショスタットにより電位を設定して電流が定常化した時点の吸収スペクトルを記録した。

3 結果

SnO_2/CV-$Fe(CN)_6^{3-}$/Mから成るセルのSnO_2側を光照射すると光起電力約135 mV，短絡光電流約7 μA/cm²が生じた。この際の電子の移動方向は$SnO_2 \rightarrow Dye^*$であり作用スペクトルは色素会合体に近い形となった。外部電圧印加の際のカソード光電流（Fig. 1）は$Fe(CN)_6^{3-}$の還元電位域（Fig. 2）でのみ観察されたことから電子受容体の存在が必要である。薄層セルによる分光電気化学的測定からは，カソード光電流が色素の変化なしに起こり得る結果が得られた（Fig. 3）。したがってSnO_2よりDye^*へ注入された電子は$Fe(CN)_6^{3-}$へと移行して光電流となる。サイクリックボルタモグラムより求めた色素の基底状態と励起状態のレベルをTableおよびFig. 4に示す。色素の励起一重項のレベルが高い方が受容体へ電子を移動しやすいものと考えられる。またSnO_2のEcが比較的低いエネルギーレベルにあることもカソード光電流を容易にしていると考えられる。

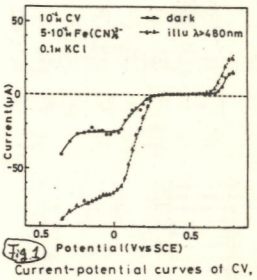


Fig. 1 Current-potential curves of CV, $Fe(CN)_6^{3-}$ on SnO_2 electrode

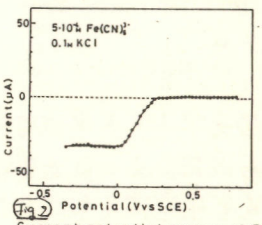


Fig. 2 Current-potential curves of $Fe(CN)_6^{3-}$ on SnO_2 electrode

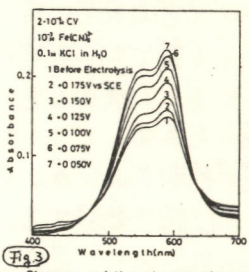


Fig. 3 Change of the absorption spectrum of CV, $Fe(CN)_6^{3-}$

	RhB	CV	MVB	MG	PA
oxdation peak U_A	0.890	0.785	0.800	0.780	0.890
reduction peak U_C	0.835	0.725	0.735	0.725	——
$\Delta E = U_A - U_C$	0.055	0.060	0.065	0.055	——
$E(D/D^+)$ in AN	0.863	0.755	0.768	0.753	0.862
$E(D/D^+)$ in H_2O	0.895	0.787	0.80	0.785	0.894
absorption peak	553	590	585	618	543
excitation energy	2.242	2.102	2.120	2.006	2.284
$E(D^*/D^+)$ in H_2O	-1.347	-1.315	-1.320	-1.221	-1.39

Table 3-4 Determination of energy level

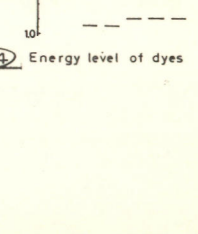


Fig. 4 Energy level of dyes

1) T. Watanabe, M. Kimura, and K. Honda, DENKI KAGAKU, 50, 394, (1982)

M. Shimura, K. Shakushiro, H. Baba.

D213

メロシアニン Langmuir-Blodgett 膜被覆 SnO_2 電極の光電気化学的挙動

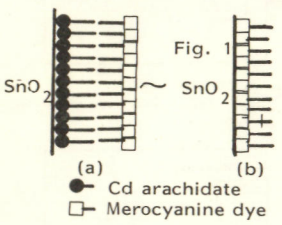
(東京慈恵会医科大学共同利用研究部分析機器室)

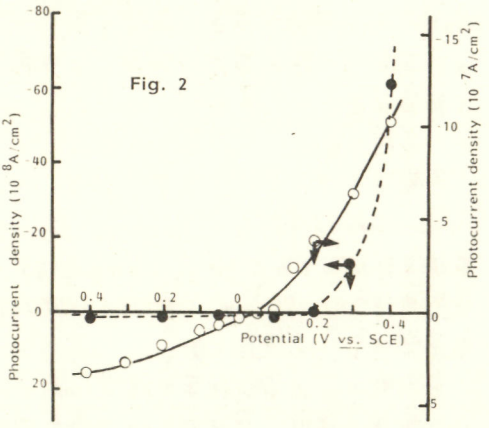
°入山恪治, 吉浦昌彦

1. 長鎖アルキルメロシアニン色素で構成される Langmuir-Blodgett 膜で被覆された SnO_2 透明電極の光電気化学的挙動について報告する。

2. L-B膜の調製及び光電気化学計測システムは, 即法に従って達成した[1]。

3. (b)の電極は, Fig. 2に示すような, 光電流-電位曲線を 600nm 照射下で示した。更にメロシアニン単分子膜を積み重ねても, 有意な光カソード電流は観測されず, 陽分極下での光アノード電流は著しく減少することが認められた。又, (a)の電極は, 陰・陽分極下ではとんど光電流を示さなかった。このことから, SnO_2 電極に直接ついたメロシアニン単分子膜のみが光電流発生に有効であることが示唆された。





4. 本実験で用いた電解液中には, なんらの Redox 系は加えていない。O_2 はアルゴンガスによって除去したが, O_2 を積極的に加えることにより, 光カソード電流の増加が認められたので, どうしても除去しきれない O_2 が, 電子受容体となって光カソード電流の発生が観測されたのかもしれない。光カソード電流のメカニズムについては, 得られた知見から口頭で考察する。

5. メロシアニン累積膜の吸収スペクトルと光電流スペクトルとは良い一致を示す。又, Al/メロシアニン累積膜/Al の光電気伝導度の測定結果は, 面に垂直方向に比べ面内のそれは, オーダーにして3~5大きいことが分っている[2]。更にレーザー Raman スペクトルの測定から, メロシアニン色素分子集合体を形成すると, その集合体を形成している分子間の相互作用が著しく強まっていることが分っている[3]。10^{-7} A/cm² と単分子膜としてはかなり大きい光電流を示すのは, メロシアニン色素分子が単分子膜面内で特殊な分子集合体 (J-aggregate) を形成しているからだと予想される。何故 J-aggregate を形成すると光電流が増加するのか, 併せて考察する。

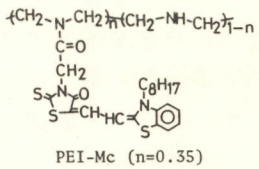
1) 入山恪治, 吉浦昌彦, 日本化学会才48秋季年会口頭発表 (1983). 2) M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima & K. Iriyama, Mol. Cryst. Liquid. Cryst., 62 (1980) 165. 3) 入山恪治, 尾崎幸洋, 吉浦昌彦, 日本化学会才48秋季年会口頭発表 (1983).

D214

メロシアニンを側鎖にもつ高分子色素被膜半導体電極の可視光応答

(阪大理) ○森島洋太郎, 福島康正, 磯野正直, 野桜俊一

1. 緒言, 演者らは, 色素を側鎖に含む高分子を合成し, その光電気化学的性質をしらべてきた。[1] 疎水性のメロシアニン色素をアミド結合を介して, 親水性のポリエチレンイミンに結合した高分子色素(右図)は膜形成能に優れ, 両親媒性のため膜は水に溶解することなく膨潤する性質がある。この高分子色素で被った SnO_2 OTEについて光電流と膜厚の関係をしらべた結果, 興味ある知見が得られたので報告する。



2. 方法, 高分子色素の合成は前報の方法[1]に準じて行なった。高分子色素のDMF溶液を SnO_2 OTE上にスピンコートして被膜を作製した。これを作用極とし, 定電位保持下(参照極, SCE; 対極, Pt)に500Wキセノン灯からの光を分光器を通して照射しながら定常光電流を測定した。

3. 結果, 電解液中に電子ドナーが存在するか, アクセプターが存在するかによって光電流の方向が異なった。Fig. 1のように, 0.1Mのヒドロキノン(HQ)を含む系では光アノード電流が, また0.1N HClの系では H^+ がアクセプターとして働くため光カソード電流が観測された。Fig. 2は, これら両者の系についての光電流と膜厚の関係である。色素側から光照射した場合と, SnO_2 側から光照射した場合で, 膜が薄い領域では光電流に差がないが, 膜厚が増加すると, SnO_2 側照射の光電流の方が大きな値になる。膜がさらに厚い領域では, 光照射の方向によらず光電流は膜厚に伴なって減少した。HQ存在下では, 色素残基の光還元によって生じた色素のアニオンラジカル種が, また H^+ 存在下では光酸化によって生じた色素のカチオンラジカル種が, 自己電子交換によって高分子膜マトリックス中を移動し, その一部が電極表面に到達することによって光電流を発生する機構を考察した。

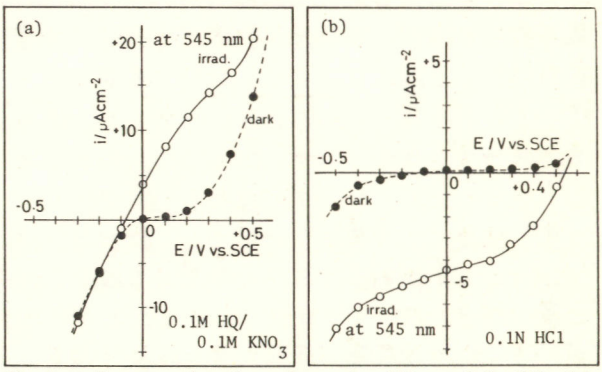


Fig.1. i-E curves for the polymer dye film on SnO_2 OTE: (a) 0.1M hydroquinone/0.1M KNO_3, OD_{545nm} of the film = 0.19; (b) 0.1N HCl, OD_{545nm} of the film = 0.16.

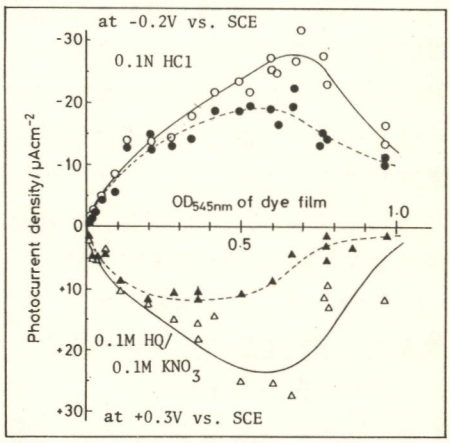


Fig.2. Photocurrent vs. film thickness (OD of the film at 545 nm): ●,▲irradiated from the dye side; ○,△irradiated from the SnO_2 side.

(文献 1) Y. Morishima, M. Isono, S. Nozakura, Chem. Lett. 1981, 1149; 1982, 1427.

Y. Morishima, Y. Fukushima, M. Isono, and S. Nozakura

D215　ZnO単結晶電極における色素増感光電流のパルスレーザーによる研究

三重大学工学部

°佐藤博保・川崎昌博・笠谷和男・吉田健一郎・萩原千年

1．目的　湿式光電池における半導体電極の色素増感作用における電子移動の動的過程を明らかにする目的で，可視光のナノ秒レーザーパルスを半導体電極に照射し，生ずる光電流の減衰曲線を測定した。昨年の本大会ではZnO焼結体について報告したが，今回はZnO単結晶を用いた。結果を焼結体の場合と比較しつつ報告する。

2．方法　半導体電極としてZnO単結晶（阪大坪村先生より拝借）を，増感剤（色素）としてローズベンガルを用いた。実験装置の概略を図1に示す。半導体電極(1)と対極のPt板(2)を50Ωの外部抵抗R_Lを通して結び，両極間に乾電池でバイアス電圧1.5Vをかけた。自作のN_2レーザー励起色素レーザー（パルス幅約5ns）を用い，580nmで励起した。得られる光電流信号はオシロスコープ（Tektronix 7904）でモニターし，トランジェントレコーダで積算して観測した。

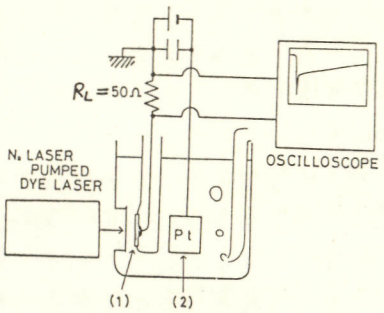


図1　実験装置

3．結果　(1)光電流の時間変化　焼結体の場合と同様に，パルス光照射直後の速く減衰する成分（数十ナノ秒）と遅い成分（数マイクロ秒）がある。しかし単結晶の方が，遅い成分の減衰が速い。遅い成分の減衰の速さには温度による効果と外部抵抗R_Lの大きさによる効果が見られる。

(2)温度効果　遅い成分の減衰は高温になるほど速くなる。しかし曲線下の面積（外部抵抗を流れた全電気量）は，誤差範囲内で一定であった。遅い成分は多成分からなるが，はじめの部分（$0.1\mu s < t < 1.5\mu s$）を近似的に指数関数的減衰$i = i_0 \times \exp(-kt)$とみなし，減衰の速度定数kの対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると，活性化エネルギーに相当する値16～18 kJ mol^{-1}を得た。これは焼結体について得られた値4～8 kJ mol^{-1}の2倍程度である。

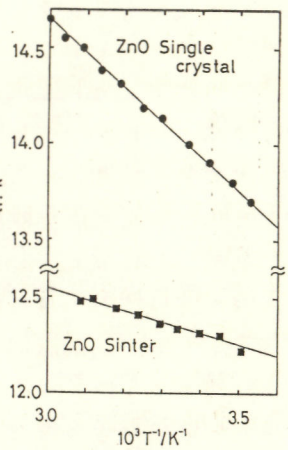


図2　遅い減衰のアレニウスプロット

(3)解釈　得られる活性化エネルギーの値は電子が流れる上で最も遅い過程を反映しているはずである。ZnO単結晶と焼結体とで，他の条件はすべて同一にして，kの値も活性化エネルギーも明らかに異なることから，溶液中のイオンの拡散などでなく，半導体・溶液界面および半導体内部の関係する過程が反映されている。ZnO単結晶・焼結体ともに電解質溶液との界面近くに多数の表面準位（表面近くのトラップ）が存在すると考えられ，これが観測される活性化エネルギーの原因をなすものであろう。

H. Sato, M. Kawasaki, K. Kasatani, K. Yoshida, C. Hagiwara

D216

フタロシアニン粒子分散膜における光キャリア発生効率の向上

繊維高分子材料研究所　南　信次

［１］ フタロシアニン（H_2Pc）微粒子をポリマー中に分散した膜は、太陽電池への応用など機能性色素膜としての利用が期待される。特に、簡便性、大面積化の容易さなどがこの方法の大きな特長である。我々は、バインダーとして用いるポリマーが光電池の性能に及ぼす効果に注目してきたが[1)]、本講演では、その後の検討結果を報告する。[2)]

［２］ 硫酸処理H_2Pc、ポリマー、溶媒をミキサーミルにより十分に混合し、生成したスラリーを透明導電ガラス（In_2O_3）上に滴下レスピンナーで回転して薄膜を得た。この上にAlを真空蒸着してIn_2O_3／H_2Pc, ポリマー／Al から成るサンドイッチセルを構成した。半透明Al膜を通して617nmの単色光を照射し、光電応答をエレクトロメーターにより測定した。用いたポリマーは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリビニルフェノール（PVPh）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリビニルカルバゾール（PVK）、ポリ酢酸ビニル（PVAc）、ポリスチレン（PS）など10種である。それぞれのポリマーに応じて適当な溶媒を選んだ。

［３］ 開放端電圧、FFがポリマーによってあまり変化しないのに対し、短絡光電流(J_{sc})は大きく異なる（表１）。ポリマーの極性の目安として、その誘電率を横軸に、J_{sc}を縦軸にプロットしたのが図１である。一方、ポリマー効果の原因としては、この他、H_2Pc粒子の分散性や結晶形の変化なども考えられるので、走査型電顕による膜の観察や、X線回折パターンの測定を行ったが、ポリマーの種類に依存した顕著な違いは見出せなかった。以上の結果から、光キャリア生成過程において、ポリマーの極性が重要な役割を果していると推察できる。PVDFのモノマー単位 $\{CH_2-CF_2\}$ の dipole moment は、2.1 D と報告されている。これから計算すると、その近傍には 10^6 V/cm のオーダーの電場が形成されることになる。これは、Schottky バリアー中の電場の報告値 10^5 V/cm を上回っており、H_2Pc励起状態（励起子）からの電荷分離を促進するのに十分な大きさである。

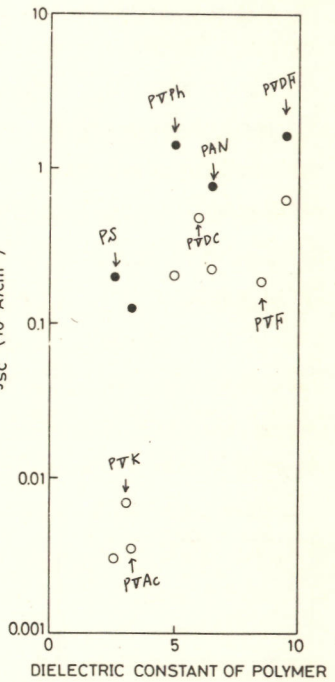


図１ J_{sc} vs. ポリマーの誘電率
H_2Pc 含有率 60%(●), 40%(○)

Quantum Efficiency for Jsc (%)

H_2Pc含有率	60%	40%
PVDF	32.0	12.8
PVPh	27.7	4.21
PAN	15.2	4.61
PS	4.11	0.062
PVAc	2.51	0.070

表１ 入射光強度 10 μW/cm²

（文献）

1）南他、高分子討論会 G2 G14 (1982).
2）MINAMI ET AL., J. APPL. PHYS. 54, (1983) IN PRESS.

N. MINAMI

D217

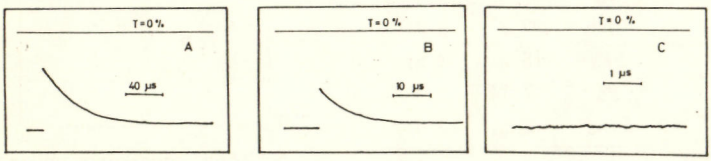
水溶性亜鉛ポルフィリンを光増感剤とする各種ビオローゲンの光還元反応

東工大・工　○青野重利・北達哉・大倉一郎
理研　星野幹雄・山田瑛

1. 近年，太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換を目的とした光水素発生反応が注目されている。光水素発生系は，還元剤・光増感剤・電子伝達体・触媒より成る四成分系がよく用いられる。この光水素発生系において，励起された光増感剤と電子伝達体の間の電子移動反応は水素発生の効率を左右する重要なステップの一つである。そこで本研究では光増感剤として水溶性金属ポルフィリン ZnTPPS$_3$ を，電子伝達体として，1,1'-dimetyl 4,4'-bipyridine (MV)，1,1'-dipropyl-4,4'-bipyridinium disulphonate (PVS) の二種のビオローゲンを用い，これらビオローゲンの光還元反応を行ない得られた結果を比較検討した。

2. 定常光照射の実験は，還元剤としてメルカプトエタノールを用い，200W-タングステンランプを光源として行なった。390nm以下の波長の光は光学フィルターで除去した。レーザーフラッシュフォトリシスは，Nd-YAG レーザーの第二高調波(532nm)を励起光源として用いた。

3. 還元剤・光増感剤・ビオローゲンより成る系に光照射すると，MV, PVS いずれの場合もビオローゲンの光還元が進行する。光還元初期速度はビオローゲン濃度の増加につれて増加し，最大値を経た後，減少する。ZnTPPS$_3$ にビオローゲンを添加していくと，ZnTPPS$_3$ の吸収スペクトルは等吸収点をもって変化することより，ZnTPPS$_3$ とビオローゲンが錯体を形成しているものと考えられ，光還元初期速度の低下は，この錯体形成が関与していると考えられる。ZnTPPS$_3$ にMVを添加していった時の ZnTPPS$_3$ の T-T 吸収の変化を図1. に示す。MV濃度の増加と共に T-T 吸収の初期強度は減少し，(C)では全く観測されなくなる。これは，ビオローゲンと錯体を形成しない ZnTPPS$_3$ の T-T 吸収のみが観測されているためであり，錯体を形成していないフリーな ZnTPPS$_3$ のみが光増感剤として有効に働いていることがわかる。T-T 吸収の初期強度変化より，ビオローゲンと ZnTPPS$_3$ の錯体形成反応の平衡定数を求めると MVの場合 $1.7\times10^4\ M^{-1}$，PVSの場合 $7.3\times10^2\ M^{-1}$ となる。また，T-T 吸収の減衰より，消光反応速度定数 k_q，還元型ビオローゲンの吸収の減衰より逆反応の速度定数 k_b を求めると表1.のようになる。K, k_q, k_b ともMVの方がPVSよりも大きな値を示す。これは，両者のビオローゲンのもつ電荷の違いにより説明できる。



[ZnTPPS] = 3.03×10^{-5} M
A : [MV] = 5.53×10^{-6} M
B : [MV] = 1.21×10^{-5} M
C : [MV] = 5.01×10^{-3} M

$\lambda_{obs.}$ = 470 nm

図1.

	k_q / $M^{-1}S^{-1}$	k_b / $M^{-1}S^{-1}$
MV	$(1.5\pm0.3)\times10^6$	$(4.8\pm0.2)\times10^9$
PVS	$(2.3\pm0.3)\times10^9$	$(6.8\pm1.5)\times10^8$

表1.

S. Aono, T. Kita, I. Okura, M. Hoshino, A. Yamada

D218

メソ位に窒素複素環をもつポルフィリンの光電気的性質

広島大学総合科学部，*愛媛大学工学部

山下和男，○播磨 裕，松村雄平，三浦昌三*，鈴木仁美*

[目 的] 演者等は光エネルギー変換を目的として，種々のポルフィリンの合成およびそれらの光電気的また光電気化学的性質を調査し，報告してきた。ここでは，新たに合成した標題の化合物の光電気的物性を明らかにするとともに，光エネルギー変換素子としての応用について述べる。

[実 験] 光電流作用スペクトルの測定はマイコンにより自動化し，また金属/ポルフィリン界面への入射光強度が一定（10 μW cm^{-2}）になる様に補正した。

[結 果] Fig.1 (a), (b) に meso-tetra(3-pyridyl)-porphine （T(3-Py)P）の作用スペクトルを示す。吸収スペクトル(c)との類似性，光電流の大きさ等からITO/T(3-Py)P界面が光活性であることがわかる。電流の向きは従来用いてきたポルフィリンの場合と一致するが，光活性は界面Ⅱ逆である。Fig.2 に作用スペクトルに及ぼすガスの効果を示す。一般にポルフィリン固体膜のもつP型半導体性は膜中に含まれるO_2がアクセプターとして働くためと考えられている。事実，ITO/-ZnTPP/Alセルを真空（10^{-5} torr）に長時間保ち，膜中のO_2を減少させることにより，光電流は1/5に減少した。しかしながらITO/T(3-Py)P/Alセルでは逆にわずかではあるが光電流は増加し，H_2雰囲気下では更に増加した。これらの事実およびI-V, I_P-V 特性などから，メソ位に窒素複素環をもつポルフィリン固体膜は弱いn型半導体性を有するものと思われる。以上の推論からすると，T(3-Py)PとP型半導体として機能する有機物との接合により，光誘起電荷分離の場を金属/有機物界面から有機物同志の接触界面に移すことが可能であろう。Fig.3(a)にP型有機物として亜鉛フタロシアニン（ZnPc）を用いたセルの作用スペクトルを示す。(b),(c)はそれぞれITO/T(3-Py)P, Al/ZnPc界面が光活性であるセルの作用スペクトルである。(a)では(b)に比して1桁以上もSoret帯での光電流は増加しており，また(c)で観測された光電流の大きさはほとんど損なわれていないことがわかる。

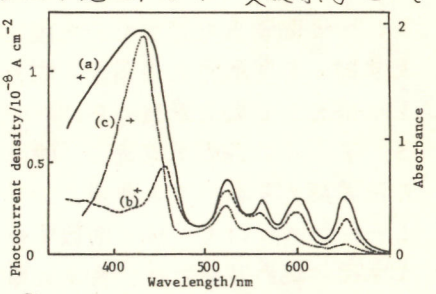


Fig.1 Photocurrent action spectra of the ITO/ T(3-Py)P/Al cell and the optical absorption spectrum of the sublimed T(3-Py)P film. Curves (a) and (b) are the action spectra obtained on illumination of the ITO and Al electrodes, respectively. Curve (c) is the absorption spectrum of the T(3-Py)P film.

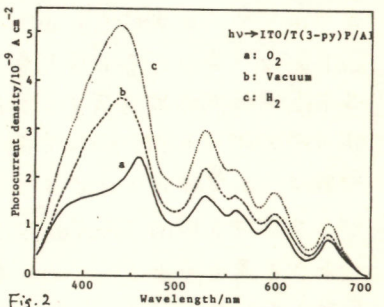


Fig.2 Gas effect on action spectra for the ITO/-T(3-py)P/Al sandwitch cell

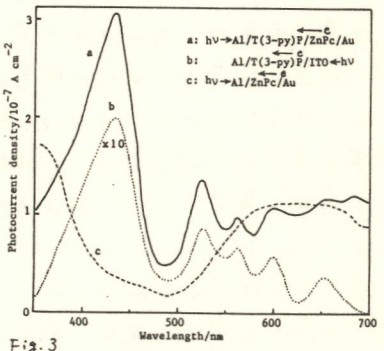


Fig.3 Photocurrent action spectra

Yamashita Kazuo, Harima Yutaka, Matsumura Yuhei, Miura Shōzo, Suzuki Hitomi

D219

SnO_2/中心金属置換クロロフィルa単分子膜電極のアノード光応答(2) 量子収率の再検討

東京大学工学部　町田克一・渡辺 正・本多健一

1. 一連の中心金属置換Chl a (Me-Chl a)単分子膜被覆SnO_2電極における増感光電流の量子収率ϕ_sを再測定し、各Me-Chl aの物性とϕ_sとの相関を検討した。

2. 光電流測定は、Me-Chl a被覆SnO_2電極を前報に従って製作、電解セルに窓として装着し、30分間窒素をバブルした後、単色光照射時電位規制下で行なった。入射光子数は化学光量計と光電測定を併用して求め、単分子膜の吸光度を実測して吸収光子数に直し、これを分母としてϕ_sを算出した。

3. アノード増感光電流は、酸化還えがクロリン環上で起こるMe-Chl a (Fig.1の左の一群)のみで認められ、その作用スペクトルは各Me-Chl a単分子膜の吸収スペクトルとほぼ一致した。これに対し、Meの価数変化を伴う酸化還えを示すCo-, Ag-, Ni-Chl aでは、全く増感光電流が認められない。後者の事実は、光励起状態が中心金属イオンのd-d遷移を介して速やかに分子内消光されることを示唆する。同様にMeの酸化還えがおこるFe-, Mn-Chl aについても光電流測定を試みている。

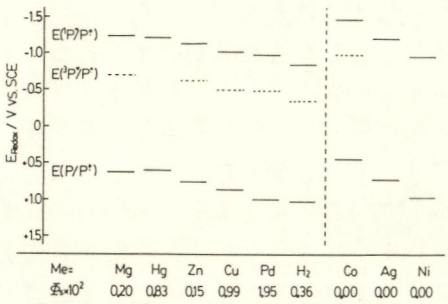


Fig.1. ϕ_s値とレドックス電位の相関

Fig.1から明らかなように、ϕ_sの序列と酸化還え電位とは良好な相関を示さない。別の測定によって、比較的ϕ_sの小さいMg-, Zn-, H_2-Chl aはいずれも高い蛍光量子収率と高い分子間会合体形成能を有することが判明した。従ってこれらのMe-Chl aでϕ_sが低くなる主な原因は、二量体などによるエネルギートラッピングを伴う膜内Förster型エネルギー移動であると考えられる。これに対し、Cu-とHg-Chl aは蛍光を示さず、Pd-とHg-Chl aは会合性をもたない。従ってこの3種のMe-Chl aでは膜内消光が働かないため、比較的高いϕ_sが得られたものと思われる。

以上の推定は、ϕ_s値の色素表面濃度依存性(Fig.2)によって支持される。すなわちMg-とH_2-Chl aでは濃度低下に伴い分子間エネルギー移動と会合がともに抑制されてϕ_sが上昇する。Zn-Chl aの低濃度域は現在測定中である。Pd-, Cu-, Hg-Chl aについては予想どおりϕ_sが表面濃度にほとんど依存しない。

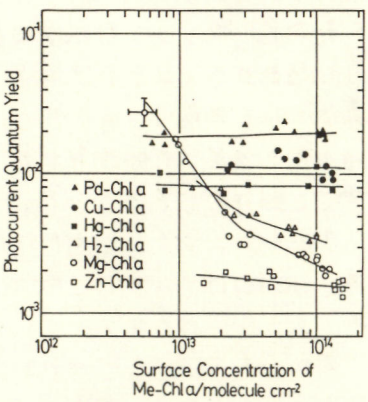


Fig.2. ϕ_s値と表面濃度の相関

以前の見積りに反し、ϕ_s値は高々2%であった。吸着状態に特有の高効率の失活過程の存在が示唆される。

K. Machida, T. Watanabe, K. Honda

D220

クロロフィル電極のアノード光応答に対する脂質・液晶の効果

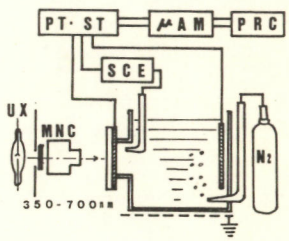
名城大学理工学部

河村　一，高倍昭洋，石川　浩，丹羽さつき

1,目的　クロロフィル電極を用いて太陽エネルギー，即ち，光エネルギーを電気エネルギーへ変換する場合，その効率を左右する因子について，明らかにすることが重要な課題となっている。このことは，光合成反応中心において，電子移動反応の機構を解明する上で有益であるものと思われる。

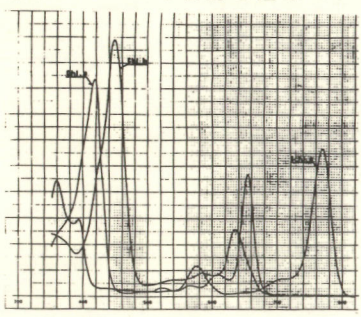
そこで今回ホウレン草並びにバクテリアより抽出したクロロフィルを用いて，クロロフィル電極を形成し，その陽極光応答に対す種々の効果について検討を行なったのでその結果について報告する。

2,方法　クロロフィル電極（陽極）は，試料のクロロフィルを，透明半導体電極（ネサガラス）上に滴下し減圧下において蒸着し，フイルム状とした。試料として，ホウレン草から抽出した，クロロフィルa（Chl. a）とクロロフィルb(Chl. b) ならびにバクテリアから抽出したバクテリアクロロフィルa(Bchl. a)を用いた。また，混合試料としては，Chl. aを主とし，Chl. b, Bchlaなどをそれぞれ混合し試料とした。光電池のシステムは第1図のようにして作った。陰極には白金板を電極として用い，参照電極には飽和カロメル電極を用いた。光源には，キセノンランプ（UX）を用い，放出された電子の流れを，マイクロアンペアー計（μAM）にて読み取り，ペンレコーダーにて記録した。また，電位はポテンションスタット（PT. ST）にて制御し光電流を測定した。反応液にはヒドロキノンを含むpH7.0のりん酸緩衝溶液を用いた。

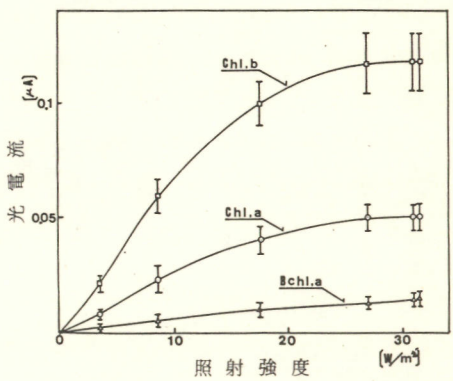


第1図　測定概略図

3,結果　精製したクロロフィルの吸収スペクトル（第2図）は文献とよく一致している。参照電極と等しい電位のもとで，光電流値の照射波長依存性はクロロフィルの吸収スペクトルとよく似た結果が得られた。第3図にChl. aとChl. bそしてBchl. aの照射強度すなわちクロロフィルの受光面エネルギーに対する光電流特性を示す。受光面エネルギーが大きくなるに従って光電流値が大きくなるが，約30W/m²付近で，それぞれ飽和する。飽和された光強度において，光電流値の大きさはChl. b > Chl. a > Bchl. aとなった。Chl. a, Chl. bおよびBchl. aの混合比を変化させたときの光電流について測定したところ，光電流値はクロロフィルの混合比によって複雑に変化した。光電流値は脂質の添加によって減少した。また，光電流値は反応液の成分によって大きく変化するが，その効果についても検討を進めている。



第2図　吸収スペクトル特性



第3図　受光面エネルギー—光電流特性

H.Kawamura,　A.Takabe,　H.Ishikawa,　S.Niwa,

エネルギー貯蔵・変換の化学

（セッションチェアマン　太　田　健一郎）

F101～F124
F201～F224

F　会　場

F101

Mg－S－I系熱化学法水素製造サイクルの運転における反応工学的検討

化学技術研究所

°熊谷俊弥，岡本千絵，水田進

1 Mg－S－I系熱化学法水素製造サイクルは以下の様に表わされる。[1]

$I_2(c) + SO_2(aq) + 2H_2O(l) \xrightarrow{70℃} H_2SO_4(aq) + 2HI(aq)$ ・・・(1−1),

$2MgO(c) + H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \xrightarrow{70℃} MgSO_4(aq) + MgI_2(aq)$ ・・・(1−2),

$MgI_2(aq) \xrightarrow{400℃} MgO(c) + 2HI(g) + nH_2O(g)$ ・・・(2),

$MgSO_4(c) \xrightarrow{995℃} MgO(c) + SO_3(g)$ ・・(3−1), $SO_3(g) \xrightarrow{995℃} SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$ ・・(3−2),

$2HI(g) \xrightarrow{995℃} H_2(g) + I_2(g)$ ・・・(4)

2 前報[2]で開発した装置と操作法とを用いて，今回は図に示した如く合計30回のサイクル繰り返し運転を達成した。30数回の運転後，溶液及びアルカリ吸収液等の化学分析を行った所，仕込み量の約2/3のI_2及びSO_2が系外に流出していることが判明した。これは1サイクルあたり約97％の回収率に相当する。

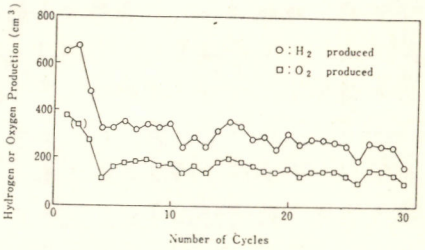


Fig. Results of Hydrogen and Oxygen Production through Repeated Cycle Operations of Mg-S-I Cycle

3 本サイクルの運転における特長は次の様である。

(i) 要素反応が各々充分大きな転化率と反応速度をもって進行し，副反応をほとんど生じない。特にサイクルの鍵反応である反応(2)の転化率は$MgSO_4$とMgI_2の混合溶液から出発した時でも95％以上であり，HIとSO_3とがよく分離される。

(ii) 固相反応物であるMgI_2含水塩及び$MgSO_4$が各サイクルごとに溶液相から再生されるので，サイクルの繰り返しの間，高い反応率を保つことができる。

(iii) $MgSO_4$とMgI_2の分離を必要としないので固体を動かさなくてよい。

(iv) $MgSO_4$−MgI_2混合溶液から生成する$MgSO_4$−MgO混合物では$MgSO_4$の分散が良好であり，キャリアガスの使用によって1000℃以下で$MgSO_4$の分解が可能である。又，その際MgOはSO_3分解における触媒作用を示す。

(v) 反応(1−2)で生成した$MgSO_4$−MgI_2混合水溶液を加熱濃縮していくと溶液中に含まれる過剰ヨウ素がMgI_2の加水分解に先立って溜出してくるので，HIの熱分解に於ける障害とならない。又，HIの熱分解を高温(995℃)で行う為，触媒は不要である。

(vi) サイクルの全反応及び全操作を常圧で行うことができる。

(vii) 石英製の固体反応器はこれまで約100回にわたる(常温↔1000℃)の繰り返し運転に耐えて透明性を保持し続けている。

一方，今後の課題としては以下のことが考えられる。(i) 固体の輸送，濃厚溶液の使用による熱効率の向上，(ii) 石英にかわる高性能材料の探索，(iii) 循環物質の回収率の向上。

文献 1) 日本特許1067586号(1978)；第46回電化協大会A-104(1979)；Chem. Lett., 1982, 81；Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1939(1982). 2) 第50回電化協大会A-103~105(1983)；Chem. Lett., 1983, 679.

T. KUMAGAI, C. OKAMOTO, S. MIZUTA

F102

硫酸の熱分解による酸素発生

(横浜国立大学環境科学研究センター)　田川博章・遠藤貴之

[目的]　水の多段熱化学分解法による水素製造反応サイクルの中で，硫黄を循環物質とするサイクルでは酸素発生に硫酸あるいは金属硫酸塩の熱分解を用いる。硫酸の熱分解を組込んだサイクルの代表的な例はGAプロセスである：(1) $2H_2O + SO_2 + I_2 = H_2SO_4 + 2HI$; (2) $H_2SO_4 = H_2O + SO_3$, $SO_3 = SO_2 + \frac{1}{2}O_2$; (3) $2HI = H_2 + I_2$。(2)の硫酸の熱分解は800℃以上の温度と触媒を必要とするが，触媒に関する系統的な研究はなされていない。そこで硫酸分解触媒として遷移金属酸化物を対象として選び，酸化鉄の触媒作用を調べた。

[方法]　反応装置として内径15mm，長さ400mmの透明石英管を用い，その中央部分に触媒層を，下部に硫酸気化器を付属する。ヘリウムをキャリアガスとし，60wt%の硫酸を500℃に加熱した気化器に送る。硫酸蒸気はヘリウムに乗り，触媒層を通過した後に冷却され，未分解硫酸を凝縮する。次に水酸化ナトリウムの溶液を通してSO_2を吸収させ，残る気体を酸素計に導いて生成酸素を定量した。硫酸の流量は1.35～7.76 cm^3h^{-1}，ヘリウムは100～575 cm^3min^{-1}の範囲で変えた。触媒層の高さを10mmとしたので，空間速度は4300～25000になる。触媒は硫酸鉄(Ⅲ)を分解して製した酸化鉄(Ⅲ)を直径3mm，長さ3mmのペレットとして1000℃にて2時間焼成して製した。参照触媒として用いた白金触媒はアルミナ上に0.5wt%の白金を担持した市販品(3mmφ×3mm)である。

[結果]　白金触媒の場合は600～900℃，空間速度が10000以下では平衡組成にまで分解する。酸化鉄触媒では700℃を越えると活性が現われ，850℃付近になると白金触媒とほぼ等しくなる(図1)。700℃以下では時間の経過とともに次第に硫酸鉄(Ⅲ)に変ることが観察された。図2は分解率と空間速度の関係を示したものであるが，900℃では10000近くまで平衡組成に近いことがわかる。分解速度はSO_3濃度の1次に比例するので，速度定数を各空間速度について求めると温度依存性は図3のようになる。

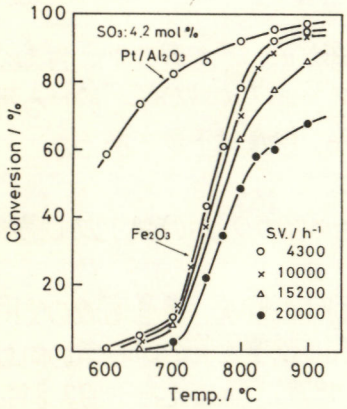


図1　分解率と温度の関係

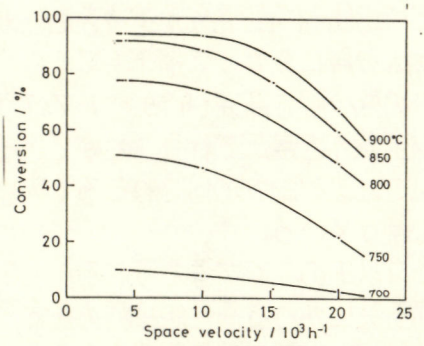


図2　分解率と空間速度の関係

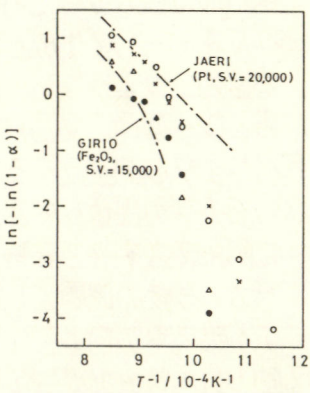


図3　分解速度定数の温度依存性

H. tagawa, T. endo

F103

ハイブリッドサルファーサイクルによる熱分解水素製造プロセスの電解反応の研究

京都大学 工学部
竹原善一郎，°清水義浩

目的　ハイブリッドサルファーサイクル水素製造プロセスの電解部の反応（$2FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow$ …… (1)　$Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ …… (2)）の硫酸濃度依存性を調べ，効率のよい電解条件を検討した。

方法　電解セルは先に報告したものとほぼ同じであるが，リードの取り方をかえ，セパレーターをアニオン交換膜（Neocepta AF-4T）からカチオン交換膜（Nafion 125）にかえた。溶解Fe(II)イオンおよび硫酸の濃度を種々変えたときの電流－電圧の関係を測定した。反応塔の化学反応(2)は　SO_2（約0.6M）を溶解させた硫酸にFe(II)イオン(0.12M)硫酸溶液を加え，浸漬電位の時間変化から，速度定数を求めた。

結果　アニオン交換膜（Neocepta AF-4T），カチオン交換膜（Nafion 125）の鉄イオン透過速度（常温）はそれぞれ 4×10^{-7} mol $h^{-1}cm^{-2}$，6×10^{-7} mol $h^{-1}cm^{-2}$ であった。典型的な電流－電圧の関係（4M H_2SO_4）を図1に示す。2～6M硫酸の範囲では，硫酸濃度が低いほうが，電解電圧は小さくなったが，大きな差はなかった。反応(1)，(2)をサイクルさせた時の電流値は最初の測定電流値の90%程度になった。図1の△印の場合，電流値1.6A（電流密度100mA cm^{-2}）においてiR＝190mV，$\eta_c \simeq 50$mV，$\eta_a \simeq 130$mVであり，Fe(II)イオン電解酸化の濃度過電圧が比較的大きく生じていることがわかった。○印の場合は$\eta_a \simeq 50$mVであった。電解電圧はアニオン交換膜使用の場合に比べ，iR降下が½以下になったことから，かなり小さくなった。化学反応(2)の速度定数の硫酸濃度依存性を表1に示す。速度定数は硫酸濃度の増加とともに減少するが，それほど大きな変化がないことが確められた。硫酸濃度と鉄イオンの硫酸への溶解度の関係から　常温では6M硫酸まで濃縮生成するには1.1V，100～110mA cm^{-2}，4M硫酸までの場合は1.2V，150～160mA cm^{-2}でサイクル電解が可能になった。

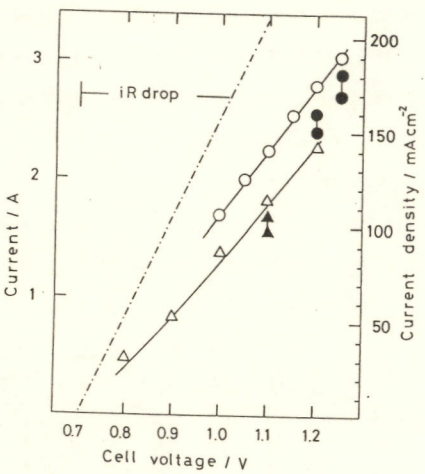


図1　電解電圧と電流の関係
(22～26°C, 4M H_2SO_4)　○●；0.2M Fe^{2+}, 0.7 $cm^3 s^{-1}$，△▲ 0.1M Fe^{2+}, 1.4 $cm^3 s^{-1}$，●▲ サイクル電解．やしがら活性炭1470 cm^3 (3.5φ×4mm)

表1．反応(2)の速度定数の硫酸濃度依存性

硫酸濃度/M	0.4	1	2	4	5
反応速度定数 $\times10^3$ / s^{-1}	5.9	4.9	3.2 3.0 *1	3.0	2.7 *2

0.6M SO_2, 70ml H_2SO_4 + 0.12M Fe^{3+}, 50ml H_2SO_4 (撹拌)
触媒；オキシダント自動分析用活性炭 10 cm^3 (8～15メッシュ)
*1 触媒；やしがら活性炭 10 cm^3 (8～15メッシュ)
*2 0.6M SO_2, 70ml H_2SO_4 + 0.1M Fe^{3+}, 50ml H_2SO_4 (撹拌)

Z. Takehara　Y. Shimizu

F104

電気化学的手法による熱電発電

池庄司民夫（東北工業技術試験所）

電気化学的な熱電変換系には次の3種類が考えられる。[1] Type IIを除いて1960年代にいくつか研究されたが、実用化せずその後は研究例も少ない。本報告はType Iに関する。

Type I　同一種類の電極を電解液中に置き、温度差を与えて起電力を得る方法

Type II　同一種類の電池を異なる温度に置き、両電池の起電力の差を使う方法

Type III　電池の放電生成物を熱反応で活物質にもどす方法

Type Iはthermogalvanic cell（熱電池）による熱電変換であり、金属同志の熱電対と同じくエントロピー移動に伴うものである。その熱起電力は1 mV/K程度であり、熱電対より1ケタ以上大きい。しかし内部抵抗が高いことや、イオン電導性のため電極反応物質が片方の極で蓄積あるいは消費される等の欠点がある。実際にセルを組み立てると、電流0でも存在する電解液を通しての熱移動及び内部抵抗による本質的な損失がある。内部抵抗として溶液抵抗だけを考えた時、溶液の抵抗率ρと熱伝導率Kの積ρKを関数として、セルの形状に依存しない形で熱効率を計算できる。[2] 結果を表1に示した。カルノー・サイクルの50%の効率にするには、少なくとも5 mV/Kの熱起電力が必要である。今まで知られた例では最大でも2 mV/K以下であるから、何らかの方法でこれを大きくする必要がある。

熱起電力とは、温度差を与えた直後のε_0と定常状態に達した後のε_∞があり、

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{F}\left(\frac{S_a}{z_i} - {}^*S_\Theta - \frac{S_i}{z_i} - \sum_j \frac{\tau_j {}^*q_{ij}}{T}\right) \qquad \varepsilon_\infty = \frac{1}{F}\left(\frac{S_a}{z_i} - {}^*S_\Theta - \frac{S_i}{z_i} - \frac{{}^*q_{ii}}{T}\right)$$

と表わせる。[3] iは電極と可逆なイオン、jはすべての溶質を表わす。電極反応 $M \rightleftarrows M^{z_i+} + z_i e$ を考えた時、M及び電子のエントロピー（S_a, ${}^*S_\Theta$）は変えることができないが、M^{z_i+}は溶媒中のイオンの状態を変えることによりエントロピーS_iと移動熱${}^*q_{ij}$を変化させられる。本報告では、イオンを錯体化してS_iを変え大きな熱起電力を得る試みを報告する。錯形成反応 $M^{z_i+} + nL \rightleftarrows M^{z_i+}L_n$ のエントロピー変化をΔS_iとすると、$\sum_j \frac{\tau_j {}^*q_{ij}}{T}$ を一定として

$$\varepsilon_{0,\text{complex}} - \varepsilon_0 = -\Delta S_i / F z_i$$ となるはずである。（τ_jは輸率を表わす）

方法……$Hg(20°C)/Hg^{2+}(1\,mM), L(m), NaNO_3(1\,M)/Hg(30°C)$ のε_0を測定した。S_iのみの効果を得るため無関係塩の濃度を大きくして$\sum_j \frac{\tau_j {}^*q_{ij}}{T}$が一定となるようにした。Ar脱気した。

結果・考察……3種の錯形成剤の結果を表2に示した。熱力学データによるとε_0はEDTAで-0.80 mV/K ($\Delta S_i = 37$ eu)、エチレンジアミンで$+0.11$ mV/K ($\Delta S_i = -5$ eu)変化する。結果との差はHg^{2+}や錯形成剤濃度のpH低下性やそのΔSによると考えられる。

表2

Ligand	Concentration/mM	pH	ε_0/mV K^{-1}
-	0	1.9	+0.15
-	0	3.4	+0.25
-	0	4.5	+0.01
EDTA	1	4.5	−0.23
Ethylenediamine	6	7.5	+1.19
Ethylenediamine	11	10.1	+0.76
Ethylenediamine	700	12.2	+0.32
Trimethylenediamine	600	12.5	+0.36

表1

T_1/°C	T_2/°C	$\lvert\varepsilon\rvert$ mV/K	カルノーサイクル η_c	効率最大 $\eta_{p,max}/\eta_c$	仕事最大 $\eta_{w,max}/\eta_c$
		$K\sigma = 10^{-3}$ W/K			
25	35	0.1	3.3	0.1	0.1
25	35	0.5	3.3	1.9	1.9
25	35	1	3.3	6.7	6.7
25	35	5	3.3	39.7	49.4
25	35	10	3.3	47.0	69.9
25	35	20	3.3	49.2	83.5
25	35	100	3.3	50.0	96.5
25	323	0.1	50.0	0.2	0.2
25	323	0.5	50.0	3.5	3.5
25	323	1	50.0	11.5	11.6
25	323	5	50.0	44.1	59.9
25	323	10	50.0	48.4	77.2
25	323	20	50.0	49.6	87.9
25	323	100	50.0	49.9	97.4

1) 池庄司民夫，東北工業技術試験所報告
2) R. Zito, Jr., A.I.A.A.J., 1, 2133 (1963)
3) R. Haase, "Thermodynamics of irreversible Processes" (1963)

T. Ikeshoji

F105

$Mn-MnO_2$ 一次電池における Mn アノードの放電特性と自己腐食の抑制

東京都立大学 工学部

○森崎重彦　生山清一*　馬場宣良

1. 目的　アノードとして金属マンガンを用いた $Mn-MnO_2$ 電池は起電力，エネルギー密度，放電容量において $Zn-MnO_2$ 電池をしのぐ乾電池であることがわかった。しかし，Mn は Zn にくらべて電極電位が卑で水素過電圧も小さいため自己腐食しやすい。本研究では自己腐食速度，電池の放電容量，水素発生を伴う自己腐食に対するインヒビターの抑制効果を調べた。

2. 方法（自己腐食速度の測定）Mn（99.96%，脱水素品）を電解液（NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, Na_2SO_4）に6日間浸漬し，浸漬前後の重量減から算出した。（放電容量の測定）内容積 35 cm^3 の矩形乾電池（Mn アノード面積 4 cm^2，C 負極 12 cm^2，カソード活物質 C 4g + MnO_2 30g + 電解液 25 cm^3）を作製し，25°C，50Ω 定負荷放電を行い，電圧変化と電気量を記録した。電解液には上記電解液と 0.1～2.0 M $MnCl_2$ を使用した。インヒビターの効果は密閉乾電池を作製し，水素ガス発生量を測定することによって求めた。この場合，上記測定結果に基づき電解液には 1M NH_4Cl + 0.5M $MnCl_2$ を選定し，これにアクリジン，ニコチン酸，硝酸ナトリウム，モリブデン酸アンモン，クロム酸アンモンなどを少量添加した。

3. 結果　各溶液中での Mn の自己腐食速度を図1に示す。アンモニウム塩中での自己腐食は大きく，NH_4^+ 濃度に比例して増加している。浸漬前後で pH はほとんど変化しなかった。また，電解液の UV スペクトル測定によって $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ の存在が確認された。この場合，NH_4^+ の pH 緩衝能により pH の増加傾向を抑えるため水酸化物などの不溶性化合物は生成せず，腐食溶解が進行していると考えられる。一方，Na^+ 塩では pH はアルカリに移行し，不溶性の黒色物が生成し，腐食の進行を妨げた。各電解液の濃度をかえて放電容量を測定した結果，1M NH_4Cl が最もよい利用率を示した。また，各電解液に $MnCl_2$ を適量加えると利用率が更に向上することがわかった。図2に 1M NH_4Cl に $MnCl_2$ を加えた場合の放電能力の向上を示す。曲線 A, B, C, D の Mn 利用率はそれぞれ 24, 30, 42, 19 % であった。図3に自己腐食に対するインヒビターの抑制効果を示す。各インヒビターの抑制効果に対する濃度の影響を調べた結果，6×10^{-3} M $(NH_4)_2CrO_4$ が最も抑制効果が大きかった。また，この場合の Mn 利用率は少し向上した。

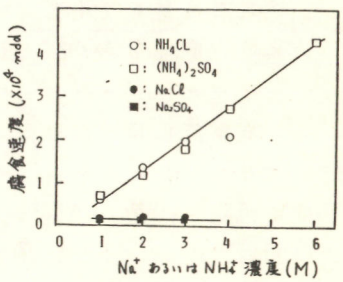


図1 腐食速度と Na^+ あるいは NH_4^+ 濃度の関係

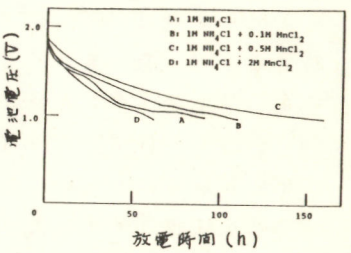


図2 放電特性に及ぼす $MnCl_2$ の影響

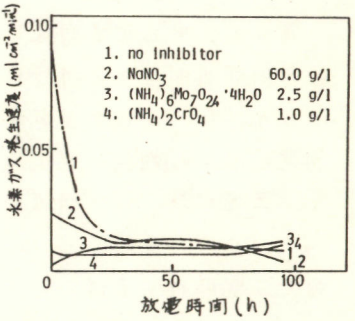


図3 水素ガス発生速度に対するインヒビターの効果

* 現在 ソニー(株)

S. Morisaki, S. Oiyama, N. Baba

F106

活性炭繊維による電気二重層キャパシタ

松下電器産業(株) °棚橋一郎　西野敦　吉田昭彦
中央研究所　竹内康弘　田島巖

1.目的　従来の活性炭粉末に替る高比表面積，高強度を有する活性炭繊維による分極性電極と電解質との界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタを作製した。そしてこのキャパシタの特性を検討し，電子部品として応用することを目的とした。

2.方法　分極性電極には，フェノール系樹脂繊維を炭化，賦活して得られる炭化収率の高い活性炭繊維を使用し，この分極性電極の片端面に，プラズマ溶射法によりアルミニウムの導電性電極層を100～300μm形成し，集電能を改善した。またセパレータにはマニラ麻とガラス繊維の混抄紙を，電解液にはプロピレンカーボネートに過塩素酸テトラエチルアンモニウム(Et_4NClO_4)を溶解させた有機電解液を用いた。第1図に，上記構成材料をコイン型ケースに封口ケーシングした場合の構成断面図を示す。

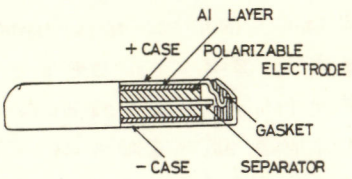


Fig.1　COIN TYPE CAPACITOR

3.結果　分極性電極である活性炭繊維の細孔分布，比表面積は，50°Cでのメタノール吸着法により求めた。結果を第2図に示す，その細孔径は2～4nmの領域に多く存在し，比表面積は1500～2500 m^2/gと粉末活性炭より大きな値を有していた。第3図に充放電特性の1例を示す。充電は2Vの定電圧で行ない，放電は10mAの定電流で行なった。$C=(\dot{x}\cdot\Delta t)/V$の関係から求めた比容量は29F/gであった。また本キャパシタは，次式で示されるイオンと活性炭繊維界面で形成される電気二重層容量を利用しているため，原理的には半永久的に充放電可能である。

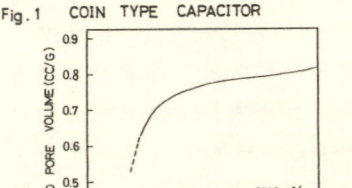


Fig.2　PORE VOLUME DISTRIBUTION

$$Et_4NClO_4 \rightleftharpoons Et_4N^+ + ClO_4^-$$

第4図に自己放電特性と放電電流に対する保持電圧と経過時間の関係を示す。自己放電は従来の電池よりやや大きかった。そして放電電流が大きくなるに従い，放電過電圧による初期の電圧降下が大きくなる。またエネルギー密度は第3図の特性を有するもので0.50 mAhであった。さらに-25°C～70°Cの温度範囲においても良好な充放電特性を示すことがわかった。

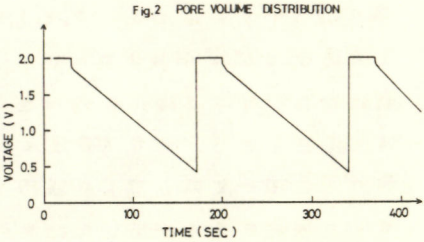


Fig.3　CHARGE DISCHARGE CHARACTERISTICS

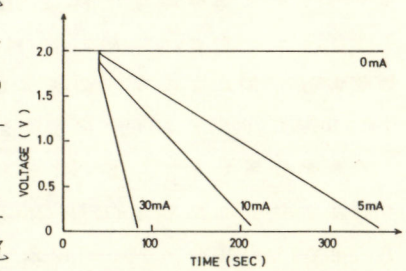


Fig.4　CHANGE OF VOLTAGE ON CONTINUOUS DISCHARGE

以上の結果より本キャパシタは，広い温度範囲で安定した充放電特性を示し，メモリバックアップ等の瞬時電力供給用の電源として使用可能であると結論できる。

I.Tanahashi, A.Nishino, A.Yoshida, Y.Takeuchi, I.Tajima

F107

$V_2O_5-TeO_2$系電子伝導性ガラスの PC 溶液中における電極挙動

慶応義塾大学　理工学部

°山縣 繁樹，美浦 隆，岸 富也，永井 隆

1．　非水系二次電池用の正極材料として，種々のバナジウム酸化物が近年注目されている[1]。本研究では，$V_2O_5-TeO_2$ 2元系電子伝導性ガラスをとりあげ，$LiClO_4$の炭酸プロピレン溶液中におけるその放電挙動などについて検討することを目的とした。

2．　試料ガラスは，V_2O_5 とTeO_2 の特級粉末を等モル混合・溶融し，これを急冷して作成した。これを粉砕した後，精秤し，グラファイトおよびポリスチレンと混合・焼結して直径12mmの円板状試料電極とした。電解液には，炭酸プロピレン（PC）を溶媒とする $LiClO_4$ の1mol・dm^{-3} 溶液を用い，対極および参照電極はいずれもLiとした。放電挙動の解析は，Ar雰囲気下，25°Cで通常の装置を用いて行った。

3．　定電流カソード分極時の電位経時変化の典型例を図1に示した。図にみられるように，第2および第3放電過程は明らかな電位プラトーを示すのに対して，第1過程は放電直後から電位の停滞を示さず，物質移動支配で進行している。

図2には，放電後の最終回復電位と放電電気量（放電後の試料電極中におけるLi／V 原子比に換算）との関係の一部を示した。このように，第2過程に至る以前に放電を打ち切ると，最終回復電位は，

$$E = E^\circ - \frac{2.3RT}{F} \log C_{Li} \quad (\text{in glass}) \qquad (1)$$

なるNernstの関係をほぼ満足していることが分かった。

試料 270mg，放電電流密度 1mA・cm^{-2} のとき，第1，第2，第3過程の完了に要する電気量はおよそ，0.5，3.2，4.6 Q・cm^{-2} であった。これらの当量関係については現在検討中である。さらに，第1過程における電位の経時変化に関しては，放電直後は log tとともに直線的に減衰し，この後第2過程に接近するにつれて，

$$\eta = \frac{2.3RT}{F} \log \left(\frac{k}{i\sqrt{t}} - 1 \right) \qquad (2)^{2)}$$

なる固相内での濃度分極の関係式に従がうことが見い出された。

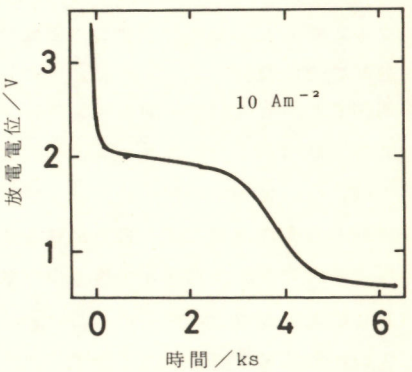


図1　放電曲線

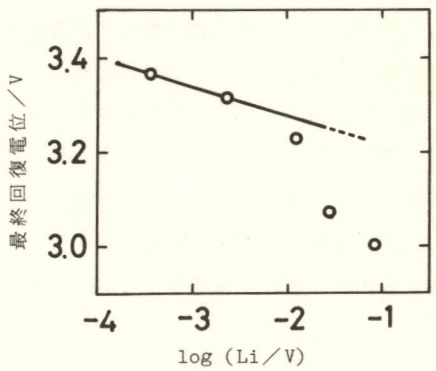


図2　最終回復電位

1) D.W. Murphy et at., J. Electrochem. Soc. 128, 2053 (1981).

2) A.B. Scott, J. Electrochem. Soc. 107, 941 (1960).

S. Yamagata, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

F108

リチウムバナジウムブロンズの PC溶液中における電極挙動

慶応義塾大学　理工学部
°村主欣久，美浦 隆，岸 富也，永井 隆

1．目的　7酸化3バナジウムを取り上げ，電気化学的な還元過程で生成するリチウムバナジウムブロンズ（$Li_xV_3O_7$）の結晶構造を解析し，有機化学的方法によって作成した$Li_xV_3O_7$の構造と比較することを通じて，バナジウム酸化物のインターカレーション反応の特性を追究した。

2．方法　V_3O_7は，メタバナジン酸アンモニウムを熱分解して作成した。有機化学的方法による $Li_xV_3O_7$ の合成は以下の方法によった。 n－ブチルリチウムのヘキサン溶液中にV_3O_7を加え，加熱還流した。得られた $Li_xV_3O_7$ 結晶の x値の決定はヨウ素滴定法によった。この結晶に臭素のクロロホルム溶液を 適当量加えることにより，種々の x 値を持つ $Li_xV_3O_7$結晶を得た。電気化学的過程は，V_3O_7をプロピレンカーボネイトを溶媒とする 1M 過塩素酸リチウム溶液を電解液として，適当な時間にわたって定電流で還元することによった。これらの方法で作成した $Li_xV_3O_7$ について，種々の xの値の結晶に関する X線回折測定を用いて，その構造の解析を行なった。

3．結果　有機化学的方法を用いて合成した $Li_xV_3O_7$ については，長時間にわたる反応においても，得られる結晶の x値の上限はほぼ 1.7であった。また，反応によって生成した x値が 1.3～1.7の結晶の X線回折パターンには，そのいずれについても，V_3O_7の回折線の減少及び回折角の低角への移動が観測されると同時に，新しい回折線が見い出された。これらのことから，V_3O_7に対する，有機化学反応による X値 1.3以上のリチウムの挿入には，新しい相の生成が伴うことが推定された。また，V_3O_7相については，b,c 軸方向の格子定数は一定であるが，x の増加とともに a軸方向の格子定数は直線的に増大した。以上の方法で作成した種々の x値の $Li_xV_3O_7$ の開回路電位の値を，図 1 に示した。

次に，電気化学的な還元過程で x値が 0.5～1.65 の $Li_xV_3O_7$を作成し，その X線回折測定を行なった。その結果， a軸方向の格子定数が xに対しほぼ直線的に増加し，この傾向は有機化学的方法によるものと同じであった。また， x＝1.65の場合には，a,b, c 軸方向のいずれの格子定数についても大きな増加が観測された。しかし，新しい回折線の存在は，どの場合についても認められなかった。

以上の結果に加えて，両方法による $Li_xV_3O_7$の結晶構造の相違と，放電過程との対応性などを検討した。

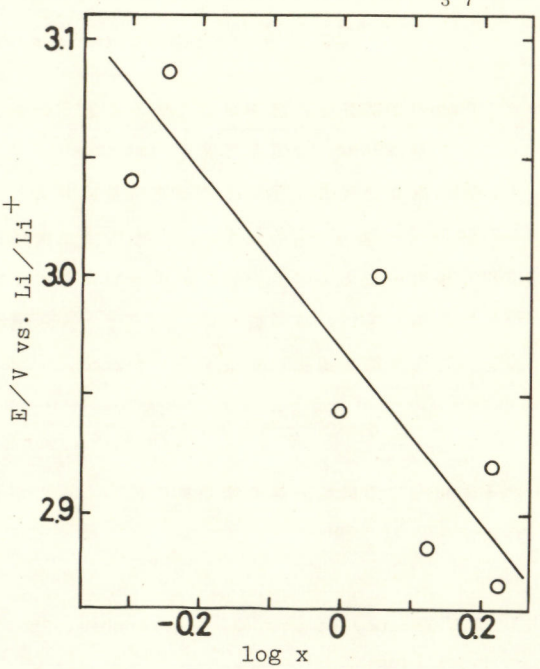


図 1　$Li_xV_3O_7$の開回路電位

Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

F109

Li電池用ジアルコキシエタン系電解液の特性

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所

○鳶島真一，山木準一，岡田武司

1)目的　Li二次電池への適用を目的にLi^+イオン伝導性が高く，かつLiの充放電効率が高い電解液の研究が行なわれている。高誘電率／低粘度混合溶媒系電解液は導電率向上には効果的であるが，Liの充放電特性に与える影響については必ずしも充分な研究は行なわれていない。本報告では，プロピレンカーボネイト（PC）／1,2-ジアルコキシエタン（DAE）混合系電解液の特性について報告する。DAEとして，ジメトキシエタン（DME），ジエトキシエタン（DEE）及びジブトキシエタン（DBE）を用いた。

2)方法　電解液は蒸留溶媒に溶質を溶解させたものを用いた。Liの充放電試験は予め基板上に一定量のLiを析出させ，その一部をサイクルさせた。1サイクルあたりの平均充放電効率（E_a）は下式より求めた[1]。

$$E_a = \frac{\Theta_{ps} - \Theta_{ex}/n}{\Theta_{ps}} \times 100\ (\%)$$

Θ_{ps}：充放電容量（0.6C/cm², 0.5mA/cm²）

Θ_{ex}：Li過剰量（1.8C/cm²）

n：見掛け上100%のサイクル数

3)結果　$LiClO_4$－PC/DAE系の導電率(κ)はPC/DAE＝1/1及び溶質濃度1M付近に極大値(κ_{max})を示した。κのDAE混合量依存性を図1に示す。κ_{max}はPC/DME＞PC/DEE＞PC/DBE≒PCの順であった。混合系によるκの向上はPCの高誘電率とDAEの低粘度に帰因する。表1に示す様にLi^+イオンの輸率(t_0^+)はPC/DME系が最も高かった。又，t_0^+は溶媒和されたLi^+イオンの実質的な半径(r_{s0}^+)が小さいもの程，高かった。これはDAEの炭素数増加と共に溶媒分子体積が増大する事に帰因する。Liの充放電効率(E_a)は導電率と同様にPC/DAE＝1/1及び溶質濃度1M付近に極大値を示した。E_aはPC/DEE＞PC/DME＞PC/DBE＞PCの順であり，PC/DEEのE_aはPC/DMEより微かに高かった。図2にE_aとDAEの酸化電位との関係を示す。酸化電位が低いもの程（還元され難いもの程），E_aは高い事が判った。さらにPC/DME及びPC/DEE中でのLiの充放電効率の電流密度依存性もPC単独系より良好な特性を示した。本報告で検討したPC/DAE混合系電解液は，いずれもPC単独系より良好な特性を示したがLi^+イオン伝導性及びLiの充放電特性を総合判断すると，よりPC/DME系がLi電池用電解液として好ましいと考えられる。

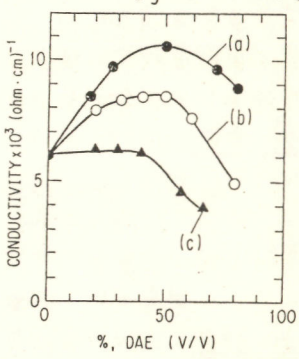


図1. 1M$LiClO_4$-PC/DAEの導電率.
a)PC/DME, b)PC/DEE, c)PC/DBE.

表1. PC/DAE系の導電率特性.

Solvents	κ_{max}x10³ (ohm⁻¹cm⁻¹)	t_0^+	r_{s0}^+ (A)
PC/DME	10.5	0.45	3.9
PC/DEE	8.6	0.27	4.6
PC/DBE	6.2	0.13	6.2
PC alone	6.0	0.32	4.4

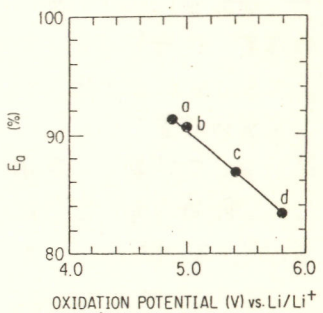


図2. 1M$LiClO_4$-PC/DAE中での充放電効率.
a)PC/DEE, b)PC/DME, c)PC/DBE d)PC.

1) V.R.Koch:J.Power Sources,6,357(1981)

S.Tobishima,J.Yamaki and T.Okada

F111

リチウム固体電解質電池における粉末Li負極の挙動

日立マクセル(株)技研 ○長井 龍，和田秀一，川上 章
梶田耕三，真辺俊勝

1. 目的　Li／固体電解質界面では、放電によりLi極が消費されるに伴って、Liの空孔が発生する。放電を持続するためには、この空孔はLiのバルク内自己拡散によって埋められる必要がある。[1] しかし、Liの自己拡散には限界があるため放電持続能力にも限界がある。即ち、Liの空孔を機械的に消滅させるような圧力をかけない状態では、約3 mAh/cm²（23μA放電，20°C）の容量が得られるに過ぎなかった。圧力印加がない状態で放電持続能力を有する負極を得るため、Li／電解質界面の面積を大きくして電流密度を低く保つよう、Li粉末と電解質粉末の混合負極の検討を行った。負極混合比と放電特性，放電前後の負極内の形態並びに放電特性の実測値と拡散モデルによる計算値との比較について報告する。

2. 方法　検討に用いた電池系は、Li／0.88 Li_3N−0.12 LiI／PbI_2, Niである。[2] 混合負極には、Li粉末（Ventron，140 mesh pass），電解質0.88 Li_3N−0.12 LiI（60 mesh pass）を用いた。一部電子伝導助剤としてカルボニルNiを添加した。電池作製は、電解質，正極，負極の順に圧着する手法で行った。電池容量は負極規制とし、放電終止が負極によって定まるよう配慮した。放電前後の混合負極の形態は、SEMにより観察した。

3. 結果　Li板／電解質界面での十分な接触を得るには250 kg/cm² 程度の圧力が必要であり、さらに、その後放電を持続するには約20 kg/cm² 以上の圧力が常時印加されることが必要であることが分った。次に、混合負極の混合比（理論体積比，x＝電解質／Li）と放電特性の関係について検討した結果を図1に示す。図から、電解質の添加量が増加するに従って分極特性（放電曲線の傾斜）が向上し、x≧0.8でほぼ一定値となる。また、Liの利用率についてはx＝1.2で極大値が得られ1.7V終止で約40％となった。

x≦0.6では負極の剥れにより、x≧1.4ではLi間の電子伝導が不充分になるために、利用率が低下しているものと考えられる。Liの利用率を上げる目的で、混合負極内にさらにカルボニルNiの添加を試みた結果、利用率はx＝1の試料で50％強まで向上させることができた。

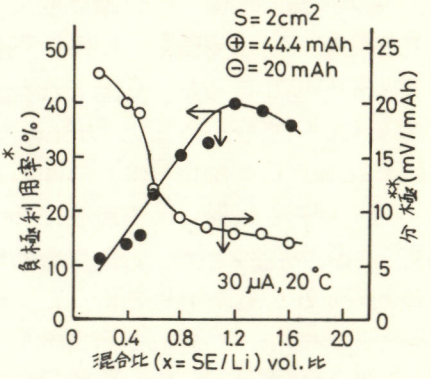


図1．混合負極の放電特性

* 1.7V終止
** 放電傾斜

定電流放電下でのLi極の特性を拡散モデルについて計算した結果と、実測の放電特性との比較から、Li／電解質界面での空孔の割合が、約50％になるとLi極に極端な分極が生じるとの示唆が得られた。

文献　1) C.C. Liang; "Application of Solid Electrolyte", edit. T. Takahashi, JEC press P60(1980).
2) 長井他；第24回電池討論会講演要旨集(1983, 11).

R. nagai, S. wada, A. kawakami, K. kajita, T. manabe

F112

リチウム電池のガス発生特性

荒川正泰，山木準一，岡田武司

1．目的　我々は高性能リチウム二次電池の開発を目指し、これまで種々の正極活物質や電解質についてその電池特性を研究してきた。その結果充放電中に電解液の分解生成物と思われるガスの発生が見出され、密封形電池を作るうえで大きな阻害要因となることがわかった。リチウム電池におけるガスの発生は、Dey[1]によりグラファイト電極について報告されているが、その反応機構には言及していない。我々はリチウム電池における安全性の観点からガス発生に注目し、ガス発生特性の解析を行なったのでこれを報告する。

2．方法　リチウム電池はすべて乾燥アルゴン雰囲気下で作製した。電池は発生ガス測定用ガラスセルの電極に正極とリチウム極を接続し、電解液で満たして構成した。電解質には1M過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）溶媒にはプロピレンカーボネート（$C_4H_6O_3$，PC）を用いた。正極は炭素粉末を圧着成形して作ったペレット（炭素電極）を用いた。作製した電池は真空ラインに接続して放電を行ない、その時発生するガス量を真空ライン中の油マノメータで測定した。電池の放電は電池特性評価用の充放電装置を用い、定電流放電および定電圧放電を行ない、ガス発生量の電圧依存性や時間依存性を見た。

3．結果　Deyはリチウム電池のグラファイト電極から放電時にプロピレンガスが発生するという事実より次式を提案している。

$$PC(C_4H_6O_3) + 2Li^+ \xrightarrow{2e} C_3H_6\uparrow + Li_2CO_3\downarrow \qquad (1)$$

(1)式の様にガス発生が電気化学的非可逆反応であると仮定すると、(2)式が成立する。

$$\ln\left(d[P_r]/dt\right) = (2F/RT)(-\alpha)\cdot V + \ln k' \qquad (2)$$

$[P_r]$：ガス発生量，F：ファラデー定数，α：遷移係数

V：電圧，k'：速度定数

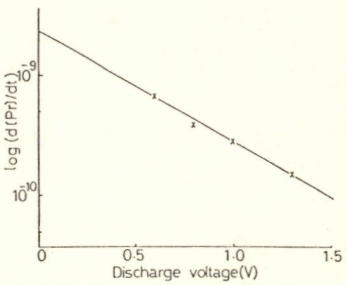


Fig.1 Relation between discharge voltage and gas evolution rate.

(2)式を検証するために、炭素電極について定電圧放電時のガス発生量を測定し、電圧とガス発生速度の対数をプロットした図がFig.1である。傾きからαが、切片からk'が求まり、$\alpha = 2.12$，$k' = 2.04\times10^{-9}$となった。このα，k'の値を用いて(2)式より定電流放電時に発生するガス量を計算し、実測値と比較した図がFig.2である。ガス発生量のオーダーは良く一致しているが、発生傾向に多少の違いが見られる。これはガス発生反応等による電極劣化のためガス発生量が計算値ほど増加しないためと思われる。

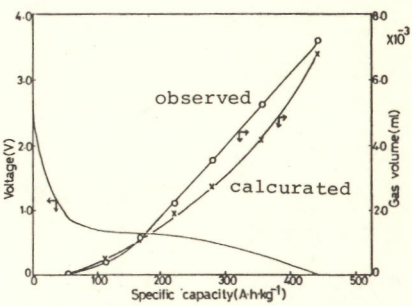


Fig.2 Evolved gas volume observed during cell discharge and calcurated from Eq. (3).

1)A.N.Dey and B.P.Sullivan,J.Electrochem.Soc.,117,222,(1970)

M.Arakawa,J.Yamaki,T.Okada

F113

据置用鉛蓄電池のパターン電力による充放電（第2報）

大阪工業技術試験所　樋口俊一，高橋祥夫

1．目的　電力の平準化を目的として電池を充放電させた場合の基礎的資料を得るために、前報[1]に引き続き、市販の据置用鉛蓄電池を用いて種々の単純化されたパターン電力で充放電を行った。

2．方法　試験電池には市販のクラッド式据置用鉛蓄電池CS－15－6型（15Ah，6V）を用いた。電池は恒温水槽あるいは油槽に入れ、環境温度を設定温度±1℃に保った。電池の充放電には試作したパターン電力用充放電試験装置を用い、外部信号出力源としてウェーブテック社製プログラマブル任意波形発生器175型を用いた。充放電条件は、放電時間2～8時間、充電時間8時間、充電率120～200 Wh%、環境温度5～65℃とした。パターンの形状としては前報と同様に方形波と三角波について検討した。

3．結果　図1に定電力4時間放電時の1Wh当りの放電電気量Ah/Whに対する種々の三角波のパターン電力で放電したときのAh/Wh値の比(%)を環境温度に対してプロットした。三角波のピーク位置による差は低い温度ではっきりと現われ、ピークが放電初期にくるにしたがって方形波との差が小さくなるが、温度が高くなるとはっきりしなくなる。同じ三角波の場合は温度が高くなるにしたがって方形波との差がなくなる。2時間及び8時間持続放電の場合もほぼ同様の傾向が認められた。放電終了時の電圧は、放電末期にピークのある三角波以外は方形波に比べて高くなっており、ピーク電力値による変化は方形波及びピークが放電末期にある三角波は大きく、その他の三角波では小さい（図2）。放電時の平均電圧はパターン間の差が小さく、同じ放電持続時間であれば方形波の方が三角波による放電よりも高くなる（図3）。充電率を変えた場合、放電電気量Ah/Whはどの三角波でも充電率が大きくなるほど方形波に近づくことが分かった。

1）樋口，高田，高橋：日本化学会第46秋季大会 講演予稿集 4B19，P157（1982）

Shunichi Higuchi and Sachio Takahashi

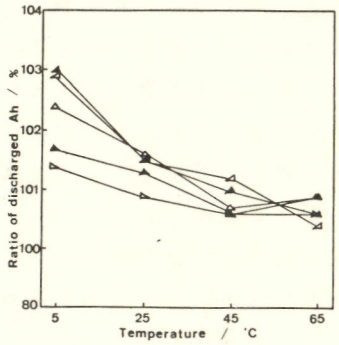


図1．各種三角波の方形波に対する放電電気量比と環境温度との関係
4h-rate，充電率：140 Wh%

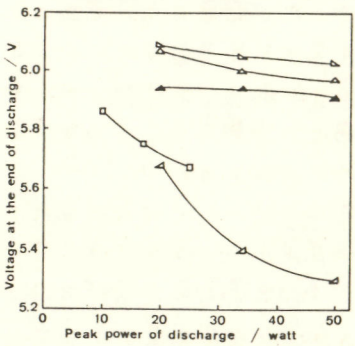


図2．放電終止電圧と放電ピーク電力との関係　25℃，4h-rate

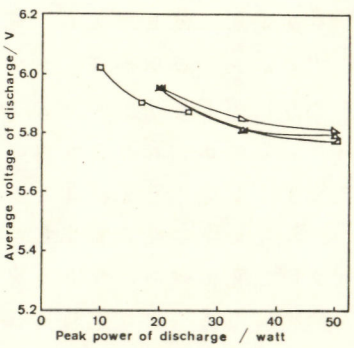


図3．放電平均電圧と放電ピーク電力との関係　25℃，4h-rate

F114

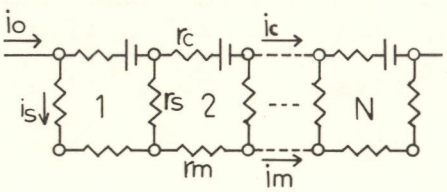
レドックス・フロー型電池のシャント電流損失

電子技術総合研究所，＊三井造船(株)
°金成克彦，＊伊沢英考，＊浜本修，野崎健，小沢丈夫

1. 目的　電力貯蔵用に開発を進めているレドックス・フロー型電池の単セルの出力電圧は約1Vであり，実用的な電圧を得るため，単セルを直列に積層してスタックを構成し，かつ充放電時，各セルに正負極液をそれぞれ供給する必要がある。このため，液供給用のマニホールド等にいわゆるシャント電流が流れ，スタックの充放電効率低下の原因の一つとなる。シャント電流損失に影響する因子としては，セル積層数(N)，充放電電流(i_0)，電極面積(A)，マニホールド径(D_m)，セル起電力(E_0)，セル抵抗(r_c)，正負極液の導電率等が考えられる。これらの因子のシャント電流損失および電圧損失への影響を調べ，効率向上への方策を検討したので報告する。

2. 方法　レドックス・フロー型電池のスタックを模擬した計算モデル(図1)を用い，定電流で充放電する条件下で，オームの法則を仮定して導いた電流収支式を解いて，電極電位およびマニホールド内の電位，さらに，電極間，電極とマニホールドとの間およびマニホールド内を流れる電流(それぞれ，i_c, i_s, i_m)を求めた。これらの電流，電位より，図1.に示した式を用いて，シャント電流損失，電圧損失等を求めた。

3. 結果　結果の一例として，電極面積432cm^2の単セルを12セル直列接続したスタックの充放電時のシャント電流損失，電圧損失とマニホールド径との関係を図2に示した。参考のため圧力損失も図中に示したが，シャント電流損失，電圧損失が大部分を占めること，マニホールド径を細くすると，シャント電流損失が急速に小さくなること(D_m=1cmφ→0.3cmφ で27W→8W)がわかる。他に損失の減少，すなわち，効率向上のためには，①不必要にセル積層数を増さぬ，②セル抵抗を小さくする材料を用いる，③適当な電流密度で充放電するなどが有効である等の結果を得た。これらの結果をもとに，スタック構成の最適条件の検討を進めている。



$$\text{シャント電流損失} = \sum r_s \cdot i_s^2 + \sum r_m i_m^2$$

$$\text{電圧損失} = \sum r_c \cdot i_c^2$$

図1. 計算モデルおよび計算方法

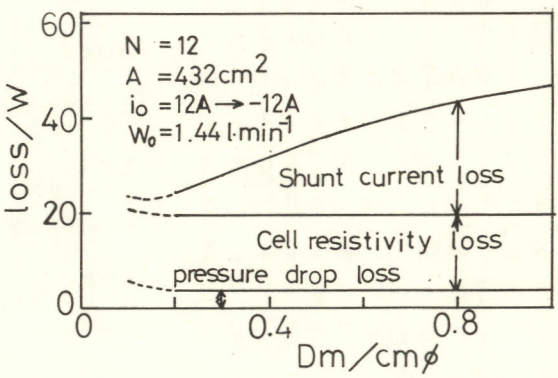


図2 シャント電流損失および電圧損失のマニホールド径との関係

K.Kanari, H.Izawa, O.Hamamoto, K.Nozaki, T.Ozawa

F115

金属クロム溶解によるレドックス・フロー型電池負極液の調製

*(株)荏原製作所，電子技術総合研究所
°三根孝一*，金子浩子，野崎健，小沢丈夫

1．目的：電力貯蔵を目的とするレドックス・フロー型電池は、正極液に鉄、負極液に、クロムの塩酸水溶液を用いており、負極でのクロムの電極反応が電池性能に大きな影響を及ぼす。負極液を中心に錯塩化学的な検討を進めた結果、電池性能がクロムの錯イオン種により変化すること、また二価クロムイオンを空気酸化させると、電解酸化した場合と異なる三価クロムイオン種を生成することなどを報告した[1),2)]。これまで試薬塩化クロム6水和塩結晶（ジクロル錯体 $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl\cdot 2H_2O$ が主成分）の、塩酸水溶液を用い、電池性能を検討してきたが、コスト面などで工業用金属クロムを塩酸に溶解した負極液が有望である。工業用金属クロムには、微量の不純物が含まれているので、これが電池性能に影響する恐れがある。そこで、純度の異なる金属クロムを用いて調製した負極液の電池性能を比較検討したので報告する。

2．方法：三種の金属クロム［高純度金属クロム（99.99%）、東洋ソーダ脱ガス品（99.8%）、東洋ソーダ普通品（99.5%）］を、塩酸濃度が $4\ mol\cdot dm^{-3}$（M）となるように室温，大気中で溶解し、1M Cr とした。また金属クロム重量の約20%を未溶解分として残した部分溶解液の上澄み（1M Cr）をそれぞれ脱ガス品および普通品について調製した。前報[1)]で報告したミニセルを用いて40°C，電流密度 $40\ mA/cm^2$ で、上記負極液の電池性能を検討した。電極には日本カーボン(株)社製のポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維クロスおよびセルロース系炭素繊維ニットを用いる電極を使用し比較検討した。

（クロム純度は納入先より提供されたデータである）

3．結果：各負極液についてのPAN系炭素繊維の電池性能を表－1に示す。この電極では、電流効率，セル抵抗は大差ないが、充電深度は金属クロムの純度により有意差があると思われる。なお、脱ガス品と普通品はあまり差はないが、不純物影響の原因が解明中であることを考慮して今後のkW級電池の運転には脱ガス品部分溶解液を使用することとした。

表－1　各負極液の電池性能（PAN系炭素繊維電極）

	電流効率 (%)	セル抵抗 ($\Omega.cm^2$)	充電深度 (%)
高純度品 (99.99%Cr)	97.8	2.2	97.8
脱ガス品部分溶解 (99.8%Cr)	97.8	2.2	87.3
脱ガス品 (99.8%Cr)	97.8	2.1	85.5
普通品部分溶解 (99.5%Cr)	97.5	2.1	83.2
普通品 (99.5%Cr)	97.6	2.4	83.1

充電終了は、ガス発生時とした

4．文献：(1) 三根ほか：82年電気化学合同秋季大会要旨集，DG115
(2) 金子ほか：82年電気化学合同秋季大会要旨集，DG116

K.Mine, H.Kaneko, K.Nozaki, T.Ozawa

F116

炭素繊維電極の表面解析

電子技術総合研究所　関田吉泰，根岸　明，小林俊介
野崎　健，小澤丈夫

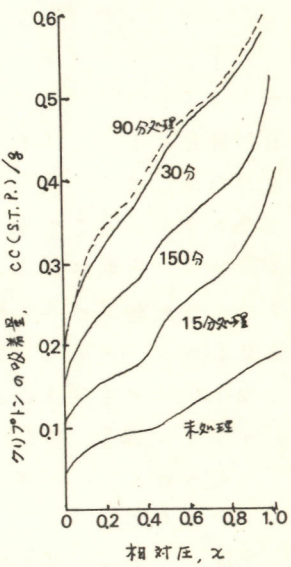
1．われわれが開発しているレドックス・フロー型電池の電極には炭素繊維を使用している。[1] 炭素繊維を電極として使用する場合，電極性能としては優れているものの，材料の生成行程が焼成炭化によることから材料に様々な不均一性を持ち，改質の必要性が望まれている。そのためには，まず炭素繊維本体の構造，表面特性を知る必要があるので吸着特性，表面観察，レーザーラマン分光等から得られた知見を報告する。

2．試料は日本カーボン社のＰＡＮ系炭素繊維ＧＦ－20で，未処理試料はエタノール，水道水，蒸留水，エタノール，トリクロルエチレンの順で洗浄されたものである。吸着特性には吸着ガスとしてクリプトン，水蒸気等を選び，容量法および重量法が使用された。容量法にはデータメトリックス社の振動容量型圧力計，重量法ではザートリウスのマイクロ天秤を使用した。表面観察には走査型電子顕微鏡，明石ＤＳ－130が使用された。

3．表面観察の結果，未処理試料の表面には微粉末が附着しており，これを除くには洗浄，表面処理が不可欠である。微粉末は炭素および炭素を含む不純物で不純物としてSi，S，Cl，Na，K，Al，Ca等を検出した。繊維の表面には200Å程度の溝，穴構造が僅か見られるが無視出来る程度である。繊維の直径は多分布しているが，平均の直径は13.4μm程度で，クリプトンの吸着等温線のＢＥＴ法による解析から得られる吸着表面積は3680 cm^2/g となり，表面が滑らかと仮定して得られる幾何学的表面積の2.2倍となる。表面の附着物，表面の粗さ等を考慮すると表面に分子的大きさの穴は無いものと思われる。

未処理試料を酸化処理，あるいはスパッター・エッチングすると，何れも吸着表面積を増大させる。図．1にスパッター・エッチングの効果を示す。これで処理時間の短かい15分処理試料の吸着等温線が階段状となり，均一表面に対する吸着傾向を示すこと。このことはラマン分光の吸収線の巾が減少することからも支持される。さらに処理時間の増大によって吸着表面積を急激に増大させるが，極大値を示すことから，エッチング処理が表面層の変化に限定されていることを示している。

処理・未処理試料に対する水蒸気吸着では低相対圧の領域でほとんど吸着しないが高相対圧で急上昇し，吸着水のクラスター化が示された。したがって極性低分子に対する極性の吸着座席の数は少いが均一に分布して，強い吸着力を持つためクラスター化が促進されるものと思われる。



図．1．スパッターエッチング処理炭素繊維の吸着特性の変化，出力270W一定。

1）野崎健ほか；電気化学 51(1) 189 (1983)．

Y.SEKITA, A.NEGISHI, S.KOBAYASHI, K.NOZAKI, T.OZAWA

F117

レドックス・フロー型電池用炭素繊維電極のキャラクタリゼーション

電子技術総合研究所　　根岸 明．関田吉泰．小林俊介．
野崎 健．小沢丈夫．

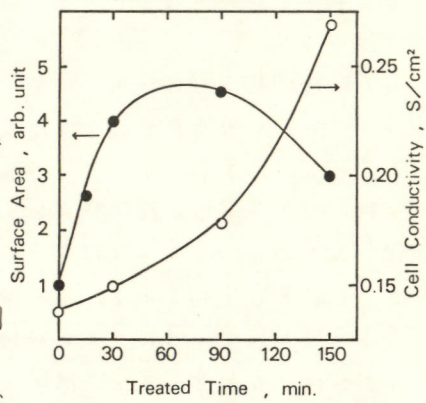
1．我々は電力貯蔵を目的として，レドックス・フロー型電池の開発を行っており[1]，電極面積10 cm^2 の小型レドックス・フロー型電池（ミニセル）を用いて，電池性能に大きく影響を与える電池材料の評価試験を行ってきた。そのうち電極材料については約100種類の炭素繊維の評価試験を行い，開発目標値（エネルギー効率80％以上）を満足するような電極を数種類見い出している。しかし，出発原料あるいは銘柄が同じであっても，電池性能に大きなバラツキを生じており，材料の安定供給の観点からもこれらのバラツキの原因を明らかにし，どのような因子が電極性能に影響を与えているかを知る必要がある。そこで，入手した炭素繊維の電極性能を改善し，かつこのバラツキの要因を明らかにする目的で，スパッタエッチングによる表面改質[2]や薬液による表面改質[3]を行ってきた。今回は，これら処理炭素繊維の表面観察と表面積測定を行い，電極性能に影響する因子について検討を行ったので，報告する。

2．試料には日本カーボン社製のPAN系炭素繊維を用いた。（処理方法およびミニセル測定については文献2).3)参照）表面観察は走査型電子顕微鏡（明石DS－130）を用いて行い，付着物の分析はエネルギー分散型X線分析装置（EDX）を用いて行った。表面積測定は容量法により，高感度振動容量型圧力計を使用し，クリプトンを吸着ガスにして液体窒素温度で測定した。

3．(1)スパッタ処理；表面積とセル導電率の測定結果を図1に示す。エッチングによって表面積は増大するが，60分で最大となり，それ以後は減少する。この結果は，SEM観察によっても裏づけられた。一方，セル導電率は処理時間とともに上昇しており，表面積の増大が単にセル導電率を上昇させるものでないことが判った。

(2)薬液処理；硝酸処理によって，未処理のセル導電率の約2倍になる結果が得られたが，SEM観察，表面積測定の結果では，ほとんど変化はみられなかった。

図1 スパッタエッチング処理時間と表面積，セル導電率の関係



電極性能におよぼす因子としては，(a)織り方を含む繊維のマクロな構造，(b)表面積，(c)細孔構造，(d)表面の結晶構造，(e)官能基及び不純物などが考えられるが，(1)(2)の結果から，(a)(b)を除いた因子が電極性能に大きく寄与しているのではないかと考えられる。さらに，顕微ラマン測定を行い，微細構造に関する知見も得ており，今後，これらの因子に対して検討を行う予定である。

文献
1) 野崎健ほか；電気化学 Vol51，No.1，P189（1983）
2) A.Negishi, et al；International Symposium on Carbon（1982，Toyohashi）
3) 三根考一ほか；電気化学協会，第50回大会，A121（1983，東京）

A.Negishi, Y.Sekita, S.Kobayashi, K.Nozaki, T.Ozawa

F118

レドックスフロー電池用炭素電極の性能評価

横浜国立大学　工学部　　○八田直樹、太田健一郎

目的　大型電力貯蔵システムとして注目を集めている塩化鉄－塩化クロム系レドックスフロー電池の電極材料には、その触媒能、耐久性、コスト等の面からカーボンクロス系材料の使用が検討されている。この電極材料の触媒能はシステムの効率を左右する大きな因子の一つである。本研究では、この触媒能を電解液の流動条件から切り離して測定する方法として、ポテンシャルステップ法の適用を試みた。

方法　試料には、アクリル製ホルダーを用いて固体グラファイト棒に圧着させ、見かけ幾何面積を0.785 cm^2に規制した数種のカーボンクロス材を使用した。電解液は0.01M $FeCl_2$／$FeCl_3$の1M HCl溶液とし、セル全体を30°Cの恒温槽中に浸して温度を一定に保ち、$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^-$の酸化還元反応における触媒能を測定した。参照電極には白金黒付白金線を、また対極には大面積のカーボンクロスを用いた。試料に対し、パルスジエネレーターと液抵抗補償回路付ポテンショスタットを用いて一定過電圧をステップ状に印加し、その電流応答をトランジエントメモリーを用いて測定した。また同様の方法で1M HCl溶液中におけるバックグラウンドを測定し、電気二重層の充電電流に対する補正を行った。

結果　図1には日本カーボン社製カーボンクロスWGP－Hの電流応答の数例を示した。これらの値はいずれも充電電流の値を差し引いてある。時間のごく短い所では充電電流の影響が大きく、誤差が大きいと考えられるため、この図で9ms～144ms（図では$t^{1/2}$でとってある）の間での時間の平方根と電流値との関係を時間t＝0に外挿して、その過電圧ηにおける拡散の影響を除去した電流値を得た。例えばη＝250mVでは9.29mAcm^{-2}となった。なおここでは電極の真の表面積が得られなかったため電流値は幾何面積で規格化した。図2にはこのようにして求めた電流密度iと過電圧ηの関係のターフエルプロットの数例を示した。用いた材料は日本カーボン社製WGP－Hとフエルト、東海カーボン社製サーモロンHおよびサーモロン3Hである。この図より電極性能はサーモロンH＞WGP－H≒サーモロン3H＞フエルトの順になっていることが判る。見かけ交換電流密度はターフエル線を外挿することから、サーモロンH，WGP－H，サーモロン3H，フエルトについてそれぞれ、28.2，0.126，0.126，0.0267mAcm^{-2}と求められ、またターフエルのb係数はほぼ135～207 mVdecade^{-1}の範囲となった。なお図2は酸化反応の結果であるが、還元反応においても同様な結果を得た。このようにポテンシャルステップ法によって構造の複雑な電極の性能が評価できた。

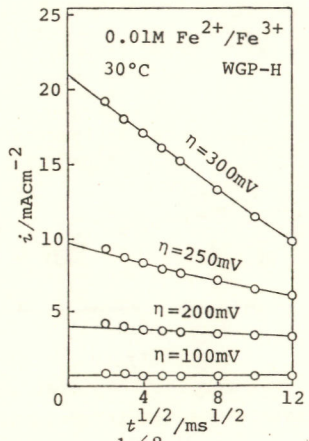


図1　$t^{1/2}$対iプロット

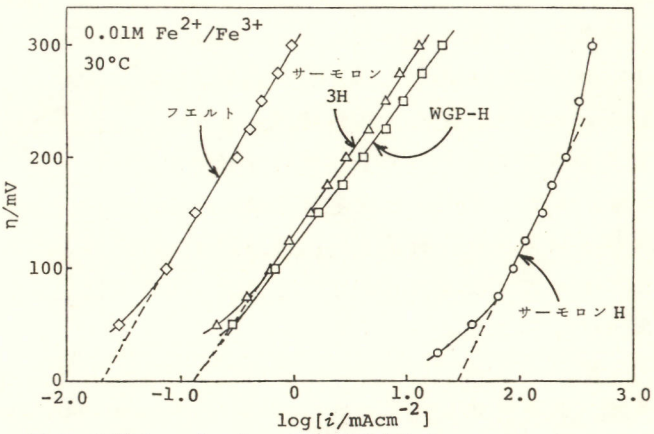


図2　各種カーボンクロス材に対するターフエルプロット

N.Hatta , K.Ota

F119

常温作動の Al / FeS_2 型有機溶媒系二次電池（第5報）正極の改良

東京理科大学理工学部　○由井俊毅，小浦延幸

1. 目的　有機溶媒系電解液を用いる Al / FeS_2 型二次電池を取り上げ、充電時の Al 電着の良さ、並びに常温作動を目標に種々検討してきた[1]。今回は電解液に、Al の電着状態が良くしかも Al 極の分極が比較的小さい $[BPC]/[AlCl_3] = 1/2$ 系浴を用いることとし、FeS_2 極の利用効率の向上を試みるとともに電気化学的挙動についても調べた。

2. 方法　電極作製法、電解液の調製法、並びに充放電のテスト法は前報[1]と同様である。回転リング・ディスク電極（R.R.D.E.）に用いた電極の捕捉率は 0.41 で、ディスク電極は FeS_2、リング電極はグラファイト、絶縁環はテフロン収縮チューブとした。

3. 結果　はじめに、導電剤としてグラファイトを用いたが、この効果を見るため、添加量を種々変化させて放電特性を見た。グラファイトを添加しないと電池は作動しなかったが、37.5 wt% 添加では FeS_2 の利用効率は 5 %、50 wt % では 13.2 % となり、しかも高電圧が得られるようになって、グラファイト添加の影響の大きいことがわかった。更に、Al / FeS_2 系溶融塩型二次電池において効果の見られた、金属硫化物の正極への添加[2]についても検討を試みた（Fig. 1）。それぞれ金属硫化物が 18 mol % になるように添加したが、CuS、NiS において効果が著しく、CuS では 2.0 ～ 1.6 V と 1.1 ～ 0.8 V、NiS では 1.8 ～ 1.6 V と 1.0 ～ 0.7 V のそれぞれ 2 段のプラトーが得られ、容量も大きく延びた。一方、FeS_2 極の電気化学的挙動について調べるため、FeS_2 極のサイクリックボルタンメトリーを行った。その結果、アノーディック、カソーディック両方向に、それぞれ数段の可逆ピークが見られた。また、CuS、NiS の挙動を見るため、それぞれを FeS_2 に添加してサイクリックボルタンメトリーを行ったがいずれの場合にも FeS_2 のみでは見られなかったピークが見られ、これら添加剤は、電気伝導性向上のみならず、電極反応にも関与していることが考えられた。次に FeS_2 の放電反応を解明するため、R.R.D.E. 測定を行った。ディスク電極では、サイクリックボルタンメトリーで見られた約 1.6 V vs. Al のピークにおいて、i_p と $\omega^{1/2}$ が原点を通る直線関係となったことから、反応が拡散律速であることが示唆され、更に詳しい検討を続けている。また、電池の充放電終了時に FeS_2 極を取り上げ、断面を顕微鏡観察するとともに、X 線回折により、生成物の同定も行った。

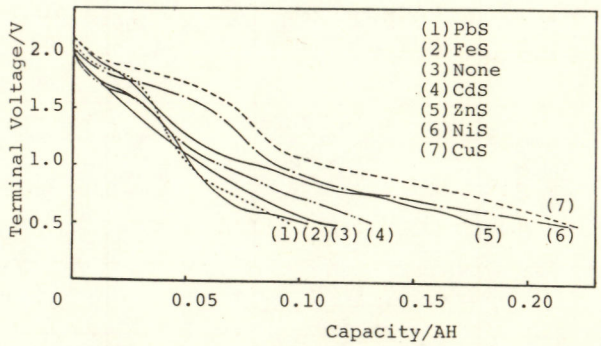


Fig.1 Discharge curves for the FeS_2 electrodes having various metal sulfide additives.
Electrolyte: $[BPC]/[AlCl_3]=1/2$

文献

1) 高橋、小浦　電気化学、50、701(1982)
2) 小浦、井上　電気化学、49、71(1981)

T. Yui, N. Koura

F120

Al/FeS_2型溶融塩二次電池のAl極の開発（第8報）溶融塩浴について

東京理科大学理工学部　○高橋節子・小浦延幸

1　目的　新型二次電池の一つとして Al/FeS_2型溶融塩電池の研究を続けているが，溶融塩としては、$AlCl_3$-NaCl-MCl_x系を選び検討してきた。今回は、電極反応を知るとで、またAlの析出状態と溶融塩中のイオン種との関係などについても知るため、溶融塩の性質を系統的に詳しく調べてみた。$AlCl_3$-NaCl系では、イオン種として$AlCl_3$、Al_2Cl_6、$AlCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$、Cl^-、Na^+などが考えられ、$AlCl_3$濃度変化に対しそれぞれの活量変化についても検討されてきた。そこで、実際にはどのような液体構造をもっているかも調べることとした。

2　方法　電極作製および電池放電特性の観察は前報[1]と同様とし、各種溶融塩の性質をみるため、融点（m.p.）、EMF測定、Cyclic voltammetry などによりそれぞれの挙動を調べた。なお、参照極はNaCl飽和の$AlCl_3$-NaCl浴中にAlを浸漬させたものとした。また、MD法コンピューターシミュレーションにより、溶融塩の種々性質の理論計算も試みている。

3　結果　まず、各種溶融塩浴の性質について電池放電特性から検討した。例えば、$AlCl_3$濃度を55～60 mol%としたAlCl₃-NaCl、$AlCl_3$-NaCl-KCl（NaCl：KCl＝5：2）、$AlCl_3$-KCl系では、$AlCl_3$-NaCl-KCl系が放電電圧、放電容量ともに良かったことから、$AlCl_3$濃度一定とした場合、添加塩により液全体の挙動が変わることが予想された。そこで、種々溶融塩浴組成を変化させ、m.p.、EMF、あるいはCyclic voltammetry などの測定を行った。例えば、$AlCl_3$-NaCl-KCl系において、$AlCl_3$濃度を60 mol%として、NaCl、KClの混合比40：0から0：40までの範囲で比較すると、EMFについては、40：0で+477 mV、20：20で+425 mV、0：40で+580 mVと大きく異なっている。また、Cyclic voltammetryの結果もFig.1に示すように、挙動が大きく変わる。従って、添加するアルカリハライド、すなわちアルカリ金属が溶融塩浴中のイオン種に及ぼす影響の大きいことがわかった。Osteryoungらにより$AlCl_3$-NaCl系の平衡反応が提唱され［$2AlCl_3 \rightleftharpoons Al_2Cl_6$、$AlCl_4^- + AlCl_3 \rightleftharpoons Al_2Cl_7^-$、$2AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^- + Cl^-$］、われわれもこれについて検討してきたが、例えばNaClをKClにおきかえていくことによっても、上記の平衡に大きな変化を与えていることが示唆された。系統的にそれらイオンの影響をとらえるため、$AlCl_3$濃度は60 mol%一定とし、LiCl、NaCl、KClとアルカリ金属を変化させることにより、種々の性質にどのような影響を及ぼすかを調べた。さらに、添加塩のハロゲンイオンを変え、NaF、NaCl、NaBrについての影響も調べた。

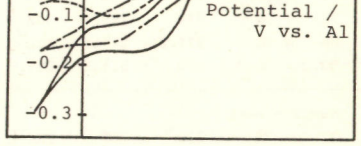


Fig.1 Cyclic voltammograms for an Al electrode in the $AlCl_3$-NaCl-KCl baths at 250°C. (1) 60mol%$AlCl_3$-40mol%NaCl-0mol%KCl; (2) 60mol%$AlCl_3$-20mol%NaCl-20mol%KCl; (3) 60mol%$AlCl_3$-0mol%NaCl-40mol%KCl

1) 高橋、小浦、井上、日化誌 1982 (6), 1077

S. Takahashi, N. Koura

F121　$NaNO_3$-NaOH および $NaNO_2$-NaOH 系潜熱蓄熱材料の熱分析による評価

(電子技術総合研究所)　○高橋義夫・坂本龍二・阿部宜之
神本正行・金成克彦・小沢丈夫

1　太陽熱あるいは工場や発電所の廃熱の有効利用を効率的に行うためには，システムに適合した蓄熱装置が欠かせない．各種蓄熱方式の中で潜熱蓄熱は一定温度の熱を高密度で蓄放熱できる特徴があるが，種々の温度レベルに適合した潜熱蓄熱材料の開発が重要である。高密度ポリエチレン，ペンタエリトリトールなど一部の有機物を除き，無機塩単体あるいは共融混合物が主要な候補材料となる．本報告では温度レベル250°C前後(原子力発電用軽水炉の熱利用が例としてあげられる)の蓄熱材料として，材料コストや各単成分のエントロピー変化の可成性を仮定し計算した融解潜熱の大きさから $NaNO_3$-NaOH，$NaNO_2$-NaOH 系共融混合物を選択し，示差走査熱量計(DSC)により融解潜熱や過冷却などの熱的挙動を実験的に評価した。

2　DSC装置はPerkin-Elmer II型で，昇温速度5K/min，N_2雰囲気下測定した。水酸化物系共融混合物は融解時のクリープ現象(容器面へのはい上り)が大きく腐食性も強いので通常用いられるアルミニウムや白金容器のかわりに試作したテフロン容器を使用した。試料の共融混合物あるいは化合物は，試薬特級の $NaNO_3$，$NaNO_2$，NaOH をそのままテフロン容器中で混合し，N_2雰囲気下 300°C で加熱融解し調製した。

3　本研究で使用した共融混合物及び化合物(*)と比較のため既報告の水酸化物共融混合物の組成，融点，融解潜熱の計算値(ΔH_{cal})及び実測値(ΔH_{obs})を表に示した。Fig.1にはDSC曲線の一例を示した。いずれの組成のものも脱水乾燥後はきれいな融解曲線を示し，共融混合物や化合物を生成している。表中 T_m-T_c は過冷却の温度を示し，$NaNO_3$-NaOH (18.5-81.5 mol%)，$NaNO_2$-NaOH (80-20 mol%) を除きいずれも大きな過冷却を示す。融解潜熱は計算値の最大値と同等あるいはそれ以上の値をもつことがわかり，潜熱蓄熱材料としてきわめて有望であることが判明した。

Composition mol%	Tm(ref) °C	Tm(obs) °C	Tc(obs) °C	Tm-Tc K	ΔH(cal) Jg-1	ΔHm(obs) Jg-1
NaNO3 - NaOH						
18.5 - 81.5	258	259	257	2	225~278	279
41 - 59	266	270	232	38	216~257	271
72 - 28	246	248	202	46	197~226	222
50 * 50	271.5	271.5	230	41.5	214~251	251
33.3 * 66.6	272	271.5	211.5	60	222~267	284
NaNO2 - NaOH						
27 - 73	239	239	224	15	220~261	285
50 * 50	266	266.5	222	44.5	226~251	294
80 - 20	232	234.5	231.5	3	205~214	237
NaOH - KOH						
50 - 50	170	170	168	2	230	195
LiOH - NaOH						
30 - 70	210	216	210	6	339	330

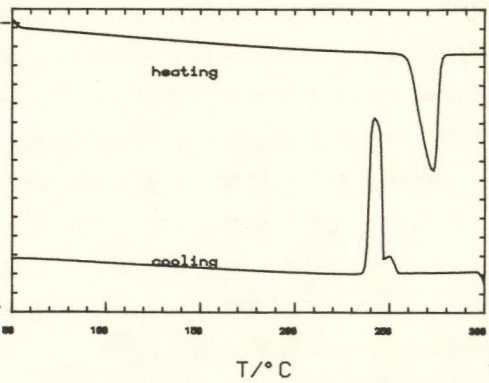


Fig.1 DSC curves of NaNO3-NaOH (18.5-81.5 mol%)

Y.Takahashi　R.Sakamoto　Y.Abe　M.Kamimoto　K.Kanari　T.Ozawa

F122

溶融硝酸タリウムのX線回折法による構造解析

千葉大学工学部合成化学科

○室伏光寿　五十嵐一男　持永純一

[I] 目的　溶融硝酸タリウム中の硝酸イオンの構造は、パルス中性子線回折法[1]により詳細に研究されている。本研究では、さらに硝酸イオンとタリウムイオンとの相関をも含めた構造を検討するために、X線回折法によって硝酸タリウムの構造解析を行った。

[II] 方法　試料は、市販の特級試薬を減圧下、180℃で6時間脱水したものを使用した。強度の測定は、MoKα(λ=0.711Å)線を用い、試料水平型X線回折装置により、$3° \leqq \theta \leqq 53°$の範囲でFixed Counts 法によって測定した。実測強度に、偏光因子、吸収因子、コンプトン散乱の補正を通常の方法で行い、これより次式で定義される動径分布関数D(r)及び相関関数g(r)を求めた。

$$g_0=\left(\sum_m K_m\right)^2\cdot\rho_0 \qquad i(Q)=\left[I_{eu}^{coh}(Q)/\sum_m f_m^2(Q)-1\right]$$

$$g(r)=1+\sum_m(K_m)^2/(2\pi^2 g_0 r)\int_0^{Q_{max}} Q\cdot i(Q)\sin(r\cdot Q)\,dQ \qquad D(r)=4\pi r^2 g_0 g(r)$$

ここでK_m・f_mはそれぞれ、m原子の有効電子数、原子散乱因子、ρ_0は数密度を示す。

[III] 結果　得られた動径分布関数D(r)と相関関数g(r)をFig.1に示す。g(r)における1.25Åの第1ピークr_1は、NO_3^-イオン中のN－O間の相関によるものであり、2.15Åのピークr_2は、O－O間の相関によるものであると思われる。第1ピークの解析から、Nのまわりの0の配位数が3個となり、また最近接N－O及びO－O原子間距離の比(r_2/r_1)が約1.72になることから、正三角形に近いNO_3^-イオンが存在することが明らかになった。また、g(r)における3.10Åのピークr_3は、Tl^+－NO_3^-間の相関によるものであり、4.60Åの強いピークr_4と7.20Åのピークr_5は、それぞれTl^+－Tl^+の最近接及び第2近接間の相関によるものであると考えられる。Table 1に、他の溶融金属硝酸塩の解析結果[2]との比較を示す。Table 1に見られるように、$TlNO_3$の(r_4/r_5)の値及びN_Rの値が、$NaNO_3$やKNO_3などとほぼ等しい値を示すことから、$TlNO_3$融体は、これらと類似した構造をもっていると考えられる。

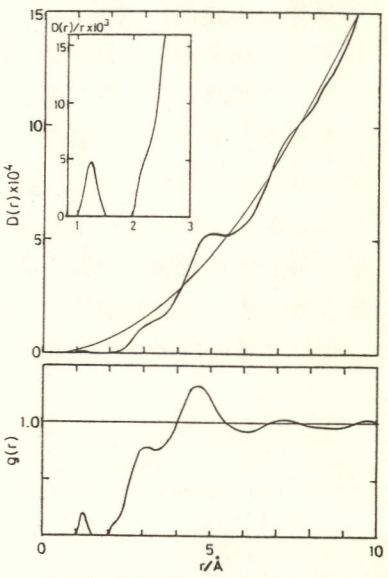


Fig.1 g(r), D(r) and D(r)/r curves

Table.1

Salt	r^+/A	r_1/A	r_2/A	r_3/A	r_4/A	r_5/A	r_2/r_1	r_5/r_4	N_{NO}	N_R
$LiNO_3$	0.60	1.25	2.15	2.70	3.90	4.90	1.72	1.26	3.0	5.7
$NaNO_3$	0.95	1.25	2.15	2.65	4.00	6.30	1.72	1.58	3.0	2.9
KNO_3	1.33	1.25	2.15	3.00	4.35	6.80	1.72	1.56	3.0	3.3
$RbNO_3$	1.48	1.25	2.15	3.05	4.45	7.05	1.72	1.58	3.0	3.3
$CsNO_3$	1.69	1.25	2.15	3.25	4.75	7.55	1.72	1.59	3.0	3.0
$AgNO_3$	1.26	1.25	2.15	3.15	4.30	5.90	1.72	1.37	3.0	5.9
$TlNO_3$	1.50	1.25	2.15	3.10	4.60	7.20	1.72	1.57	3.0	3.4

r+:cation radius, N_{NO}:number of the nearest N-O pairs

N_R:number of cations around a nitrate ion.

M. murofushi, K. igarashi, J. mochinaga

1) K. Suzuki and Y. Fukushima, Z.Naturforsch., 32a, 1438 (1977)

2) H. Ohno and K. Furukawa, J.Chem.Soc. Faraday Trans.1, 74, 297 (1978)

F123

溶融チオシアン酸塩の電気伝導度

千葉大学工学部合成化学科

○ 阿部秀人　五十嵐一男　持永純一

1、目的　溶融アルカリ金属チオシアン酸塩について、既にモル体積、表面張力、屈折率、X線構造解析などの研究を行ってきたが、さらにこれらの融体の性質を検討するために、電気伝導度の測定を行ったので報告する。

2、方法　試料は、市販の特級試薬を減圧下、融点より50℃低い温度で7～8時間脱水したものを使用した。又、二成分系に於ては、あらかじめアルゴン中で、これらの所定量を溶融混合したものを実験に用いた。使用した測定系は、ブリッヂ及び、白金電極をそなえた透明石英製U字管セルからなっている。各温度に於て、500～10000 Hzの間で周波数を変えて抵抗値を求め、これを周波数に対して無限大外挿した値から比電導度を求めた。尚、セル定数の決定には、既にJanz等[1]によって測定されている溶融硝酸カリウムの比電導度の値を用いた。チオシアン系の測定に先立ち、$NaNO_3$の測定を行った結果は、文献値[2]と1.5%以内での一致がみられた。

3、結果　NaSCN, KSCN, RbSCN及びCsSCNの比電導度を図1に示す。この図から明らかに、温度の上昇に伴い、比電導度は曲線的に増加している。比電導度の大きさは、等温に於て、NaSCN > KSCN > RbSCN > CsSCNの順になる事が判った。この傾向は、既に測定されているアルカリ金属ハロゲン化物系[3]におけると同様なものである。図2には、KSCN－NaSCN二元系の500, 530, 560 Kでの比電導度の組成依存性を示す。図から明らかな様に、NaSCNが40～50%付近で極小値が観察された。さらに、単独浴及び、混合浴の比電導度の値と、既に測定されたモル体積の値から当量伝導度、電気伝導の活性化エネルギーを求め、考察を加えた。

Fig. 1

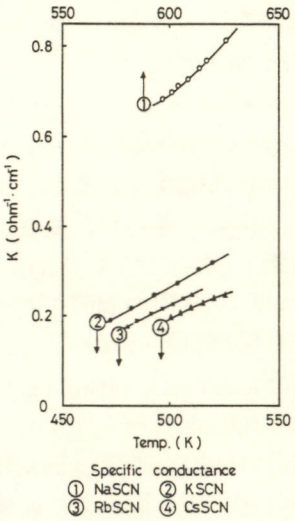
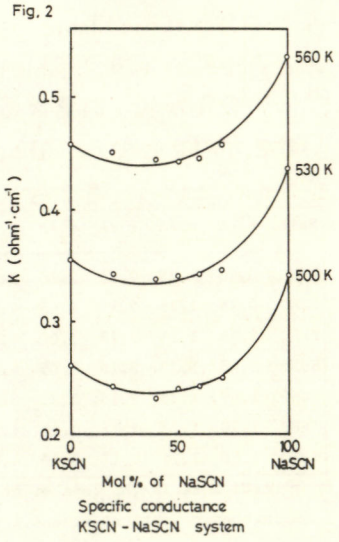


Fig. 2



1) G.J.Janz, Proc.3rd Int.Symp.on Molten Salts (The Electrochemical Society, Prinston, 1981) proceedings Vol.81-9, p.52.

2) I.G.Murgulescu and S.Zuca, Z.Physik.Chem. 222, 300(1963).

3) G.J.Janz et al., Molten Salts: Vol.1, NSRDS-NBS 15 p.48-77(1968).

H. abe, K. igarashi, J. mochinaga

F124

溶融フッ化物中における水素電極反応

京都大学工学部

伊藤靖彦，石川孝康，竹中俊英，大石純

1．目的

核融合炉のブランケットや溶融塩増殖炉の燃料系に用いる機能材料として溶融フッ化物が有望視されているが，この場合Li(n,α)T反応によって生成するトリチウムの回収法が問題となる。また，溶融塩の精製法や材料との共存性確保を考える上でも溶融塩中における水素の挙動を探る事は極めて重要であろう。そこで本研究では，溶融フッ化物としてLiF-KF-NaF共融混合物（以後Flinakと略称）を選び，この中における水素の電気化学的な挙動をポテンシャルスウィープ法[1]によって検討した。

2．方法

Flinak 250gを200℃で2日間真空乾燥し，これを高純度アルミナるつぼに入れ，アルゴンガス雰囲気中で500℃に保ちながら溶解した。電極としては，耐食性なども考慮して，作用極に1mmφx20mmの金線（標準），対極には10mmφx20mmの炭素棒を用い，更に擬似参照極として0.5mmφx5mmの白金線を用いた。この系に水や水酸化カリウムなどを添加して状態を変化させ，ポテンシャルスウィープ法によってi-E曲線を得た。ここで，水の添加はアルゴンガス中に一定分圧の水蒸気を混合して溶融塩中に吹き込む方式によった。

3．結果及び考察

Flinak中に水分が存在する場合，次の様な解離平衡により溶存H_2OとH^+,OH^-のイオンの存在が予想される。

$$H_2O(\text{in melt}) \rightleftarrows H^+ + OH^- \rightleftarrows 2H^+ + O^{2-}$$

故に，水素電極反応として次の3つが考えられる。

$$\begin{cases} H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2 & (1) \\ H_2O + e^- = \frac{1}{2}H_2 + OH^- & (2) \\ OH^- + e^- = \frac{1}{2}H_2 + O^{2-} & (3) \end{cases}$$

実際，実験を行うと右図の様なi-E曲線が得られ，OH^-イオン添加時の測定やアルゴンガスによって精製した時の測定，及び熱力学的な考察からピークI～IIIがそれぞれ(1)～(3)の反応に対応していると結論づけた。（図中IVの電流増加はアルカリ金属の析出によるもの。）またピーク電流i_{pII}及びi_{pIII}は，電位走査速度vと，各々$i_p \propto v^{\frac{1}{2}}$なる関係を持っているので，これらの反応は拡散律速である可能性が高い。更に，雰囲気中の水蒸気分圧に対するi_{pII}の依存性を調べた結果，H_2O(in melt)の濃度と水蒸気分圧との間に比例関係は得られなかった。これに対する定量的な考察が今後の課題として残る。

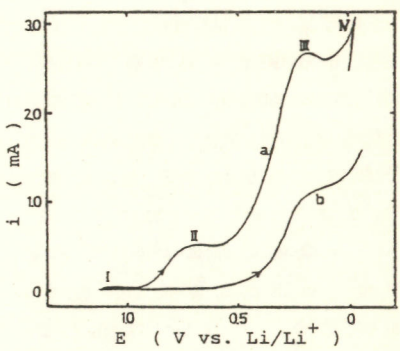


Fig.1 i-E curve (W.E.:Au)
a: P_{H_2O} = 21mmHg
b: blank
scan speed: 0.2V/sec

1) R.S.Nicholson et al. Anal.Chem. 36, 706 (1964)

Y.ito , T.ishikawa , T.takenaka , J.oishi

F201

高温塩化物溶融塩中における塩化アルミニウムの分解電圧

北海道大学工学部　○田中大之，近田昭一，石川達雄

（目的）

塩化アルミニウム含有高温塩化物溶融塩物性に関する研究として、電解浴中での塩化アルミニウムの分解電圧を、高精度で確定することが、積層型二重電極電解槽の性能評価に際して必要となる。本報は、測定法を実験的に検討し分解電圧の浴中塩化アルミニウム濃度依存性、並びに温度依存性を明らかにしようとしたものである。

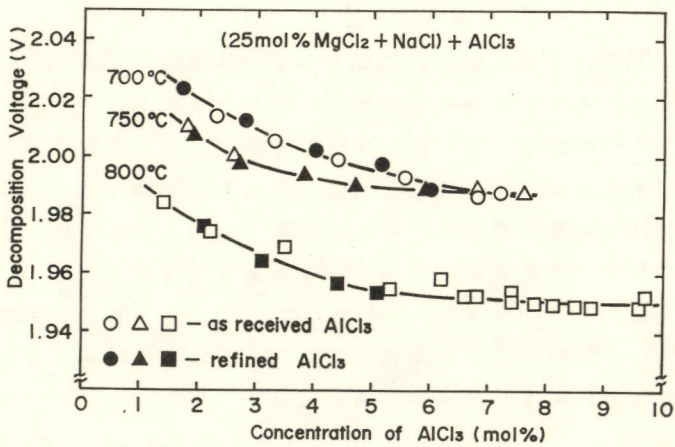
（方法）

電解槽容器は、内径約 98 mm、長さ約 700 mm の透明石英管であって四区画の漏斗積層型二重電極電解槽のうち、測定用電極として最上部の端子電極のアノード面、及びその直下の二重電極のカソード機能面上に数本の溝を施し、塩素電極、アルミニウム電極としての各機能を向上させた。溶媒浴は、25 mol % $MgCl_2$ ～ NaCl であって、所定の予備電解後、浴中に添加した塩化アルミニウム濃度を約 50 A の定電流電解により順次減少させながら種々の濃度において下記の測定を行った。上記の測定用電極間のみで約 30 A の定電流電解を行い、印加電流切断直前から3 分間の開回路電圧の過渡特性を追跡し、これより塩化アルミニウムの分解電圧を確定した。同様の測定を繰り返すことにより、広範囲な濃度域にわたって再現性を確認した。以上の測定を電解温度 700，750，800 ℃ の各温度で行った。

（結果）

塩化アルミニウムの分解電圧と濃度との関係を図に示した。塩化アルミニウム濃度が、3 mol % 以下では、塩化アルミニウムの分解電圧の急激な増大がみられ、電解温度の低下と共に分解電圧は順次高くなる。6 mol % 以上の高濃度域では余り変化せず、800 ℃ において約 1.95 V、750，700 ℃ において約 1.99 V となる。

従来採用していた測定手法では、印加電流切断後の開回路電圧の停滞時間が短いため、分解電圧の正確な決定が困難であった。本報で採り上げた溝付き電極を用いることにより、約 2 ～ 9 mol % の塩化アルミニウム濃度範囲において、開回路電圧は電流切断後3 分間で約 30 mV のゆっくりした変化が認められるようになり、塩化アルミニウムの分解電圧として、高精度の値が得られるようになった。



H. Tanaka , S. Konda , T. Ishikawa

F202

二重電極電解槽によるアルミニウム電解プロセスの開発
第3報 ── 二重電極電解槽壁の構築法に関する実験的検討 ──

北海道大学工学部　　○石川達雄，近田昭一

（目　的）

標記の実験的研究に際し、従来、著者らは、二重電極電解槽の内壁材料として透明石英管を採用し、電解中の内部観察ができるという点に一つの特徴があった。しかし、このアルミニウム新製錬法を工業プロセスまでに発展させるためには、従来の浴不浸透性石英容器から脱却し、工業電解槽でも採用しうる槽壁として、その材質、形状、構造ならびに構築法に関しての実験的検討を行なうことが必要となる。本報は、上述の観点から、将来有り得べき工業電解槽の槽壁構造の一つとして、その構築法とともに実験的検討を行ない、最も望ましい構造を提言しようとしたものである。なお、現行のホール・エルー法電解槽においては、広知のように、熱的自己制御能を有する凝固塩内張槽壁になつているけれども、当面の二重電極電解槽においては、電解浴の充分な流動循環が前提であり、規制された流路の確保と維持とが、電解槽性能向上の点から、必要条件となる。

（方　法）

工業的可能性を確認しようとした過去の試験電解槽の槽壁は、通常採られているように耐浴性レンガと断熱性レンガを目地材で接合した多層構造であって、運転後に解体して観察した結果、槽壁内の浴浸透は避け得ないとしても耐浴性の観点から、目地材を必要としない構造が望ましいとの結論になった。この結論を受けて、特殊形状を有する目地材不要のタイル形式を槽内壁として採用することにした。また、電解槽形状は、その内部に多数個の二重電極が積層されるので縦長になる。従って、高価な耐浴性タイルは相互に組合って、三軸方向に固定される必要がある。さらに同一形状でありながら目地部の電導性を極力抑えかつスケール効果も検討できるよう配慮して、最終的なタイル形状を確定した。材質は再結晶アルミナおよびシリコンナイトライド焼結体である。なお、この種タイル内壁と金属製最外壁との間には、タイルの固定を兼ねて構築の容易さから、サンデーアルミナ粉体あるいは電融アルミナ、焼結アルミナ・ボールなど粒子から成る充てん層を配した。特殊形状タイルの一例は、共通の厚さ(5mm)および長さ(100mm)を有し、厚さの2倍だけ幅の異なる2枚の板(40および30mm)を、中心線に沿つて長さ方向に厚さ分だけずらせて張り合せた形状をなしている。これらは横方向には表裏の関係で、上下方向には同一向きで組合せて、厚さ10 mm、一辺が95 mm (3枚組)、165 mm (5枚組)など種々の内断面積を有する正方形の内壁を形成させうる。なお、コーナより偶数番のタイルは、槽内部への自由度を有するので、背面充てん層に埋め込まれた支持具により外側へ引張り力が加わるようになつている。

（結　果）

上述の手法により、タイル内壁は、約10 cm厚さの粉粒充てん層とともに下部から順に、高さ約80 cmまで構築できることが確められた。ただし、サンデー・アルミナ粉体は、タイル間のわずかな接合部から内部へ容易に流入するため、不適である。また、粉粒充てん層の充てん率ならびに浴浸透時の熱伝導性、電気伝導性さらに取り扱い易さの点で、直径数mmのアルミナ・ボールが充てん粒子として最も望ましいといえる。

T. Ishikawa,　S. Konda

F203

二重電極電解槽によるアルミニウム電解プロセスの開発
第4報──内熱式二重電極電解槽の試作および電解実験──

北海道大学工学部　　○近田昭一、石川達雄

（目　的）

塩化アルミニウム含有塩化物溶融塩からの溶融アルミニウムの電解採取を、省電力型の工業電解プロセスにまで発展させるためには、二重電極電解槽型式を採る必要がある。本報は、既報の粉体充てん槽壁の伝熱特性、および電解槽壁の構築法に関する実験的検討の結果を踏えて、スケールアップ可能な内熱式正方形四方向傾斜型二重電極電解槽を具体的に構築し、電解実験を通じて、定常的運転の成否を評価するとともに、その運転経過を追跡しようとしたものである。

また、二重電極電解槽においては、粉体充てん槽壁の電導関与に起因する槽効率の低下が重要な問題となってくるので、電解進行中に迅速に測定した電流~電圧特性の解析により、浴浸透槽壁の電導関与割合の算定を試みた結果も併せて述べる。

（方　法）

正方形傾斜型二重電極は、グラファイト製丸棒から、木製の治具を用いバンドソーを使用して切り出し、その後、ボール盤に取り付けた回転ヤスリなどで所定寸法に仕上げた4個のブロックを接合して、一個の二重電極とした。本実験では電極厚さ4cm、電極間距離1.5cm、電極区画数は5区画とした。電解槽最内壁は、第3報で述べた、高純度アルミナ製の特殊タイルを組合せて構築し、その内断面は一辺9.5cmの正方形となる。また、正方形傾斜型二重電極の四すみには、外径1.3cmの透明石英製保護管を用いてニクロム線ヒーター4本を配し、計3.2Kwの内熱供給源とした。また、厚さ1cmの高純度アルミナ製の浴不浸透性タイルの外側に、径2mmのHDアルミナボールを充てんして浴浸透性の電解槽壁とし、金属アルミニウム板を最外壁とする電解槽全体は、一辺が30cm、高さ約80cmの角柱状を呈している。なお、使用したアルミナボール粒子の総重量は120Kgにもなり、実に、約30~40Kgの溶媒塩（75 mol % NaCl ~ 25 mol % $MgCl_2$）を必要とした。

上記溶媒塩中へ、ロータリーフイーダーにより$AlCl_3$を供給し、30分毎の電流~電圧特性の測定等の操作を繰り返し行いながら、約4~5時間にわたって電解槽の作動状態を追跡した。なお、実験温度は750°C、定常電解電流は90Aとした。

（結　果）

従来から実施している外熱式二重電極電解槽から、本報の内熱式に移行する際に、多くの困難を経験したが、約4時間の定常電解実験を遂行することに成功した。一方、短期間の操業であったため、溶媒塩浴の槽壁中への浸透状態が未だ定常にならず、電解浴レベルは緩慢な減少を続け、厚さ約10cmの槽壁中への浴浸透距離が増大した結果、実験後半には、熱ロスが大きくなり、3.2Kwの内熱ヒーターでは、750°Cに保持するのが困難になった。

電解槽の設計定数から槽壁が電導に関与しないとして求めた槽効率ηの値は、0.87($AlCl_3$ 2.0 mol %)であるが、作動中に測定した電流~電圧特性の解析により求めたηの値は、0.73~0.69の値となった。そこで、浴が浸透した槽壁中、どの程度の距離まで電導に関与しているかを算定してみると、当面の電解槽においては、1.3~1.7cmという値が得られた。

S. Konda , T. Ishikawa

F204

溶融炭酸塩中でのNi電極の電気化学的挙動

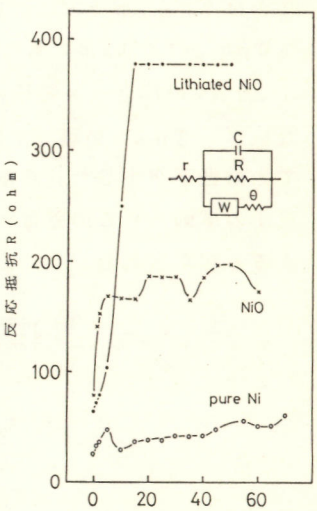
鈴鹿高専　小倉弘幸　伊藤八十四
東芝総研　村田謙二　城上　保

目　的：溶融炭酸塩型燃料電池はリン酸型に較べエネルギー変換効率が高く、水素のみならず一酸化炭素も燃料として使用できるとの特長を有している。この燃料電池のカソード電極には、現在ニッケル多孔質焼結体が用いられている。電池動作時には、カソード表面で電気化学的に酸素還元反応が進行するが、その電位領域では、熱力学的にはNiは安定に存在しえず、NiOとして存在する。しかも、Li_2CO_3系溶融塩中ではNiOにLiがドープした、高電導性のいわゆるLithiated NiO皮膜が生成し、ここで酸素還元反応が進行するとされている。したがって、酸素還元反応を円滑に進行せしめるには、安定な皮膜を生成させることが必要である。ここでは、その一方法としてLithiated NiO皮膜を水溶液中で別途電気化学的に生成させたものを電極に用い、溶融炭酸塩中で酸素還元反応が起っている際の、電極－溶液界面について検討し、Lithiated NiO皮膜の安定性を考察した。

実験方法：作用電極には1mmφのNi線をアルミナ細管に挿入し、アルミナシーラントで線断面以外を被覆絶縁したもの（反応面積0.0078cm^2）を用いた。この電極を1.0M－KOH＋1.0M－LiOH水溶液中、アノード電位領域で繰返し電位走査させ、熱処理してLithiated NiO皮膜を生成させた。比較のため、1.0M－KOH中で定電位電解し、熱処理して表面にNiOを生成させた。このように調製した電極を溶融炭酸塩（Li_2CO_3：K_2CO_3＝62：38 mol%）中に浸漬し、定電位下で、経時的に電極界面のアドミタンス軌跡を測定した。温度は650±2℃とし、CO_2：O_2＝0.67：0.33 atmの混合ガスを液中にバブルさせた。対極にはAu－Pd合金、参照電極には1mmφAu線をそのまま浸漬したものを用いた。電解セルには100mlのアルミナ容器を用いた。

実験結果および考察：得られたアドミタンス軌跡を解析したところ、電極界面は図中に示す等価モデルにより表現された。rは液抵抗、θは酸素還元反応の電荷移動抵抗、Cは電気二重層容量、WはWarburg impedance、またRはニッケル酸化物の還元反応抵抗と解釈された。

図は上述のLithiated NiO、NiOとpure Ni電極についてのR－tプロットを示す。明らかにLithiated NiOは最もRが大きく、しかも他に比べ変動しない。このことはこの電極表面でのニッケル酸化物の還元反応は進行しにくく、その表面が安定していることを示す。このことから、実際の電池系でも予め水溶液中で電気化学的にLithiated NiO皮膜を付与させたカソードを用いることにより電池性能を長時間安定して維持できるものと期待できる。



反応抵抗－時間曲線と
電極界面等価モデル

H. Ogura, Y. Ito, K. Murata and T. Shirogami

F205

リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックス(1)

三菱電機(株)中央研究所　光田憲朗，○三好英明，村橋俊明，平田郁之
神戸製作所　松本正昭

1．目　的　リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックスは，イオン導電性の賦与および反応ガスのクロスオーバーの防止等重要な機能を持っている。セル特性の向上，長寿命化を図るためにはこのマトリックス層におけるオーム損の低減とリン酸保持機能の向上が必要である。我々は今回，SiC系マトリックスについて，SiC粒径およびマトリックス厚さの最適化のための検討を行なったのでその結果を報告する。

2．方　法　セル特性およびオーム損は，有効電極面積100㎠の単セルを用いて測定した。バブル圧力は，カーボンペーパ上にマトリックス材料を塗布したものを用いて測定した。

3．結　果　(1) SiC粒径の影響（図1，表1）

SiCの粒径が小さいほどバブル圧力が高くクロスオーバーが起こりにくい。オーム損は，粒径依存性がなくほぼ一定である。セル特性に対する影響は，粒径の小さなマトリックスほどトラブルに対する抵抗が強いものと思われる。

(2) マトリックス厚さの影響（図2，図3）

オーム損は100μmから300μmまでは直線的に変化する。（傾き10mV／100μm）バブル圧力は100μm以下になると急激に低下する。50μmと100μmのものの寿命特性を比較すると100μmの場合セル電圧の低下はほとんど見られないが，50μmの場合10mV／1000hrの割合で出力低下が生じた。逆電流を流したときのセル電圧の挙動からこの差はクロスオーバーの有無によると考えられる。

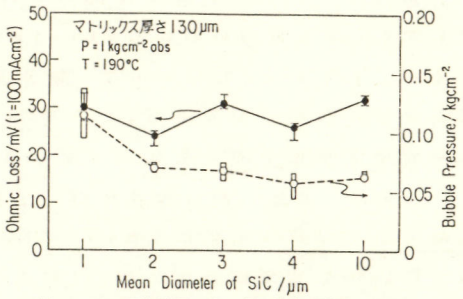


図1　SiCの平均粒径とオーム損，バブル圧力との関係

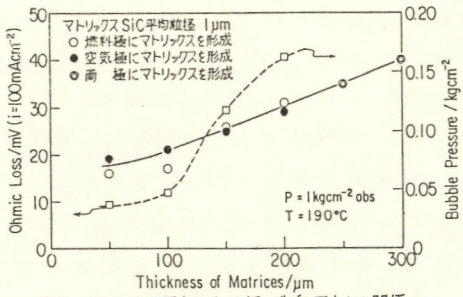


図2　マトリックス厚さとオーム損，バブル圧力との関係

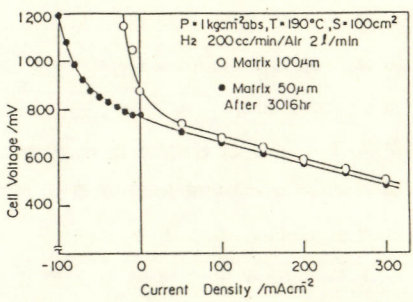


図3　マトリックス厚さとセル特性との関係

表1　トラブル前後のセル特性の変化

P＝1kgcm⁻²abs, T＝190℃, i＝200mAcm⁻²

SiC粒径 μm	トラブル前の出力 mV	トラブル後の出力 mV	出力電圧の低下 mV
1	581	574	7
2	583	510	73
3	593	554	39
5	589	505	84
10	581	474	107

K. Mitsuda, H. Miyoshi, T. Murahashi, I. Hirata, M. Matsumoto

F206

リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックス(2)

三菱電機(株)中央研究所　○光田憲朗，三好英明，村橋俊明，平田郁之

1目的　リン酸型燃料電池のマトリックス材料として一般にSiCが広く用いられているが我々は今回(a) SiCを基準として，(b) Ta_2O_5，(c) Si_3N_4，(d)リン酸ジルコニウム，(e) B_4C，(f) ZrO_2，(g) TiO_2，(h) WO_3，(i)ダイヤモンド，について，(イ)耐リン酸性，(ロ)湿潤性，(ハ)ガスシール性，(ニ)負荷特性，(ホ)長期安定性，の5つの評価項目を設定してマトリックスとしての機能性の総合評価を行なった。（ダイヤモンドについては耐食性，絶縁性の最も良い基準材料として用いた。）その結果それぞれの項目においてSiCよりも優れた材料があることがわかった。（表1）

表1　マトリックス材料の総合評価

	(イ)耐リン酸性	(ロ)湿潤性	(ハ)ガスシール性	(ニ)電池特性	(ホ)長期安定性	総合評価
a SiC (1μm)	5	5	5	5	5	25
b Ta_2O_5	4	7	6	7	5	29
c Si_3N_4	4	5	1	5	5	20
d リン酸ジルコニウム	1	4	7	6	4	22
e B_4C	6	3	4	4	1	18
f ZrO_2	2	3	6	2	1	14
g TiO_2	2	6	6	1	1	16
h WO_3	4	1	3	1	1	10
i ダイヤモンド	7	−	2	6	5	20+α

（SiCを5とし，最高点を7として評価）

2方法　(イ)は材料を190℃のリン酸中に5000時間浸漬し浸漬前後の重量変化と粒度分布の変化により判定した。(ロ)はマトリックスの一端をリン酸に浸し，吸上げ高さによって評価した。(ハ)～(ホ)についてはマトリックスの厚さを130μmとした有効電極面積100㎠の単電池を段階的に温度を変化させながら運転し，出力電圧，オーム損，開放電圧などにより判定した。

3結果　(イ)については(d)がゲル化し，(f)(g)に重量増加と粒径の増大が見られた。(ハ)については(c)と(i)について著しいクロスオーバーが見られた。(ニ)についてはiR freeの出力電圧において(a)(b)，(c)，(d)，(e)，(i)がほぼ同程度の値を示し，材料の電子伝導性とオーム損との間に表2のような関係が見られた。これはマトリックスを介してのリーク電流に帰因しているのではないかと思われる。また(f)と(g)については安定した特性が得られず，著しいiRの増加と特性の低下が見られた。図1～図3に負荷特性の実例を示した。

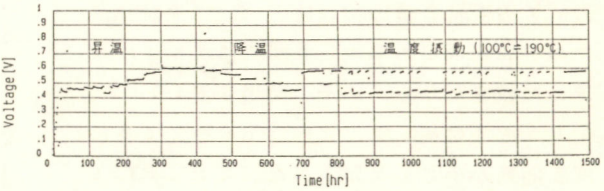


図1　長期安定性試験 (SiC, 1μm) i=200mAcm⁻²

表2　材料の電子伝導性とオーム損との関係

材料の電子伝導性	(i)<(b)<(c)<(d)<(a)<(e)					
オーム損/mV (i=100mAcm⁻², 150℃)	16	18	20	26	26	28

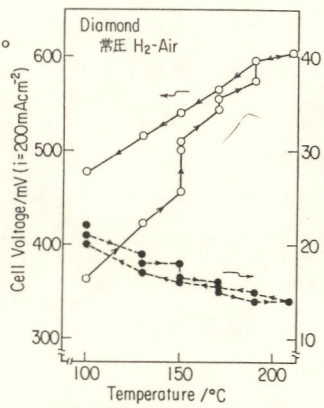


図2　出力電圧とオーム損の温度依存性（ダイヤモンド）

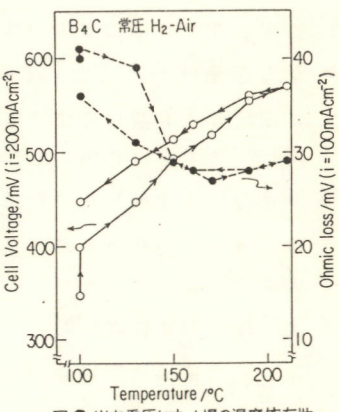


図3　出力電圧とオーム損の温度依存性（B_4C）

K. Mitsuda, H. Miyoshi, T. Murahashi, I. Hirata

F207

リン酸型燃料電池用電極触媒のシンタリング特性（I）

三菱電機(株) 中央研究所 °荒金淳，古林依寿美，三好英明
村橋俊明，平田郁之

〔目的〕 リン酸型燃料電池に使用されている白金系触媒は、電池の動作中その金属粒子の粒径成長によって活性表面積が減少し、その結果、電池の出力の低下につながると考えられる。そこで本研究は、表面積減少（シンタリング）の現象を明確にし、耐シンタリング性に優れた触媒の探索とシンタリング機構の解明を行うことを目的とした一連の研究の第一報である。

〔方法〕 シンタリング現象をとらえるために、電池の動作条件を模擬した条件下に電極化した触媒をおき、その表面積の経時変化を調べた。電極は、金メッシュ基材のもの（flooded タイプ）を標準とし、実機使用の電極も使用した。二者とも、ＰＴＦＥを触媒の結着剤として使用した。 表面積は、電位走査法（ＴＰＳ：Triangular Potential Sweep Method），X線回析法（ＸＲＤ），電子顕微鏡写真（ＴＥＭ）によって測定した。電位走査法では、1N H_2SO_4 中でのサイクリックボルタモグラムの水素脱離ピークの電気量と、一酸化炭素を金属表面に吸着させた場合での電気量との差から表面積を求めた。シンタリングの条件は、190℃，105％H_3PO_4，0.7Ｖ（ＲＨＥ）を標準とした。また、H_3PO_4 は、加湿窒素雰囲気下に置くことによって濃度調節を行なった。

〔結果〕 まず、今回の実験で重要な位置を占める表面積の値の信頼性について検討するため、表面積の初期値を各種測定法によって求め比較を行なった。その結果を表1に示す。ＴＰＳ法では他二者と比べ、１０～２０％程度表面積が小さく測定された。これはPTFEによって金属粒子が覆われ反応に寄与しない部分が存在することが主因だと思われる。しかし、ＴＰＳ法はＸＲＤ法などでは測定不可能な超微粒子（２０Å以下）の表面積を簡便に測定する有益な方法であることがわかった。次に、ＴＰＳ法を用いて各種触媒のシンタリング特性を比較したのが図１である。カーボンブラック担持の触媒はシンタリング速度が大きく、逆にグラファイト化カーボンブラック担持の触媒は比較的シンタリングは遅いこと、表面積は初期に急減し、その後一定値を保つこと、が明らかとなった。

表1 表面積の測定法による差異

触媒	表面積 /$m^2 \cdot gr^{-1}$		
	TPS	XRD	TEM
A	100	108	122
B	75	82	100
C	78	93	108

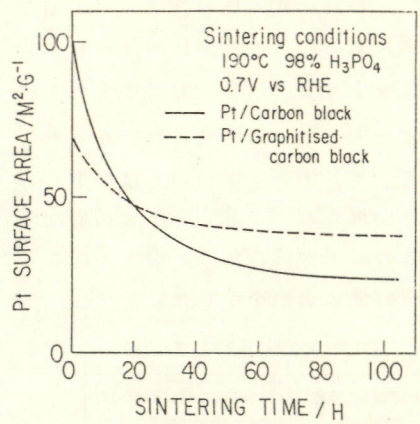


図1 各種触媒のシンタリング特性

J. Arakane , I . Furubayashi , H . Miyoshi , T . Murahashi , I . Hirata

F208　ガス拡散電極(塗布プレス法，H_2SO_4，O_2，Pt-CB)の高電流密度化

山梨大学工学部　本尾　哲，○藤原一生，古屋長一

(目的) 前回，作製工程を簡略化した塗布プレス法を用いて電極を作製し，苛性カリおよび硫酸を電解液としたときの電極特性について報告した。

今回は，従来特性の低かった硫酸を電解液とする酸素極について，同様な作製方法を用い，特性の向上を図ることを目的とした。

(方法) 図1に電極作製方法を示した。デンカブラックとPTFEからなる粉末をホットプレスし，直径60mm，厚さ0.3mm の膜（ガス供給層）とした。反応層はガス供給層原料粉末・Vulcan XC-72R ・PTFEディスパージョンを原料とし，塗布プレス法で電極を作製した。 従来ホットプレス前に行っていた白金担持をプレス後に変え，アルコールを添加した塩化白金酸水溶液を塗布し，熱分解・還元の工程を経て電極とした。電極特性は，60℃・20wt%硫酸を電解液とし半電池試験法により1atmでの酸素極の分極特性を測定した。

更に，反応層の電解液保有量の最適化の為に反応層内のVulcan XC-72R とPTFEの混合率についても検討した。

(結果) 反応層内のPTFE量と電流密度の関係を図2に示した。高い特性はPTFE量が25%付近で得られた。この結果は従来法（点線）と同様である。従来に比べ 700mV分極下で0.5A／cm²ほど電流密度が増大した。

使用状態での白金表面積は，同一担持量 0.56mg Pt／cm²に対して，本法による電極はプレス前担持法によるものに比べ2～3倍に増加し 120～60m² (g Pt) $^{-1}$である。その増加が電流特性の向上に貢献している。塩化白金酸溶液に，イソプロピルアルコール，ブタノールを添加した場合を比較すると，ブタノールの方が20m² (g Pt) $^{-1}$ほど大きかったが，電極特性に影響を及ぼすには致らなかった。充填量に対する電流飽和域に入るためであろう。

反応層内の電解液保有量はPTFE量が多いほど少ない。図3に電解液の保有量と電極特性の関係を示す。電解液の占める細孔の割合が全細孔の25%付近で最も高い特性を示している。

以上，反応層の電解液保有量の最適化と使用状態での白金表面積を増加させた結果，700mVの分極下で最高 1.7 A／cm²の電流密度を得ることができた。

図 1

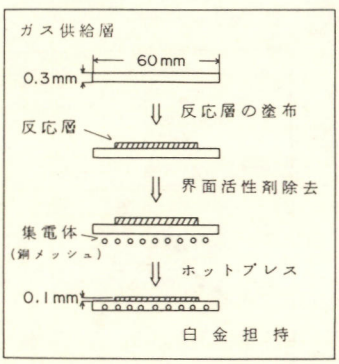


図 2

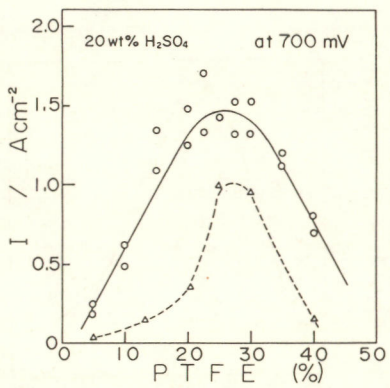
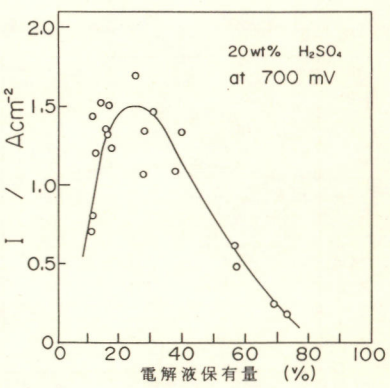


図 3



S.Motoo, I.Fujihara, N.Furuya

F209　ガス拡散電極(粉末プレス法，H_2SO_4，KOH，H_2，O_2，イオン交換法Pt-CB)の高電流密度化

山梨大学工学部　本尾　哲，○佐野昭彦，古屋長一

(目的) 反応層の①PTFE量，②電解液に浸漬した白金触媒表面積，③電解液保有量，と特性の関係について検討し，反応層構造を最適化することにより高電流密度化をはかる。

(方法) ガス供給層にはデンカブラックとPTFEからなる粉末 (GSP) を使用した。反応層における触媒担体として，硝酸により表面酸化処理を施したVulcan XC-72R を使用し，イオン交換法 (Pt (NH_3) $_4$ Cl_2 soln.) により白金担持を行った。白金担持Vulcan XC-72R , GSP およびPTFEを液相分散させ，濾過・粉砕した粉末を用い，プレス法により電極を作成した。白金担持量は 0.56mg Pt／㎠である。

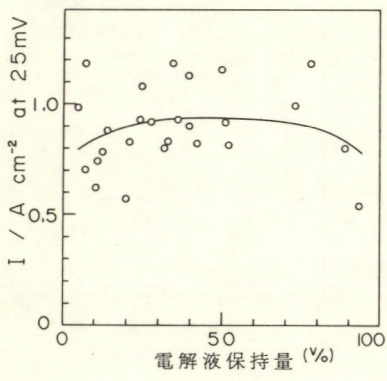
電解液は，20%硫酸水溶液，25%苛性カリ水溶液を用い，半電池試験法により60℃，1atmにおける水素極および酸素極の分極特性 (vs. RHE) を測定した。

(結果) イオン交換法により調製した白金触媒の粒径は，電位走査法ボルタンメトリーから球近似で約20Åであった。　電極作成時のプレス条件は，前報の最適条件，380 ℃，200 Kg／㎠と一定とし，①・②・③と特性の関係について調べた。　RLP 作成時の添加PTFE量で①を評価した結果，①と特性には一義的な関係はなかった。　②は，半電池試験後の電位走査法ボルタンメトリーにより評価した。①と同様，特性の②への明確な依存性はなかった。　③は，半電池試験前と後の重量変化から，反応層の空孔に占める電解液の割合 (v／o) により評価した。この結果を図 1～3 に示す。　H_2SO_4 ・H_2極 (図1) は，広い範囲で約1A／㎠ (at 25mV RHE) を与えた。　H_2SO_4 ・O_2極 (図2) は，③により特性は一義的に決定し，約40 v／o で極大値 1.18A／㎠ (at 700mVRHE) を与えた。　KOH ・H_2極，O_2極の結果を図3 に示す。H_2極，O_2極共にH_2SO_4 ・O_2極と同様な結果を与え，約40 (V／o) で極大値，1.01A／㎠ (at 100mVRHE) ・ 2.10A／㎠ (at 800mVRHE) を得た。以上の結果から，特性は③により決定し，H_2SO_4，KOH 共に，反応層の空孔に占める電解液の割合が，約40 (V／o) の時最適反応層構造となることがわかった。　今回得られた特性と従来値との比較を表-1 に示す。H_2SO_4 ・O_2極では，本法での構造最適化により著しく特性が改善され，約3 倍の高電流密度化が可能となった。

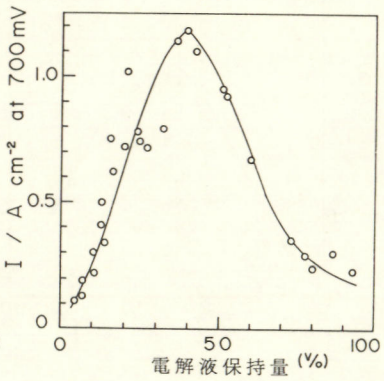
表－1

		本法 A cm^{-2}	従来法 A cm^{-2}
H_2SO_4	H_2	1.18	3.0
	O_2	1.18	0.4
KOH	H_2	1.01	2.0
	O_2	2.10 (800mV)	1.6 (850mV)

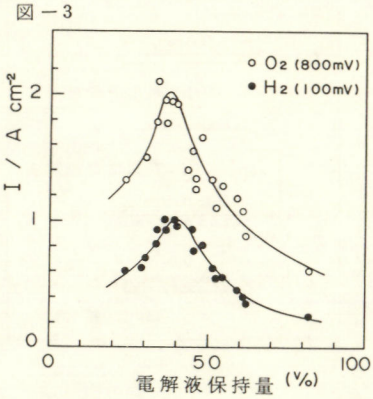
図－1



図－2



図－3



S.Motoo, A.Sano, N.Furuya

F210

甲斐II型ガス拡散電極(高出力密度移動用)の大型化

山梨大学工学部

○本尾　哲，山田周平，柴原彰広，古屋長一

(目的) 高出力密度燃料電池（移動用動力電源用）の実用化のため必要となる電極は，分散型発電所用燃料電池に用いる電極に比べ，分極が小さく且つより高電流密度までの使用に耐えることが必要である。そのような条件で使用する場合に生ずる熱の除去が容易な構造にする必要がある。そのため図1の電極構造を考案した（甲斐II型）。また，軽量化のための要請も考慮にいれることも必要となる。本研究では，電流特性を支配する反応層構造の最適化に主眼を置き，小型電極により最適条件を求め，次いで，大型電極の試験を行った。〔1〕

(方法) 反応層内に反応ガス供給網を作り，同層内にあるカーボンブラックに担持された全白金クラスターに，反応ガスを供給することによって高電流を得ることを目的として本研究を行った。そのような構造の反応層を実現する方法として，ガス供給網，電解液網のそれぞれを形成すべき粉末を混合し，sinterして網目構造を形成させる方法を考案した。それらの粉末はカーボンブラックと弗素ポリマーより成り，前者の粉末は弗素ポリマーの含有量が高く，後者のそれは低い。白金触媒クラスターは，両網目構造の界面近傍に形成される気液界面の液側にあるカーボンブラックに担持させることとした。実施計画を三段階に分け，最適構造を実現するための製造条件に関して検討を行った。

(結果)　1．電極シートの製造方法の検討し次の半電池試験結果を得た。 (1). プレス法による電極シート（40mmφ）　　酸素極：0.7V，1.2 A ／㎠（硫酸），0.85V，2.20 A／㎠（苛性カリ）　水素極：0.025V，3.2A／㎠（硫酸），0.025V，1.20 A／㎠（苛性カリ）　2．電極シートの構造要素の測定 (1). 電気抵抗の測定　ガス供給層の電気抵抗 0.35-0.45Ω・cm（DB：PTFE＝ 7：3 ）　(2). 空孔率，50～60%（DB：PTFE＝ 7：3 ）　(3). 空孔分布，0.1 μm.～0.06μm. 65 %（DB：PTFE＝ 7：3 ）

3．電極（100mm X 100mm ）の半電池試験結果　酸素極：0.7V，0.60A ／㎠（硫酸），0.85V，1.4 A／㎠（苛性カリ）　水素極：0.025 V，1.40 A／㎠（硫酸），0.05V，1.3 A／㎠（苛性カリ）　図2，3に20%硫酸及び25%苛性カリに於ける100 ㎠電極の特性の一例を示す。

図 1

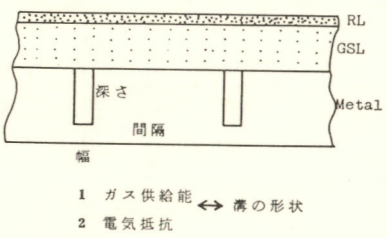


図 2

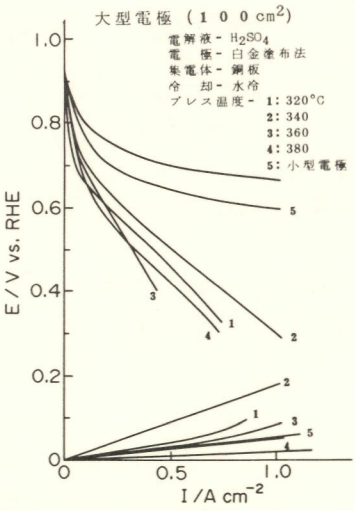
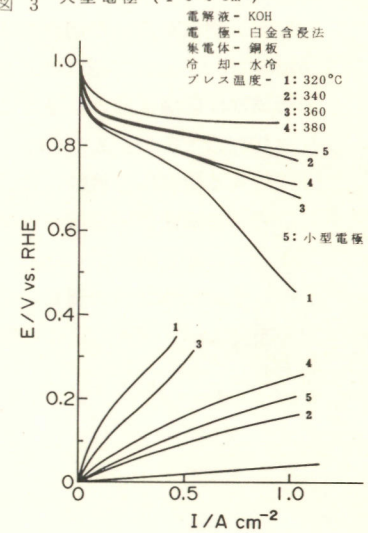


図 3　大型電極（100 cm²）



〔1〕エネルギー特別研究，化学エネルギー研究班研究打ち合せ会.

S.Motoo, S.Yamada, A.Shibahara, N.Furuya

F211

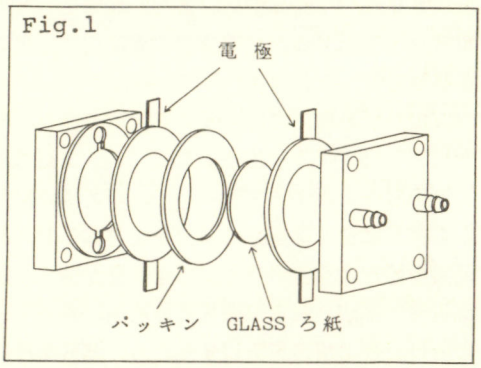
トリフロロメタンスルホン酸電解質燃料電池の試作

山梨大学工学部　　本尾　哲，藤原一生，○古屋長一

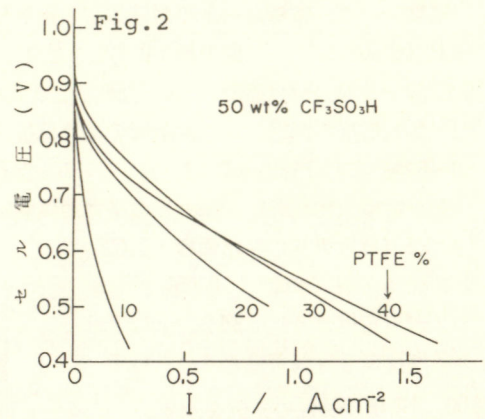
（目的）超強酸であるトリフロロメタンスルホン酸（CF_3SO_3H）を電解液に用いれば硫酸電解液を用いる場合より酸素極特性が良いこと，CF_3SO_3Hを電解質とた，酸水素燃料電池は他の酸性電解液を用いる燃料電池に比べて出力特性が優れていると言われている。そこで本研究ではCF_3SO_3Hを電解質（50%H_2O）を用いてテストセルを組み，電池の特性を測定した。

（方法）電極の作製は塗布プレス法によって行い，反応層中のガス供給網の電解液網を最適化するために反応層仲のPTFE量を変化させた。プレス温度は 380℃，圧力 600Kg／㎠である。Pt量は0.56mg／㎠と一定とした。

Fig.1 に試作電池の形状を示した。作動電極表面積は 12.56㎠である。電解質層は電解液を含浸させたガラス濾紙をはさみ，厚さ 0.5mmとした。セルはアクリル樹脂で作った。1atmの酸素，水素を供給した。出力特性は負荷抵抗を変え，電流と電圧を測定した。。



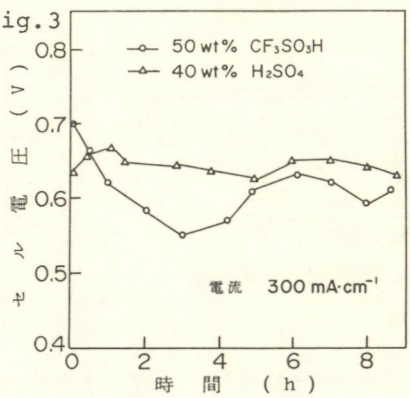
（結果）Fig.2 にそれぞれのPTFE量に対応する電池の初期特性を示した。最適な電解液網とガス供給網とした電極においては，0.8Vで 140mA／㎠，0.7Vで 420mA／㎠，0.6Vで 800mA／㎠，0.5Vでは1300mA／㎠流れることが分かった。この値は同一方法で作った硫酸型電池に比べ同一電流密度で約80mV高電圧が得られ，電圧，電流特性が良かった。



なお，空気を用いた場合には0.8Vで60mA／㎠，0.7Vで 180mA／㎠，0.6Vで 310mA／㎠であった。

最適な反応層構造となるのに必要なPTFE量は硫酸型に比べ10%以上多いことが分かった。これは CF_3SO_3HのPTFEに対する接触角が硫酸に比べて小さいためである。このことは電解液の反応層への保有量から濡れが硫酸より大きいことから確認された。

Fig.3 に試作電池の運転状況（負荷抵抗を変え，電流出力を 300mA／㎠と一定にし電圧を測定，温度60℃）を示した。



S.Motoo, I.Fujihara, N.Furuya

F212　　ガス拡散電極(粉末プレス法，H_3PO_4，Pt-CB)の高出力密度化 ーPTFE粒径の電極特性への影響

山梨大学工学部　本尾　哲，石井広彦，○渡辺政広

(目的) PTFE結着カーボンブラック (CB) 電極において，カーボン材料に関しては粒子性状，触媒分散性，耐蝕性等種々の観点から検討されてきた。しかしPTFEに関しては，他のバインダーとの比較，あるいは混練効果の検討以外あまり検討されていない。電極内のPTFEの分散状態もCBのそれと同様電極特性に影響を及ぼすと考えられる。そこで粒径の小さいPTFEを用い，電極作成条件の最適化を行い，従来用いられてきた粒径の大きいPTFEに対する結果と比較した。

(方法) ポリフロンディスパージョンはダイキン工業社の D-1 (平均粒径0.25μm) と同社提供の#2207 (平均粒径0.09μm) を用いた。PTFEとCB分散液をコロイドミル混合したものを乾燥粉末とした。これを冷間プレス成型 (200Kg／cm) した後，約 5Kg／cmの加圧下で焼成して細孔分布測定用試料 (水銀ポロシメータ使用) ，または電極とした。触媒の担持は，上述の粉末に塩化白金酸のアルコール水溶液を含浸し加熱分解することにより行った。反応層の白金担持密度を0.56mg／cmとした。ガス供給層にCB／PTFE＝ 4 ／6 粉末を用いたが，従来より厚さを厚く (約 0.4mm) ，冷間プレス圧を高く (400Kg／cm) した。 190 ℃リン酸中で反電池試験により定常電極特性を求めた。電解液保有量は電極使用前後の重量差から求めた。

(結果) 図1 に焼成温度と酸素極特性の関係を示した。#2207，D-1 を用いた電極をそれぞれ#2207，D-1 と呼ぶことにすると，#2207の最適焼成温度は 360℃である。細孔分布測定によりと， 350℃以上の温度でPTFEが完全にCB空隙に入り込むことが分かった。同図に以前得た D-1に関する結果を示した。粒径の小さい#2207の方が温度依存性が顕著である。図2 にPTFE比と電解液保有量の関係を示した。#2207，D-1 ともにPTFE量に比例して電解液保有量が減少する。前者の方が保有量が大きいことが分かった。この電極の酸素極特性を図3 に示す。#2207，D-1 のいずれもPTFE70%において極大活性を示す。しかし#2207は D-1に比べ約50%高活性を示すことが分かった。前報で，D-1 に関する細孔分布測定の結果，細孔は一次孔 (< 0.9μm) ，二次孔 (> 0.9μm) に分類され，約80%の白金クラスターは前者内に，また添加されたPTFEは全て後者内に存在することが分かった。#2207に関しても全く同様の結果が得られた。PTFEの粒径から#2207は D-1に比べ約20倍高分散することが期待される。#2207電極内では，二次孔内にPTFEが高分散し，一次孔へのガス溶解口が増大し，活性が増大したと考えられる。

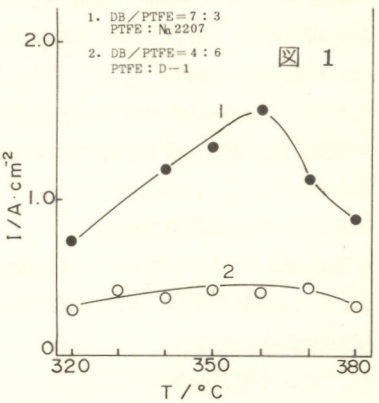


図 1

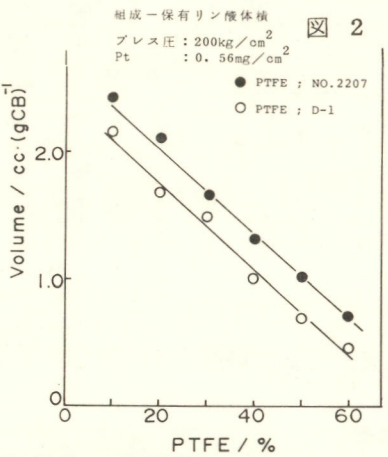


図 2

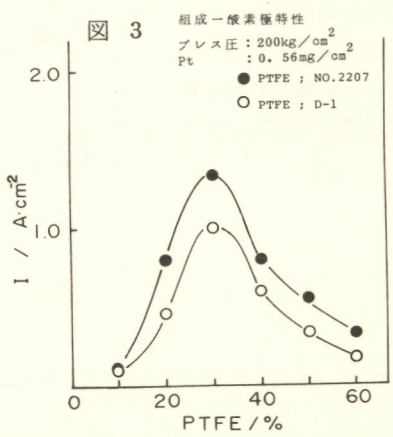


図 3

S.Motoo, H.Ishii, M.Watanabe

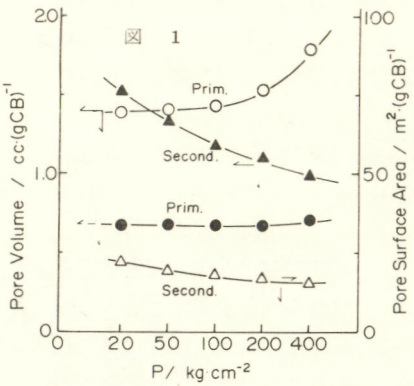
F213　ガス拡散電極(粉末プレス法)内部構造の実験的解析 ーその2

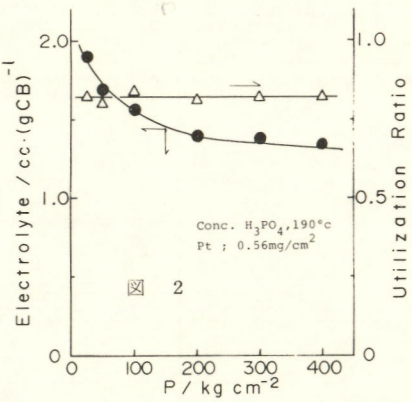
山梨大学工学部　本尾　哲，　蒔田一之，　○渡辺政広

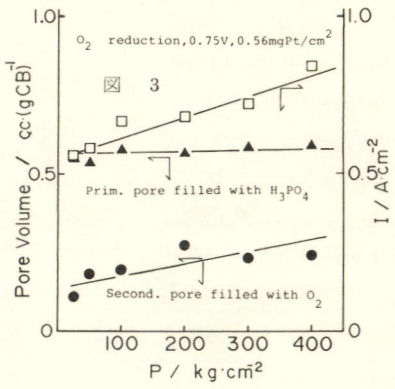
（目的）我々は電極構造の改善による燃料電池用ガス拡散電極の高出力密度化を検討している。（その1）において，カーボンブラック（CB）／PTFE比を変えた時の電極内部構造と電極特性との関係を明らかにした。活性が極大となるCB／PTFE＝ 7／3 の電極に関して，電極作製条件の一つである冷間プレス圧力が，電解液が侵入出来る細孔と，出来ない細孔の容積比に及ぼす影響を明らかにすることにし，その容積比と電流特性との関連を明確にし，電極特性の改善に資する事を目的とした。

（方法）PTFEディスパージョンとデンカブラックの混合液をコロイドミルで処理し，その乾燥粉末を用い，種々の冷間プレス圧で成型，シンターし，細孔分布測定（水銀ポロシメータ使用）及び電極特性の測定に供した。後者には予め上の乾燥粉末に白金を含浸担持した粉末を用いた。比重1.8 の脱水リン酸 190℃中で電極特性を測定し，その後ボルタングラムにより白金利用率を求めた。電極の使用前後の重量から電解液保有量を求めた。電流特性の測定は定常法によった。

（結果）（その1）で，細孔は一次孔（<0.9 μ）と二次孔（>0.9 μ）に分けられ，主として前者内に白金触媒，後者内にPTFEが存在することが分かった。図1にこの一次，二次孔の体積および表面積とプレス圧の関係を示した。プレス圧の増加による体積減少は，二次孔体積に於いて起こり，一次孔体積では殆ど起こらない。他方，一次孔内表面積は増加，二次孔内表面積は減少する。プレスによりCBのstructure が崩れたことによる。図2に電極の電解液保有量および白金利用率とプレス圧の関係を示した。前者はプレス圧の増加に伴い減少するが後者はほとんど一定であることがわかった。以上の結果をもとに一次孔内の電解液体積，二次孔内のガス体積を求め図3に示した。プレス圧の増加により電極反応の場としての一次孔体積に変化がなく，酸素通路としての二次孔体積が増加することがわかる。同図に試極電極の酸素極特性を示した。プレス圧の増加により電流特性が向上する。酸素供給能の増加により電流特性の向上が得られたものである。







S.Motoo, K.Makita, M.Watanabe

F214

メタノール燃料電池の試作

山梨大学工学部　本尾　哲，雨宮　裕，○渡辺政広

（目的）直接型メタノール燃料電池の実用化にとって大きな問題点は，メタノール酸化速度が極めて遅いことである。必要な出力密度を得るためには，多量の白金触媒を必要とする。酸性電解質電池では，生成物として炭酸ガスがメタノール極上に発生する。このガス発生が触媒利用率の低下を招く。そこでこの炭酸ガスが気泡となる前に，触媒クラスター近傍から反応層外に除去できるような新構想 BFE型（Backward Feed and Exhaust）電池を考案した（図1）。燃料極に，酸素一水素燃料電池に用いたと同一構造のガス拡散電極を用いた。電極背面にメタノール水溶液を循環して，ガス状メタノールをガス通路を通して反応層に供給する。そして，生成するガスを反応層中のガス通路を通して，再び電極背面に排出させることを意図した。この電極が期待通り，燃料極の触媒利用率の向上に寄与するか，又実用的電流密度が得られるかを検討した。

（方法）メタノール極のガス供給層にはカーボンブラック（CB）／PTFE＝ 4：6 の高撥水性多孔質膜を用い，反応層には種々のCB／PTFE比の低撥水性多孔質膜を用いた。反応層に単位面積当り 3mgの白金と 1mgのルテニウムを担持した。これらの担持はそれぞれの塩類のアルコール水溶液を，CB／PTFE粉末へ含浸，または反応層面へ塗布した後，加熱分解して行った。合金の真の触媒能を求めるため，薄層合金黒電極を作った。上と同比率の白金，ルテニウムとチタンとの固溶合金をフッ酸で展開して，合金黒をチタン表面に析出せしめた。各電極の特性は電池または半電池試験法により調べた。

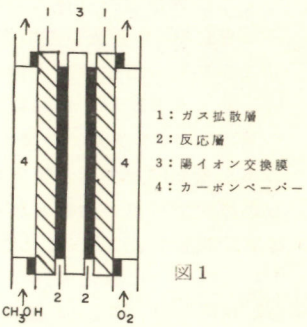


図1

（結果）2mol／1 メタノールを電極背面に循環した場合（本法）と反応層面に循環した場合の特性を図2 の曲線 1，2 に示す。前者では，発生ガスは全て背面に排出された。後者では背面を密閉し，代わりにイオン交換膜を反応層から離し，電極からの自由な発泡を可能にさせた。図から明らかな如く本法により約 1.5倍の特性向上が得られる。 BFE方式が触媒利用率の向上をもたらすことがわかった。薄層合金ではガス泡の影響がない。この特性を上述の電極の表面積当りに換算して同じ図に示した。本法において，なお触媒利用率の改善の余地のあることが示される。図3 にメタノール濃度と電流密度の関係を示した。低電位領域から限界電流密度領域にわたり，電流は濃度に比例する。3mol／1 のメタノールを用いれば 0.4V でも実用化可能な電流密度（40mA／cm²）が得られる。今後，触媒の調整，担持法の改善によりかなりの性能向上が見込まれる。

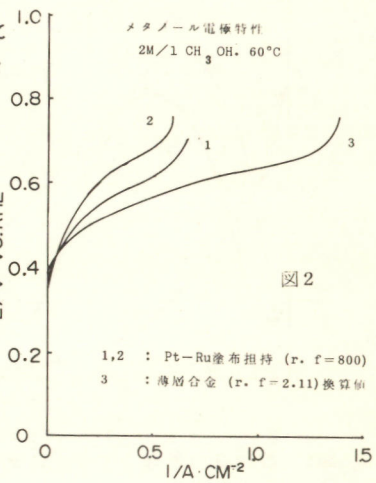


図2

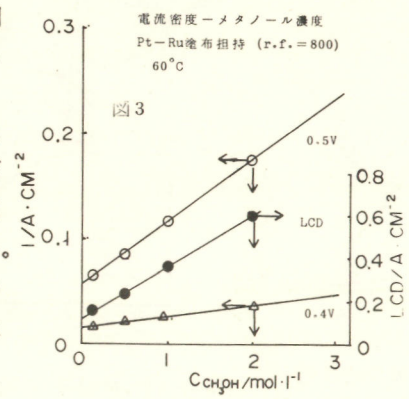


図3

S.Motoo, Y.Amemiya, M.Watanabe

F215

メタノール電極触媒(W,Mo)Cの炭化過程

直接型メタノール燃料電池の研究（7）

日立製作所 中央研究所 ○川村 剛，勝本 正之，岡本 博司，工藤 徹一

1．目的 前報でモリブデンを添加した炭化タングステン(W,Mo)Cがメタノール電解酸化に良好な活性を示すことを報告した[1]。この触媒の活性はMoの添加量、炭化合成条件などによって大幅に変化する。そこで、合成装置出口ガスの分析を通して炭化過程を調べた。

2．実験 タングステンおよびモリブデンの酸化物のアンモニア性水溶液を凍結乾燥して得た原料粉をN_2，O_2，またはH_2中で７００～８００℃に昇温した後、ＣＯ流通下で炭化した。ガスクロマトグラフを用い炭化装置出口ガス中のCO_2濃度を分析した。このCO_2濃度は炭化速度に比例すると考えられる。炭化物の全炭素量は燃焼法により、また炭化物を王水に溶解した残渣を遊離炭素とみなし同じく燃焼法によって定量した。

3．結果 タングステンのみからなる原料粉の炭化時の出口CO_2濃度の時間変化を図１に示す。曲線a～ｃはそれぞれO_2，N_2およびH_2雰囲気で昇温したもので炭化直前は図中に示した組成になっている。酸化物を炭化する場合、炭化速度が次第に上昇した後、極大を経て再び低下する。これは反応に伴って生成する炭化物による自動触媒反応として説明できる。また、曲線ａ～ｃを比較すると、酸化度の低いものほど炭化速度が速くなる。したがって酸化物の炭化は$WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow W \rightarrow WC$のように逐次進行するものと考えられる。$WO_3$の炭化途中段階の物質から金属Wが検出された(X線回折)ことはこの推定を支持している。

つぎにMoを添加した場合の炭化挙動を図２に示す。昇温時のガスはN_2である。WO_xの場合と異なり反応初期の炭化速度が比較的速く、これが一旦低下した後WO_xの場合と同様の軌跡を辿る。Ｍｏのみからなる試料では初期の反応速度は著るしく速い。したがってMoを添加した試料の場合、反応初期にはMoが優先的に炭化され、ついでWとMoの複合炭化物が生成すると考えられる。また、Moの添加量が増加すると遊離炭素が増加する傾向が認められた。これはMo_2CがＣＯの不均化反応による遊離炭素析出の触媒となるためと考えられる。Moの添加率が２０％を越すと活性が低下することは既に報告したが[2]、これはMo_2Cの生成と、これに伴う遊離炭素の析出によるものと考えられる。

1）T.Kudo et.al.; J. Electrochem. Soc.,130,1491 (1983),電気化学秋季大会要旨集,p.80 (1982)
2）川村　他、第23回 電池討論会要旨集、p.179 (1982)

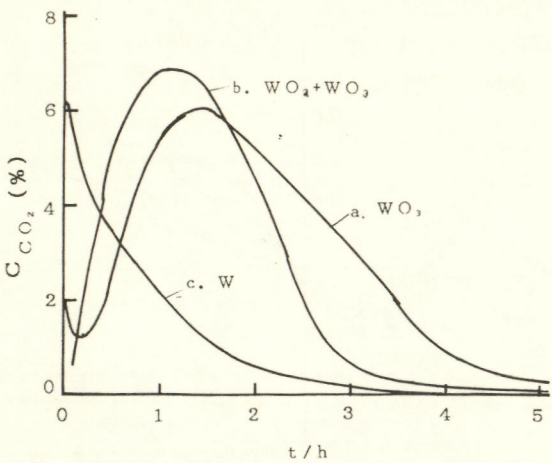


図1. 酸化度の異なるタングステンの炭化挙動

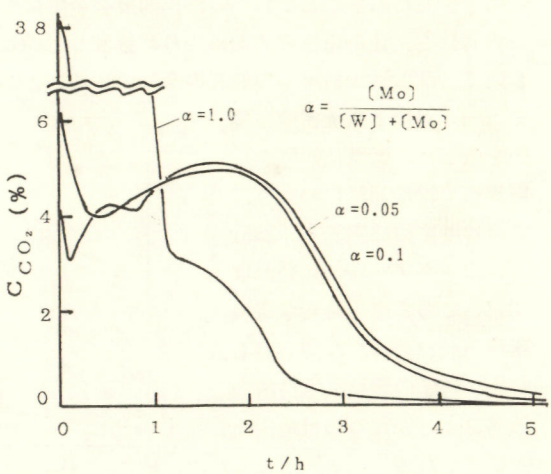


図2. (W,Mo)O の炭化挙動

G.Kawamura, M.Katsumoto, H.Okamoto, T.Kudo

F216

ＣＶＤ法で合成した（W,Mo)Ｃ の触媒活性に対する水蒸気処理の効果

－ 直接型メタノール燃料電池の研究（８） －

日立製作所　中央研究所　　○石川　晃、工藤 徹一、川村　剛、岡本 博司

【目的】　前報[1]で新しいメタノール極触媒合成法としてＣＶＤ法を提案し、この方法により炭素繊維基板上に形成した触媒で ０.８２ｍＡ·ｍ$^{-2}$（５０℃，０.５Ｖvs.ＲＨＥ）のメタノール酸化電流を得た。また合成条件によっては触媒表面に遊離炭素の析出が起こり、活性を著しく下げることもＡＥＳ分析により明らかにした。今回、炭化反応を行なう前に水蒸気で酸化処理を行なうことにより活性が一層向上することを見出し、その原因を触媒表面の詳細な解析により明らかにしたのでここに報告する。

【方法】　触媒付電極は、真空中で４５０℃に加熱された炭素繊維基板上に $W(CO)_6$、$Mo(CO)_6$をソースとするＣＶＤ法によりＷ－Ｍo合金膜を形成し、これを８２０℃において２０Torr の水蒸気で５分間酸化処理を行なった後にＣＯガスで炭化することによって得た。この触媒付電極を用い、１mol·dm^{-3} H_2SO_4 を電解液としてH_2あるいは ５mol·dm^{-3} CH_3OHの定電位電解を５０℃で行ない、その定常酸化電流を測定し活性の指標とした。

【結果】　触媒付電極のＳＥＭ写真を図１に示す。薄膜状の触媒が炭素繊維上を覆っている様子がわかる。図２に水蒸気処理の有無による触媒の分極特性の変化を示す。これよりメタノール酸化に対する活性は水蒸気処理により約５倍向上し、０.５Ｖにおいて ３.７ｍＡ·ｍ$^{-2}$の酸化電流を得ることがわかる。これは白金の約７割の活性に相当する。また水素酸化電流は０.２Ｖにおいて ０.２７ｍＡ·ｍ$^{-2}$となり、既報告ＷＣ系触媒の中で最高の活性を示した。以上の活性向上の原因を調べるためにＸ線回折、ＡＥＳ分析等により触媒表面のキャラクタリゼーションを行なった結果、以下の事が明らかになった。ＣＶＤ法で得られた金属膜中にはMo_2Cが存在しており、これを炭化すると Mo濃度が不均一な、遊離炭素の多い触媒となるため活性が低下する。これに対し、炭化の前に水蒸気処理を施すと膜中の炭素濃度は減少し（W,Mo)O_2が生成する。このような膜の中では Mo_2C はすべて酸化されており、その結果 Moの分布が均一になるものと思われる。このようなＣＶＤ膜を炭化して得られる触媒は Moが有効な助触媒効果を示し、遊離炭素も少ないため高活性を示すと考えられる。

1) T.Kudo,et al.,電気化学秋季大会要旨集 p.80 (1982) ;J.Electrochem.Soc.,130,1491 (1983)

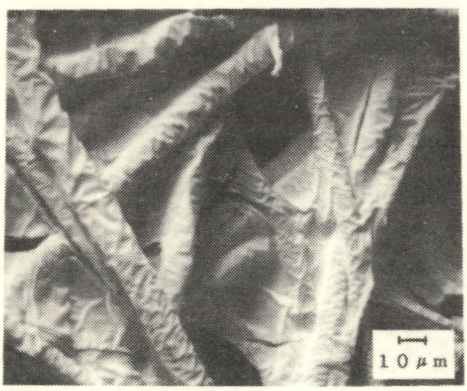


図１．触媒付電極のＳＥＭ写真

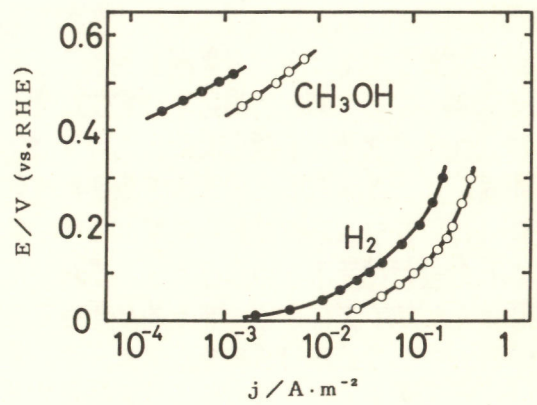


図２．水素およびメタノール酸化電流密度の水蒸気処理による変化

○ ：水蒸気処理あり
● ：水蒸気処理なし

A.Ishikawa,T.Kudo,G.Kawamura,H.Okamoto

F217

焼結多孔質ニッケルおよびパラジウム電極上でのヒドラジンのアノード酸化反応

同志社大学工学部　°田坂明政，古田常人，井上清孝，田畑登美雄，高橋利和

1. 目的　アルカリ性電解液中において焼結多孔質ニッケルおよびパラジウム電極上でのヒドラジンのアノード酸化反応を調べ，それをもとにパラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極上でのヒドラジンのアノード酸化反応を解析した．また，電流効率（燃料利用効率）から，各電極の触媒能を検討した．

2. 実験方法　電解液は支持電解質である5M-NaOH水溶液に市販の100%ヒドラジンヒドラートを加えて調製し，作用極は焼結多孔質ニッケル，パラジウム黒付パラジウム，平滑パラジウム板あるいはパラジウム添付焼結多孔質ニッケルを前処理してから用いた．対極はニッケル板を用い，照合電極には酸化水銀(II)電極を用いた．アクリル樹脂製の電解槽および照合電極室は恒温槽にて30°Cに保った．まず，開路電位を測定してから定電位法によりアノード分極曲線を求めた．ついで，種々の電位で定電位電解し，陽極生成ガスおよび電解液を分析してアノード酸化生成物を同定した．さらに，定電位電解後ヨードメトリーでヒドラジン消費量を定量し，ヒドラジン消費量に対する取り出された電気量の比としての燃料利用効率を求めた．また，同時に陽極生成ガスを捕集してヒドラジン消費量と反応生成物の間の物質収支を求めた．

3. 結果　得られた結果を要約すると次のようになる．

(1) 本系におけるN_2H_4のアノード酸化反応は不可逆な反応である．また，開路電位は，ニッケル電極ではN_2H_4の直接放電反応と水素発生反応からなる混成電位であり，パラジウム電極ではN_2H_4の接触分解反応により生成した水素の平衡電位である．

(2) N_2H_4のアノード酸化反応では，反応生成物としてN_2とH_2Oのほかに接触分解反応によるH_2が認められ，すべての反応生成物とN_2H_4の間では物質収支が成立した．

(3) 焼結多孔質ニッケル電極を用いて0.2Mおよび0.3Mのヒドラジン溶液を定電位電解した場合にも，燃料利用効率は電位が貴なほど，また，濃度が低いほど良かった．

(4) N_2H_4のアノード酸化反応においては，N_2H_4の直接放電反応のみでなく，N_2H_4の接触分解反応により生成した吸着水素原子の放電反応も存在している．

(5) パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極は，N_2H_4のアノード酸化反応に対して，すぐれた分極特性を示すのみならず，燃料利用効率が電位にもN_2H_4濃度にもあまり依存せず，ほとんど100%に近く，すぐれた電極である．

(6) パラジウム添付焼結多孔質ニッケル電極上でのN_2H_4のアノード酸化反応においては，ニッケル素地上で一部のN_2H_4が直接放電するが，大部分はニッケル素地あるいは付着したパラジウム上で，N_2H_4の接触分解反応により生成した吸着水素原子が放電する反応である．また，N_2H_4のアノード酸化反応は，N_2H_4の電極への拡散を含めた吸着水素原子の生成過程とその放電過程に律速段階を有する混合支配である．

A. tasaka,　T. furuta,　K. inoue,　T. tabata,　T. takahashi

F218

$H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$ 固体電解質燃料電池の酸素極触媒と導電材

大阪工業技術試験所

川合真紀，中村 治，荻野 勲

〔目的〕 モリブドリン酸結晶 $H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$ は，室温で約 0.2 mho cm^{-1} の高いプロトン伝導性を持つ[1]。著者らは，この物質を固体電解質として水素－酸素燃料電池へ適用すべく，検討を行なって来た。この電池は室温作動型である為に，電極触媒を用いる必要がある。現在のところ，水素極，酸素極共に Pt が触媒として最もすぐれているが，資源的な問題もあり，これにかわる触媒の探索を行なっている。前報で Cu_2O が酸素極触媒として有効であることを報告した[2]。今回はこの燃料電池の性能向上を目ざして酸素極用触媒として種々の酸化物を検討すると同時に触媒と共に用いる炭素導電材に関しても検討した。

〔実験〕 燃料電池用セルは，酸化物触媒と導電材（炭素）の混合物を酸素極に，白金黒と導電材の混合物を水素極として用い，これらをモリブドリン酸粉末の両端に位置させ，1000 kg/cm^2 の圧力で同時成型した。セルの両極にそれぞれ水素，酸素を流し，定電流発生器（タケダ理研，TR6141）を用いて一定電流を流し，その時の端子電圧を読みとり，電流－電圧曲線を得た。また，触媒等の表面積測定は島津製作所デジソーブ 2500－11 を用い BET 法で行なった。

〔結果〕 燃料電池の電極触媒活性の一つの尺度として端子電圧が反転しない範囲での最大電流密度（MCD）をとった。

酸素極触媒として Cu_2O を用いた場合の電流－電圧曲線を図-1 に示した。得られる MCD の値は，用いる Cu_2O の総量にはよらなかった。一方触媒の調整条件を変えて触媒の表面積を変化させたところ，吸着表面積の大きい触媒の方が高い MCD 値を示した。

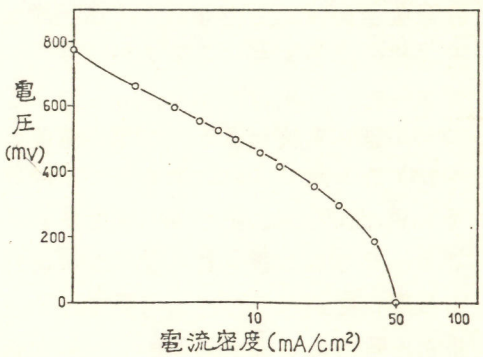


図-1 Cu_2O を酸素極触媒とした場合の電流電圧曲線

次に，触媒と共に用いる導電材について検討した。導電材として鱗状黒鉛と活性炭を比較したところ，表-1 に示すように，いずれの触媒の場合においても活性炭を用いた方がよい性能を示した。この燃料電池においては，固体電解質からのプロトン（H^+），電極からの電子（e）および，酸素（O_2）の三者が出合い固体電解質と接した触媒上で $2H^+ + 2e + O \rightarrow H_2O$ なる反応を行なう事が必要である。それゆえ表面積の大きい触媒を用いれば反応の場を広げる事ができる事，酸素（O_2 又は O）の透過性のよい導電材を用い，反応の場への O_2 ガスの供給量を多くする必要がある事がわかった。

	導電材	
触媒	鱗状黒鉛	活性炭
Pt	100 mA	200 mA
Cu_2O	25 mA	50 mA
V_2O_5	10～20 mA	25 mA

表-1 酸素極用触媒 導電材の種類による MCD 値

（文献） 1). O. Nakamura et al., Chem. Lett., 1979 17.

2). 中村，荻野，電気化学協会 第50回大会 E112，東京（1983）

Maki Kawai, Osamu Nakamura and Isao Ogino.

F219

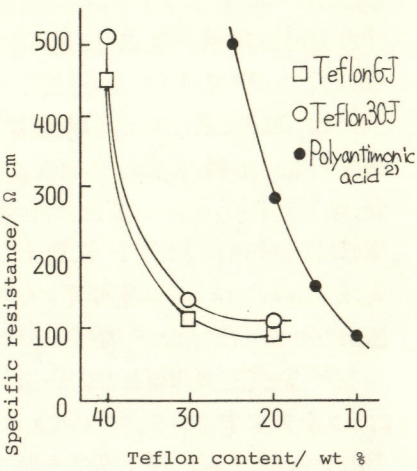
無機イオン交換体を用いた燃料電池

青山学院大学理工学部　宇山晴夫，神崎愷，松本修
東京工業大学理学部　阿部光雄

1．目的　アンチモン酸には、調製方法により異なる3種（ガラス状、無定形、結晶性）が知られている[1]。これらの中で特に結晶性アンチモン酸（$Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$）は優れたイオン交換体であると同時に、高いプロトン導電性を示すことが見出されている。本研究においては、結晶性アンチモン酸を用いて調製したイオン交換膜の電気化学的特性とその膜の燃料電池への応用の可能性について検討することを目的とする。

2．方法　イオン交換膜は、結晶性アンチモン酸とテフロン（6-Tまたは30-T）を所定の混合比で混ぜ、膜状にしたものを250℃で加熱処理し調製した。種々の混合比に調製した膜について、直流四端子法により電気抵抗、電気抵抗の温度変化を測定し、また膜電位から水素イオンの輸率を求めた。これらの電気化学的測定をもとに、膜を電解質として用いたセルを作製し、その特性を測定した。

3．結果　イオン交換膜は、6-T、30-Tの両方ともテフロン含有量（重量パーセント）を20～50％の範囲で、厚さ0.1～0.2mmに調製した。電気抵抗とテフロン含有量の関係を、図にVandenborreらによる結果[2]と比較して示した。図からわかるように、電気抵抗は、テフロン含有量が30％以上になると急激に増加している。電気抵抗のアレニウスプロットの傾きから活性化エネルギーを求めた結果、6-Tを30％含む膜では0.32eVであり、20％では0.21eVであった。これはVandenborreらによる結果よりわずかに高い値であった。輸率は、膜を2つの小室の中央に置き、両室に濃度の異なる塩酸(0.001～1M)を入れ、それにより生じた膜電位から求めた。その値は0.70～0.96であり濃度差の大きいほど値は小さく、テフロン含有量の少ない膜ほど小さかった。膜の強度の面からテフロン含有量が多く、かつ、電気抵抗の比較的低い膜である6-T、30％のものをイオン交換膜として選んだ。その膜の両側に、試験的に、酸素極としてニッケル金網上に堆積した粉末状の$NiCo_2O_4$水素極としてテフロンを用い膜状にしたラネーニッケルを用い、1気圧、30℃の条件下で水素、酸素を燃料ガスとして流すことにより生じた起電力は0.6Vであった。今後、これらのデータをもとにして結晶性アンチモン酸を用いたイオン交換膜の燃料電池への応用の可能性をさらに検討する。



図．テフロン含有量と比抵抗

1) M. Abe and T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 333 (1968).

2) R. Leysen and H. Vandenborre, *Mat. Res. Bull.*, 15, 437 (1980).

H. Uyama, Y. Kanzaki, O. Matsumoto, M. Abe

F220

高温型プロトン導電性固体を用いた水蒸気電解による水素の製造

鳥取大工　○内田裕之、山崎一誠、岩原弘育

1. 目的　固体電解質を用いた高温水蒸気電解は、水素の効率のよい大量製造法として有望視されている。演者らは先に、高温型プロトン導電性酸化物焼結体 $SrCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ (M=Sc, Yb, Yなど) を見出し、これらが高温水素燃料電池や水蒸気電解セルの固体電解質として応用されうることを報告した。[1,2] 本研究では、これらのプロトン導電性固体電解質を用いて、高温水蒸気電解をおこない、水素発生の効率及び電解時の分極特性について検討した。

2. 方法　試料焼結体 $SrCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ (M = Yb, Sc, Y ; x = 0.05 or 0.10) は、前報[1]と同様にして調製した。円盤状試料 (直径12mm、厚さ0.5mm) の両面中央部約0.5cm^{2}に電極材として多孔質Pt, Pt + $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\alpha}$ やNiを焼き付け、これをガラスパッキングを介して磁製管で挟みつけ、二つのガス電極室をもつテストセルを構成した。水蒸気電解には、1気圧水蒸気をアノード室に、一定流速の乾燥Arガスをカソード室に導入してセル温度800 ～ 900℃で電解し、出口Arガス中の水素濃度をガスクロにより定量した。

3. 結果　$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ を電解質として、800℃で水蒸気電解をおこない、水素発生速度の経時変化を測定した。0.2A/cm^{2}の定電流密度で電解すると、ほぼ理論値に近い発生速度で水素が定常的に得られた (図1)。この場合のセル電圧は安定ではあったが比較的高い値 (約3 V) を示した。これは、電解質のオーム損が大きいためであり、インターラプター法によりオーム損を除くと1.1～1.2Vであり、分極はかなり小さく、電極反応自体は円滑に進行していることを示していた。電解質に $SrCe_{0.90}Yb_{0.10}O_{3-\alpha}$ を用いた場合にも、同様に良好な結果が得られた。次に、実際の水素製造に近い1 atm H_2O // 1 atm H_2 のセルを構成し、水蒸気極側における酸素発生速度と分極特性を調べた。測定した電流範囲内で、90%以上の電流効率で水蒸気極側に酸素発生が見られた。図2にこのセルの分極特性を示した。水素発生極には、多孔質Niを用いたが、前報[1]の多孔質Pt電極に匹敵するほど分極は小さく、有望な電極材であることがわかった。分極曲線の補外によって求めた分解電圧は800℃で1.1V、900℃で1.0Vであり、今後電解質を薄膜化してオーム損を低減できれば、有望な水素製造法として期待できよう。

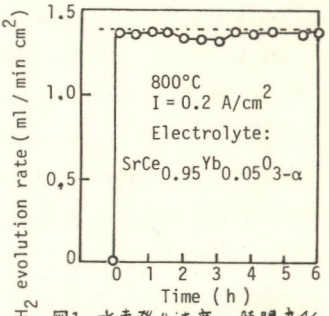


図1 水素発生速度の時間変化
電極材：Pt + $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\alpha}$
(---：理論発生速度)

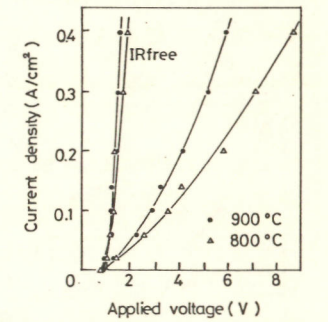


図2. 水蒸気電解セルの分極特性
1 atm H_2O // 1 atm H_2
電解質：$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$
電極材：カソード = Ni
アノード = Pt + $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-\alpha}$

1) H. Iwahara, H. Uchida and N. Maeda, J. Power Sources, 7, 293 (1982)

2) 内田，藤田，岩原，日本化学会第44秋季年会(1981,岡山) 予稿集 p.120

H. Uchida, I. Yamasaki and H. Iwahara

F221

Pt-Nafion膜電極における水素および酸素の反応

(室蘭工業大学，北大理学部*) ○石川英彦，富士川討吉
佐藤るみ子，喜多英明*

1. 白金を無電解メッキしたNafion膜電極を用いて，常温作動，酸性溶液型酸素－水素燃料電池のための，電極挙動を調べた。

2. Nafion 315膜(14 cm^2)に竹中・鳥養[1]の方法に従って白金をメッキした(最大白金量；980 mg/cm^2)ものを膜電極とした。膜電極を隔膜として片方を酸溶液室，他方を反応気体室とした電解槽を用いた。水素酸化および酸素還元電流を，電位，酸の種類及び濃度($HClO_4$, H_2SO_4 HCl；0.05～18 N)，水素，酸素の圧力(0.05～1.2気圧)を変化させて測定した。

3. [1]. Nafion膜及び溶液によるオームの抵抗成分の形成；[a]. 分極曲線；水素極において開回路電位から直線的に起上る，オーム則型水素酸化電流($i_{H,o}$)が，また，酸素極において分極初期に指数関数型，続いてオーム則型に起上る酸素還元電流，それぞれ($i_{o,E}$)及び($i_{o,o}$)が観測される(図-1，実線)[2]。[b]. 酸濃度依存；($i_{H,o}$)及び($i_{o,o}$)ともに酸濃度が大きくなると共に増大し，最大値($i_{H,Max}$)及び($i_{o,Max}$)を示して再び減少する(図-2)。溶液の抵抗と($i_{H,o}$)，($i_{H,Max}$)，($i_{o,o}$)及び($i_{o,Max}$)の相関性から，オーム則の抵抗成分はNafion膜と溶液中に形成されることが解った。[c]. 気体反応物圧依存；($i_{H,o}$)及び($i_{o,o}$)はそれぞれ，水素及び酸素の圧力に依存しない。よってオーム抵抗成分に関する上記結論を支持し，この抵抗成分が支配的であることを示す。[2]非オーム則抵抗成分の形成；[a]. i_Hの停滞現象；メッキ量の比較的多い，また，使用初期の膜電極上において，比較的低い水素圧でのi_H分極曲線には，徐々に限界電流($i_{H,L}$)への移行が現われる(図-1，点線)。($i_{H,L}$)は気体の流速には依存せず水素圧に1次である。また，気体出口で適度に加圧することにより($i_{H,L}$)は飛躍的に($i_{H,o}$)に起上る。よってメッキ層内の水素拡散が抵抗を形成することが解る。[b]. i_oの停滞現象($i_{o,E}$)；本研究に使用した全ての膜電極で及び全ての分極測定において，($i_{o,E}$)が観測される(図-1)。この変化はオーム則型及びメーフェル型の抵抗成分が比較し得る大きさで含まれており，オーム則型抵抗成分を可能な限り除去した分極曲線は次式で与えられる；$\phi/mV = -45\log(i_{o,E}) + const.$。この結果は反応が抵抗成分を形成している可能性が強い。[文献] 1) 竹中，鳥養，特許公報 昭55-38734，2). Electrochem. Acta, 28 (6), 777 (1983)

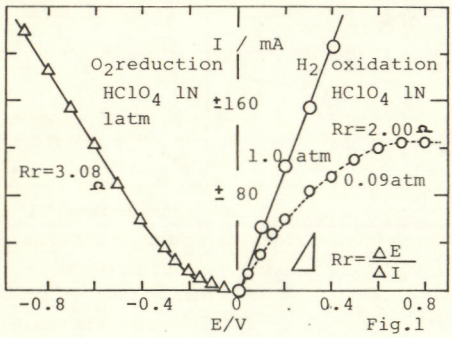


Fig.1

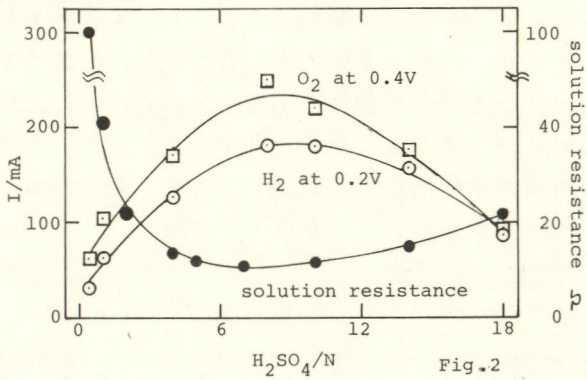


Fig.2

H. Ishikawa, K. Fujikawa, R. Sato, H. Kita

F222

食塩電解用 酸素陰極に関する研究（第4報）

複合酸化物触媒の検討

九州大学大学院総合理工学研究科

°清水陽一・三浦則雄・山添 曻・清山哲郎

1. 目的　食塩電解に酸素還元陰極を用いることにより大幅な槽電圧の低減が可能である。我々は前回[1]、ペロブスカイト型酸化物を含むガス拡散型カーボン電極が比較的優れた性能を示すことを報告したが、ここでは種々の複合酸化物触媒上での酸素還元経路について、主に回転リング・ディスク電極（RRDE）法を用いて検討した。

2. 方法　複合酸化物としては、主にLa系ペロブスカイトおよびCo系スピネルを用い、酢酸塩、硝酸塩より調製した。これら酸化物と無定形カーボン（178 m^2/g）を4：1の重量比に混合したものに少量の流動パラフィンを加えてペースト状にし、ディスク電極（銀）上に塗布した。リング電極には金を用い（捕促率＝0.44）、RRDE測定は25℃，1M NaOH中で北斗電工製装置を用いて行った。また各酸化物のH_2O_2分解能（k_W）を酸素発生速度より求めた。

3. 結果　図1にアルカリ溶液中での代表的な酸素還元経路を示した（kは各経路の反応速度定数を表わす）。また表1には、カーボンおよび複合酸化物についての種々のパラメータをまとめて示した。これより各試料についての酸素還元過程は4つに分類されることがわかる。グループ〔I〕のカーボンでは2電子還元（k_2）だけしか起こらないため、$n=2.0$となる。またグループ〔II〕においても$k_3+k_4\simeq 0$であり、HO_2^-はもはや分解されないことを示している。これに対応してk_Wもほぼ0に近い。ただしこのグループの酸化物は、$n=2\sim3$，$k_1/k_2<1$で2電子還元の先行するグループ（a）と、$n\cong 4.0$，$k_1/k_2>1$で4電子還元の方が進みやすい（b）とにわかれる。ディスク電流（I_{DL}）および還元開始電位（V_{OS}）で示した電極活性については（b）の方が明らかに良い。一方〔III〕においては、$k_3+k_4>0$であるし、k_Wも大きいことよりHO_2^-はさらにOH^-まで分解されることを示す。k_1/k_2はいずれも1前後であり、4および2電子還元が酸化物上で並行して起こっていると思われる。ただし、電極活性は、k_1/k_2が大きいもの程良い傾向にある。以上のことより電極活性の高い酸化物は、〔II〕-（b）と〔III〕のグループに属することがわかるが、その中でも特に$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$と$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$が注目される。

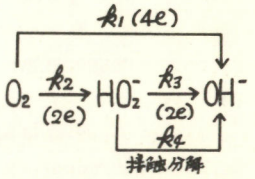


図1 アルカリ溶液中の酸素還元経路

表1. 複合酸化物とカーボンに対する種々のパラメータ

グループ	酸化物（80 wt%）	n	k_1/k_2	k_3+k_4	k_W s^{-1}	I_{DL}*1 μA	V_{OS} mV
[I]	カーボン	2.0	≃0	≃0	0	-200	-40
[II]-(a)	$LaCrO_3$	2.3	≃0.1	≃0	0	-250	-40
	$LaFeO_3$	2.9	≃0.3	≃0	0.2	-300	-40
[II]-(b)	$LaMnO_3$	4.0	>2	≃0	0.4	-440	+60
	$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$	4.0	>30	≃0	0.9	-460	+30
[III]	$LaNiO_3$	3.8	1.8	>0	5.5	-425	±0
	$LaCoO_3$	3.9	1.1	>0	1.0	-410	+10
	$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	4.0	0.50	>0	2.8	-460	+30
	$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$	4.0	2.0	>0	16	-500	+15
	$ZnCo_2O_4$	3.3	0.50	>0	5.5	-340	-30
	Co_2MnO_4	4.0	0.65	>0	1.7	-420	+35

*1 −0.4V (vs. H_2/H_2O) におけるディスク電流値

1) 安藤，三浦，山添，清山　電気化学協会 第50回大会講演要旨集，P304（1983）

Y.Shimizu, N.Miura, N.Yamazoe, T.Seiyama

F223

白金族熱分解被覆電極の製造条件と耐久性

横浜国立大学 工学部　○内田 健、太田健一郎、高橋正雄

目的　ソーダ電解におけるDSA の成功により、貴金族あるいはその酸化物を用いる金属電極は広範囲の用途に使用されようとしている。しかし、これらの最適製造条件、あるいは電極の劣化については不明確な点が多い。本研究では貴金族の中でも最も基本的な白金を取り上げ、被覆電極の劣化過程について検討を行った。さらに、低酸素過電圧アノードとして注目される、白金－イリジウム合金電極についてその特性を調べ、純白金の場合との比較を行った。

方法　電極の作成は、人手による任意性をなくすため、試作した金属電極製造装置を用いて自動的に行った。塩化白金酸及びこれに塩化イリジウム酸を添加したブタノール溶液（金属５０mg／cm^3）を、シュウ酸エッチングした1.6mm径のチタン線基体に塗布、乾燥温度を１００°C、熱分解温度を３００、４００５００°C にかえ、各１０分間のサイクルを１０回繰返し、最後に熱分解温度と同じかそれ以上の温度で１時間熱処理を行って各条件の電極を作成した。試験の際はテフロン熱収縮チューブで表面積を０.５cm^2に規制した。白金被覆電極については、４０°C 、１M H_2SO_4 中で１A／cm^2の酸素発生電解を行わせ、一定時間ごとにこれを取り出し、ケイ光 X線微小部膜厚計（第二精工社）による白金担持量の測定及び溶液分析による白金溶出速度の測定を行い、経時変化を追った。溶液分析においては、別のセルで数時間の電解を行い、カソードへの析出を避け、比色法で白金の定量を行った。またこれらの電極は、１mA／cm^2～１A／cm^2での電流規制下の酸素発生反応の過電圧をカレントインターラプター法により測定した。

結果　図１に白金被覆電極の溶出速度及び白金担持量の経時変化を示す。溶出速度は電解初期に大きな減少を示し、その後も徐々に減り続け、１μg／hr・cm^2程度の値となる。これを担持量の変化から計算すると、０.６μg／hr・cm^2となり両者は良く一致している。また電解不能となった電極には、電解開始前の３０～８０%という相当量の白金が残存しており、電極の損耗はアノード溶解ばかりでなく、チタン基体との接合部の劣化も大きな原因となっていることを示している。イリジウムを添加した合金電極においては、この白金の溶出速度が０.１μg／hr・cm^2以下に低下した。図２は白金被覆電極と、これにイリジウムを３０wt%添加した合金電極のそれぞれの酸素過電圧特性である。イリジウム添加のものは無添加のものに比べ３００mV程度過電圧が低くなった。イリジウム添加の電極で１A／cm^2定電流電解における電極電位（E=１.８V vs RHE）に白金被覆電極を保持すると、溶出速度は０.１μg／hr・cm^2以下となりイリジウム添加の合金電極と同程度の値となった。イリジウム添加による電極の白金溶出速度の低減は、過電圧の低減、すなわち電極電位が変化したためと思われる。

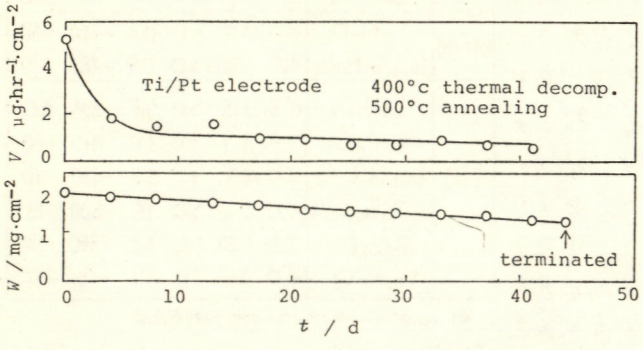


図１　溶出速度及び白金担持量の経時変化

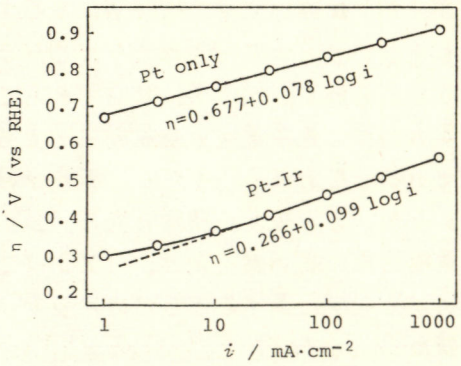


図２　酸素過電圧特性

K. Uchida, K. Ota, M. Takahashi

F224

アルカリ水溶液中における低水素過電圧カソード材料

横浜国立大学　工学部　　○新井博之、太田健一郎、高橋正雄

目的　アルカリ溶液中の水素発生反応は、水電解だけでなく食塩電解のカソード反応としても工業的に重要である。その電極材料として、従来、軟鋼が用いられてきたが、この水素過電圧は、約３００mVと大きく省エネルギー化の最大のポイントとなっている。本研究では、この反応の電極材料としてFe,Ni,Pt,Rh,並びに実用を考慮した熱分解して得た白金族金属あるいは酸化物を選び、その基礎的特性を検討するため、アルカリ水溶液中で水素発生反応の過電圧を１００mV付近を中心に測定し、低過電圧電極材料開発のための指針を得ることを目的とした。

方法　試験極としては、Fe,Ni,Pt(以上９９.９９%),Rh(９９．９%) の素線,並びに熱分解して得たPt,Pt－Rh(３０mol%),Pt－Ru(３０),Pt－Ir(３０) を用いた。これらの熱分解電極は、Ni基体上において白金族塩化物を５００℃で分解する過程を１０～２０回繰り返して作成した。アルカリとしては、鉄濃度０.０１ppm以下の１０M NaOHをそのままか、あるいは希釈して０.３～１０Mの範囲で用いた。温度は、２５～８０℃とし、同一溶液の水素電極(R.H.E.) を照合電極として直接に水素過電圧を測定した。また液抵抗の補正は、カレントインタラプター法、あるいは液抵抗補償装置(東方技研・２０２２型) を用いて行った。

結果　Fe,Ni,Pt,Rh素線の測定例として図１に８０℃, １０M NaOHにおける水素過電圧の結果を示す。これらの値は、温度を変化させてもあまり変化しなかった。また、Fe,Pt,Rhはアルカリ濃度を変化させてもほとんどその特性に変化はなかったが、Niだけはアルカリが高濃度になるに従い過電圧が小さくなる傾向が見られた。すなわちアルカリが低濃度ではNiはあまり活性ではないが、高濃度になるとFeに近い活性を示すようになるということが判った。

図２は８０℃, １０M NaOHにおける熱分解して得た白金族被覆電極の水素過電圧の測定結果を示す。この図から水素過電圧は、小さい順にPt－Ru(３０) ,Pt－Rh(３０) ,Pt－Ir(３０) ,Pt となり、同じ熱分解で得た電極でも白金のみより、合金化あるいは他の白金族と混合した方が触媒活性が向上して水素過電圧を小さくすることができることが判った。しかしながら、水素の吸脱着量より求めた白金の有効表面積の拡大率ほどには触媒活性は向上していなかった。

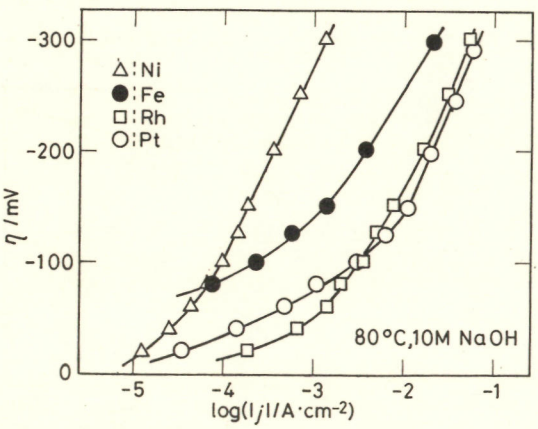


図１. 金属素線の水素発生反応のターフェルプロット

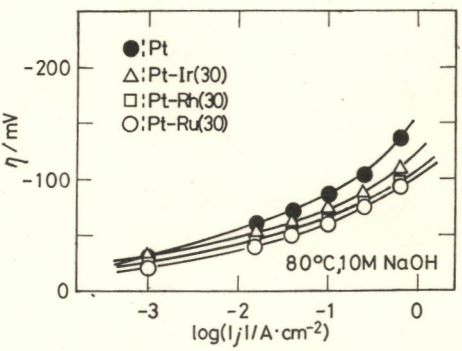


図２. 熱分解した白金族被覆電極の水素発生反応のターフェルプロット

H. Arai, K. Ota, M. Takahashi

招待講演「関連領域に学ぶ」

（13：00～14：00）　　座長　内　島　俊　雄

GL-1.　シンクロトロン放射による物質の電子状態解析

（東大物性研・高エネルギー物理学研）石井武比古

（14：00～15：00）　　座長　岡　田　雅　年

GL-2.　超高圧電子顕微鏡による無機化合物の微細構造の解析

（無機材研）堀内繁雄

（15：00～16：00）　　座長　竹　盛　欣　男

GL-3.　爆縮による極超高圧の発生と応用（化技研）藤原修三

（16：00～17：00）　　座長　小　澤　丈　夫

GL-4.　エレクトロニック・デバイスの現状と将来

（電総研）早川尚夫

GL-1～GL-4

G 会 場

GL-1

シンクロトロン放射による物質の電子状態の研究

東京大学物性研究所　石井武比古

シンクロトロン放射は、極紫外からX線に至る光領域において、(i)放射の光強度が極めて大である、(ii)広い波長領域にわたって連続スペクトルを有する、(iii)指向性がよい、(iv)偏光である、(v)短パルス光である、などのすぐれた特性によって、物質研究に広く利用されている。放射光源の技術は日進月歩の発展をとげている上に関連する計測技術もまた年々急速に進歩しており、これまでに、基礎物理学はもちろん化学、生物学、半導体工学などの広い分野にわたって、研究成果が蓄積されている。ここでは、それらの中から、固体物理学に関する代表的な研究例を二、三選んで解説する。

(1) アルカリ金属の光吸収スペクトル

固体内の電子状態が多くの場合にエネルギーバンド描像によって記述できることはよく知られたことである。しかし、光学的電子遷移の場合には、電子遷移によって生ずる正孔の影響があるので、この描像が常に成立するかどうかは検討を要するところである。自由電子近似がよく成立つと考えられているアルカリ金属では、近赤外から可視域にかけて、Drude吸収とバンド間遷移によるスペクトルがあらわれて、バンド模型が正しいことがわかる。しかし、最深p内殻電子の光吸収スペクトルに至ると事情は一変する。まず、内殻正孔ポテンシャルによる伝導電子の散乱の効果によって吸収端に尖鋭なスパイク構造があらわれる。それに続いて高エネルギー側に幅広い巨大な吸収帯があらわれ、バンド描像による計算結果はこれを再現しない。これらは内殻励起の多体効果によるものと解釈される。

(2) 共鳴光電子放出

価電子の光電子スペクトルを励起エネルギーを変化させつつ測定すると、励起エネルギーが内殻電子励起のthresholdをこえたとき、価電子の放出強度が急激に増大する現象がみられる。これには、価電子バンドが増大する場合とサテライトが増大する場合とがある。3d遷移金属とその化合物では、この現象の解析によって、内殻電子励起の本質にせまることができる。最近では、放出光電子のスピンの解析まで行われ、この共鳴効果に対する中間状態の様相が知られるようになった。この現象は、いわゆる軌道模型の崩壊を示す例であり、これもまた、内殻励起の多体的相互作用の典型である。

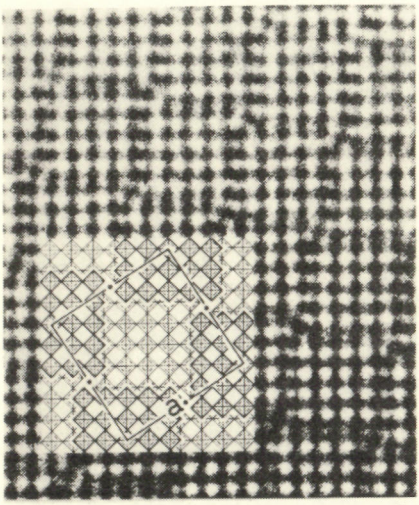
(3) GaAsの反射スペクトル

内殻電子の光スペクトルの解析にエネルギーバンド描像が不適当である例は数多いが、GaAsは例外である。この物質の反射スペクトルはエネルギーバンドによる計算結果とよい一致を示す。そのスペクトルの中に、弱い構造が存在するのが見られ、2次微分スペクトルを求めることにより、その構造のエネルギー位置を知ることができる。$Al_xGa_{1-x}As$ や GaP_xAs_{1-x} のような混晶を作り、このエネルギー位置のx依存性を調べることにより、この弱い構造が内殻励起によるものであることが知られた。

GL-2

超高圧電子顕微鏡による無機化合物の微細構造の解析

科学技術庁 無機材質研究所　　堀内 繁雄

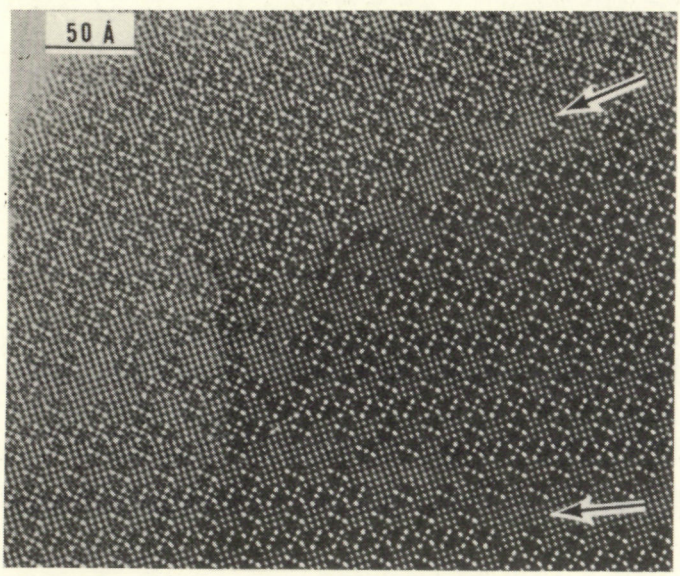


第1図 $9Nb_2O_5 \cdot 8WO_3$, $a = 26.3$ Å

優れた実用特性を有する無機化合物はニューセラミックスとして近年数多く開発されている。材料としての機能性は無機化合物の有する結晶構造，欠陥構造あるいは界面構造（これらを微細構造と呼ぶことにする）に強くかかわりあっている。というのは，微細構造は物質内での化学結合の様式に依存して生じるからである。それ故に，材料の特性の理解さらに開発のために，微細構造の解明は特に重要である。

電子顕微鏡の性能はこの10年間に飛躍的に向上し，最近の透過型高分解能電顕では原子レベルの観察も可能になってきた。[1] 本講演では我々が超高電圧（1MV）高分解能電顕を用いて各種無機化合物の微細構造を解析した例のいくつかを紹介する。[2]

第1図は $9Nb_2O_5 \cdot 8WO_3$ から得た結晶構造像である。[3] 本写真は像コントラストに結晶の投影ポテンシャルが反映するような条件下で撮影されたものであり，黒点が金属原子（Nbあるいは W）の位置を表わす。個々の金属原子の位置が写真から決まるので，酸素の位置も結晶化学的に求めることができる。得られた結晶構造は，同位率のモデルで示すように，5×5ヶの MO_6 8面体のつくるブロックがずれた後を共有して結合したものである。



第2図 $2Nb_2O_5 \cdot 7WO_3$, 焼結の中間段階

第2図は $2Nb_2O_5 \cdot 7WO_3$ の電顕像である。[4] 矢印の部分には異相が混在している。像コントラストからこの部分は WO_3 であろうと考えられる。これは焼結体の出発原料である WO_3 が未反応のまま一部残留したものであり，焼成時間を長くするとこのような残留成分は消失した。

S. Horiuchi

第3図は $(Ti,Sn)O_2$ 化合物（Ti:Sn = 1:1）におけるスピノダル分解の初期段階を示す．[100]方向に伸びた黒い帯状領域ではSn−，一方白い帯状領域ではTi−richとなっている．各々の帯状領域には特別な格子欠陥は見あたらない．side-band spotの位置に対応する組成を中心として，ほぼ完全な格子を組んでいるといえよう．



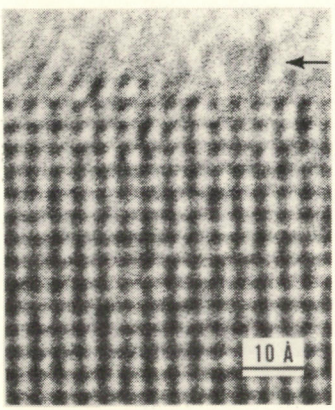
第3図 $(Ti,Sn)O_2$，スピノダル分解

ReO_3 は大気中の水蒸気と容易に反応して H_xReO_3（$x<0.1$）となる．[5]

$$(1+x)ReO_3 + xH_2O = H_xReO_3 + xHReO_4$$

吸収された水素は結晶内の定位置に規則配列し，ReO_3 を基とする 2×2×2 倍の長周期構造を生ぜしめる．一方，$HReO_4$ は結晶表面に薄い層をつくって生成する（第4図の矢印部）．この層が厚くなると結晶の外形が変化する．

本講演では，上記の他に，点欠陥（$4Nb_2O_5 \cdot 9WO_3$，[6] $Nb_{22}O_{54+x}$，[7] $MgSb_2O_6$，[8]），積層不整（$Bi_2CaNa_{n-2}Nb_nO_{3n+3}$，$n=5\sim8$，[9]），粒界（$Si_3N_4$-$Y_2O_3$，[10]），固体電解質（$\beta$-$Al_2O_3$，[11]），結晶成長（$WO_{2.9}$，[12]）などの観察例についても紹介したい．



第4図 ReO_3，矢印部に表面層（$HReO_4$）生成．

文献：1) 堀内，松井；日本結晶学会誌，25(1983) 3．2) 堀内 電子顕微鏡，17(1982) 157．3) S. Horiuchi ; Chemica Scripta, 14(1978/79) 75．4) S. Horiuchi ; J. Appl. Cryst. 15(1982) 323．5) S. Horiuchi, N. Kimizuka & A. Yamamoto ; Nature, 279(1979) 226．6) S. Horiuchi, K. Muramatsu & Y. Matsui ; Acta Cryst. A34(1978) 939．7) S. Horiuchi & S. Kimura ; Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982) 497．8) S. Horiuchi, K. Uchida & T. Kikuchi ; Trans. JIM. 24(1983) 443．9) S. Horiuchi, K. Muramatsu & M. Shimazu ; J. Solid State Chem. 34(1980) 51．10) S. Horiuchi & M. Mitomo ; J. Mat. Sci, 14(1979) 2543．11) Y. Matsui & S. Horiuchi ; Acta Cryst. A37(1981) 51．12) J. P. Bonnet, S. Horiuchi & I. Kawada ; J. Cryst. Growth 56(1982) 633.

GL-3

爆縮による極超高圧の発生と応用

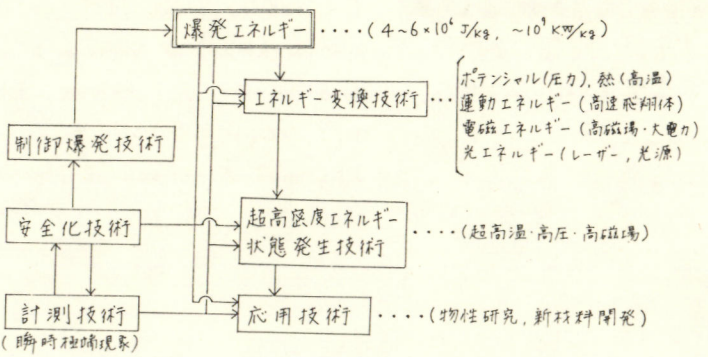
工業技術院化学技術研究所保安環境化学部
藤原修三

化学技術研究所では昭和20年代から今日まで、火薬類の安全（保安）に関する研究を行なっており、その応用研究として昭和52年より、火薬類の保有する極めてハイパワーな爆発エネルギーを破壊以外の用途に有効利用する研究を始めた。この研究では、図に示すように、(1)爆発エネルギーを他形態のエネルギーへ変換するエネルギー変換システムの開発、(2)一定の空間内に極めて高密度のエネルギー（High Energy Density）状態を生じさせる方法の開発、(3)前記の方法で得られる高密度エネルギー状態を利用して、物性研究、新奇有用物質の探索、製造等を行なう、(4)爆発のような瞬時極端現象の精密測定技術の開発、等が主要な研究要素である。また、この種の研究は、爆発そのものの高度な制御技術（制御爆発技術）と安全の保証（保安技術）が確立されることにより、研究を遂行することが可能となるものであり、長年にわたる保安研究の実績に負うところが大きい。

超高圧力の発生はプレスで試料をゆっくりと加圧するような静的な方法と、衝撃波のような圧縮波を利用する動的な方法に大別され、数GPa（1 GPa ≒ 10^4 atm）を超える圧力域では後者の方法が主となっているようである。我々は、前記システムの開発により、これまでに100 GPaを優に越える極超高圧力の発生手段を確立しており、現在、TPa（≒ 10^7 atm）域の圧力発生に挑戦している。また、確立した高圧力発生技術を超電導材、ダイヤモンド等の衝撃高圧合成とかセラミックス粉体の改質等の新材料開発研究へ応用している。

これまでに行なってきた超高圧発生方法は、(1)爆発圧力を直接利用する超高圧発生方法、(2)爆発ガスにより加速された飛翔体の衝突方法、(3)超爆発を利用する方法、(4)マッハ衝撃波の利用方法等であり、現在はレールガンと呼ばれる電磁力による超高速飛翔体発生装置（$v = \sim 10$ km/sec, $w \leqq 30$ g）を開発中である。さらに、準等温的圧縮に近い圧縮方法として爆縮による超高磁場を利用する超高圧発生方法の研究も行なっており、これらの研究内容、及び、今後の計画等について紹介する。

爆縮研究の概要図



GL-4

エレクトロニック・デバイスの現状と将来

電子技術総合研究所　早川尚夫

1. 序

エレクトロニック・デバイス，特に，高速デバイスを中心として述べる。コンピュータに使われるような高速デバイスは，高速化と大容量化（高密度集積化）が重要になる。この高速化と大容量化を同時に満足することはそれほどやさしいことではない。なぜなら，一般に，デバイスは高速化しようとすると，消費電力が増加し，高集積化に対して制約を与えるからである。このような制約を突破するために，新素子開発の努力が精力的に行なわれている。ここでは，このような新しいアプローチの現状を紹介し，その将来を展望する。

2. 現在－シリコンの時代

現在はまさにシリコンの時代であると言える。近年のシリコンLSI技術の発展はめざましく，すでに，数10万素子を1チップに集積することが可能になっている。これは，微細加工技術の進歩に負うところが大きく，すでに1.5μmの最小線幅加工が実用段階に入っている。シリコン素子は，今後も高速化，高集積化など性能の向上がはかられると思われるが，高速性能と高集積化を同時に追求しようとすると大きな制約があることも事実である。たとえば，現在，シリコン素子の動作速度は0.5ns以下にすることができるが，このような高速素子は数100ゲートしか集積できない。これは素子の発熱のためである。

3. 新しいアプローチ

このようなシリコン素子の制約を打破しようとして，現在いくつかの新素子開発の努力がなされている。その一つの流れは，シリコンと異る半導体を素材とするものである。これは，GaAsなどの化合物半導体を利用する素子で，化合物半導体の高い電子移動度によって高速化，低消費電力化をはかるものである。また，GaAs，GaAlAsのヘテロ接合界面に生じる高移動度2次元電子ガスを利用する新構造素子も提案され，開発が進められている。

このような半導体をベースとする素子とは全く異る超伝導素子も注目される。これは，ジョセフソン接合を能動素子として用いることによって，高速でかつ低消費電力の集積素子を実現しようとするものである。

本講演ではこのような新素子開発の現状を概観し，特に筆者が研究にたずさわっている超伝導デバイスを実例として，材料，プロセス，デバイスなどの諸技術の課題を述べる。

H. Hayakawa

1983年電気化学合同秋季大会
講演要旨集

3,500円
昭和58年11月15日印刷
昭和58年11月22日発行
編集　電気化学協会秋季大会実行委員会
発行　東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル
社団法人　電気化学協会
〒100　電話 03−214−6001, 6002
郵便振替　東京7−55579番
印刷　研友社　東京都文京区湯島2−22−7
電話 03−831−8833

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

展示会場

✻ 主な展示品目 ✻

（会社 五十音順）

株式会社　エヌエフ回路設計ブロック

エレクトロケミカルインピーダンス測定装置

ロックインアンプ

神奈川県横浜市港北区綱島東 6-3-20
〒223
電話 045-542-0411

昭光通商株式会社

Su 電解槽

コンピューティングデータロガー

東京都港区西新橋 3-8-3
ランデイック新橋ビル
〒105
電話 03-459-5106

株式会社 東 方 技 研

電気化学計測システム

東京都町田市成瀬4940
〒194
電話0427-28-0256

東陽通商株式会社

ソーラトロンケミカルインピーダンスアナライザ

東京都中央区日本橋本石町1-2
〒103
電話03-279-0771

日亜計測工業有限会社

ポテンショスタット

東京都台東区下谷2-13-10
ダイコクビル
〒110
電話03-876-3847

有限会社 日 厚 計 測

回転リング・ディスク電極装置

そ の 他

神奈川県厚木市緑ケ丘2-10-4
〒243
電話0462-24-3328

日本分光工業株式会社

フーリエ変換赤外分光光度計

高速液体クロマトグラフ

東京都八王子市石川町2967-5
〒192
電話0426-42-9225

北 斗 電 工 株 式 会 社

ポテンショスタット

ファンクションジェネレータ

そ の 他

東京都目黒区碑文谷4-22-13
〒152
電話03-712-4157

株式会社　理　　経

MODEL 368-1

ACインピーダンス測定システム

東京都新宿区西新宿 1-26-2
新宿野村ビル
〒160
電話 03-345-1411

理研電子株式会社

腐食計　一式

レコーダー

コンバーター

東京都目黒区祐天寺 2-5-5
〒153
電話 03-711-6656

株式会社　柳本製作所
柳本商事株式会社

ポーラログラフィックアナライザ

ポテンショスタット ガルバノスタット

京都市伏見区下鳥羽浄春ケ前町 28
〒612
電話 075-611-4311


The Electrochemical Society of Japan