講演要旨集

電気化学協会

1984年・電気化学合同秋季大会

東京

1984年電気化学合同秋季大会

講演要旨集

昭和59年10月9日(火)，10日(水)

東京農工大学工学部（東京都小金井市中町2-24-16）

機能膜・界面化学……〈A〉
バイオメディカルと電気化学……〈A〉
界面現象解析……〈B〉
分子機能電極……〈B〉
真空技術と低圧・高圧化学……〈C〉
電子材料……〈C, D〉
表示素子……〈C〉
電気化学反応……〈D〉
エネルギー貯蔵変換の化学……〈E〉
高温・低温化学……〈F〉
固体電解質……〈F〉
表面処理による機能性成膜技術……〈F〉
有機電気化学……〈F〉
光電気化学……〈G〉
招待講演……〈I〉
第3回化学センサー研究発表会……〈別冊〉

主催　電気化学協会

共催　電気化学協会電子材料委員会
電気化学協会化学センサ研究会
電気化学協会低温プラズマ化学懇談会
電気化学協会光電気化学研究懇談会
電気化学協会ＥＳＰ研究懇談会
電気化学協会ＥＯＣ研究懇談会
電気化学協会燃料電池研究懇談会
日本工業技術振興協会

1984年・電気化学合同秋季大会実行委員会

委員長	関　　寿（東農工大）	
副委員長	小山　昇（東農工大）	
委員	相澤益男（筑波大）	青柿良一（職訓大）
	赤池敏宏（東農工大）	大坂武男（東農工大）
	太田健一郎（横浜国大）	逢坂哲弥（早　大）
	金子正夫（理　研）	軽部征夫（東工大）
	小浦延幸（東理大）	小林駿介（東農工大）
	児島弘直（山梨大）	纐纈明伯（東農工大）
	庄野達哉（京　大）	鋤柄光則（東　大）
	鈴木健之（東農工大）	塚本哲男（湘北短大）
	徳田耕一（東工大）	難波義捷（東農工大）
	野中　勉（東工大）	平澤　冷（東　大）
	藤嶋　昭（東　大）	本多健一（京　大）
	松岡英明（東農工大）	松永　是（東農工大）
	松野武雄（横浜国大）	松本　修（青山学院大）
	宮田清蔵（東農工大）	山内　繁（東　大）
	山添　昇（九　大）	

'84年 電気化学合同秋季大会プログラム

1984年10月9日(火), 10日(水)　東京農工大学工学部(東京都小金井市中町2-24-16)

	第1日・10月9日(火)	第2日・10月10日(水)
A会場	機能膜・界面化学　A101～A119(9:00～14:30) バイオメディカルと電気化学 A123～A131(15:15～17:30)	バイオメディカルと電気化学 A201～A212(9:00～12:00) A216～A229(13:30～17:00)
B会場	界面現象解析　B101～B131(9:00～17:30)	分子機能電極　B201～B230(9:00～17:15)
C会場	真空技術と低圧・高圧化学 C101～C112(9:00～12:00) 電子材料　C124～C128(15:45～16:45)	表示素子　C201～C212(9:00～12:00) C223～C230(15:15～17:15)
D会場	電気化学反応　D101～D131(9:00～17:30)	電子材料　D202～D212(9:15～12:00) D223～D228(15:15～16:45)
E会場	エネルギー貯蔵変換の化学 E101～E130(9:00～17:15)	エネルギー貯蔵変換の化学 E201～E212(9:00～12:00)
F会場	高温・低温化学 F103～F112(9:30～12:00) 固体電解質　F119～F129(14:15～17:00)	表面処理による機能性成膜技術 F204～F212(9:45～12:00) 有機電気化学　F214～F227(13:00～16:30)
G会場	光電気化学　G101～G131(9:00～17:30)	光電気化学　G201～G213(9:00～12:15) G223～G230(15:30～17:15)
H会場	センサー研究発表会　H1～H18(9:20～17:20) HS1	センサー研究発表会　H19～H33(9:00～15:40) HS2
I会場	招待講演　IS1, IS2, IS3(13:00～15:30)	招待講演　IS4, IS5(13:00～15:00)
ミキサー会場	ミキサー　(18:00～19:30)	～
展示会場	展　示　会	展　示　会

ただし, A～H会場は講義棟, I会場は中央棟4階

A　会　場

第1日・(10月9日)

【機能膜・界面化学】

(9:00～10:00)　座長　小　石　真　純

A101. 電気化学的方法によるシリカスケールの付着防止(東北工試) °米谷道夫, 白石正夫, 池庄司民夫

A102. 金属粒子分散系における金属酸化機構(東大生研, サンテクニカルズ) °南　直樹, 會川義寛, 宮下永二, 鋤柄光則

A103. 塩基性塩化アルミニウムの凝集機構に関する研究Ⅱ－TiO_2の凝集－　(神戸大工) 金治幸雄, °出来成人, 西村勉, 梶並昭彦

A104. 酸化チタン粒子分散系と電極との相互作用(東大生研) °相楽隆正, 會川義寛, 鋤柄光則

(10:00～11:00)　座長　會　川　義　寛

A105. メゾポーラスおよびミクロポーラス型含水酸化チタンのウラン吸着速度　(四国工試, 住友原子力) °大井健太, 加藤俊作, 菅坡和彦, 芦田啓次

A106. 粉体/粉体系におけるメカノケミカル法を応用した表面改質(東理大薬) 本田宏隆, 鈴木富美江, 石坂陸史, °小石真純

A～Gは講演10分, 討論5分; Hは講演15分, 討論5分

A107. CVDによるTa_2O_5薄膜の電気伝導　(中部大工) 岡田　勝, °深谷博幸, 井戸敏之

A108. 芳香族アミン電解重合膜の蓄電機能(理研) °中村英樹, 金子正夫

(11:00～12:00)　座長　金　子　正　夫

A109. シリカコロイドあるいはNafion膜に担持されたルテニウム複核錯体を触媒とする水の電解酸化(相模中研, Solar Energy Research) °本田憲治, A. J. Frank, 近藤　聖

A110. 電気刺激によって作動する伸縮機能高分子(茨城大教養) °長谷部真理子, 長田義仁

A111. 伸縮特性に及ぼす電界, 電流および環境効果(茨城大教養) °長谷部真理子, 長田義仁

A112. 伸縮挙動の可逆性とケミカルバルブへの応用(茨城大教養) °長谷部真理子, 原　政樹, 長田義仁

(13:00～14:00)　座長　岡　畑　恵　雄

A114. ビオロゲンミセルの酸化還元挙動(東工大工) °佐々木裕昭, 星野勝義, 佐治哲夫, 藤平正道, 青柳　茂

A115. アントラキノン界面活性剤ミセルの電気化学的特性(東工大工) °星野勝義, 佐治哲夫, 藤平正道, 青柳　茂

A116. フェロセンミセルの集合・離散コントロール(その2)(東工大工) °星野勝義, 佐治哲夫, 藤平正道, 青柳　茂

A117. ミセル溶液中におけるメチルビオロゲン－メチルビオロゲンカチオンラジカル間の電子交換反応(東工大工) °菅　耕作, 青柳　茂

（14:00～14:30）　　座長　藤　平　正　道

A118. 二分子膜被覆ナイロンカプセル膜を用いた電場による透過性制御（東工大工）°蜂屋　聡，岡畑恵雄

A119. スピン・ラベル法による脂質二分子膜の苦味物質応答（東大教養）平澤　冷，°阪本一央

【バイオ・メディカルと電気化学】

（15:15～16:30）　　座長　飯　田　武　揚

A123. HPLC－ECD（電気化学検出器）によるメチオニンの定量分析（東京慈恵医大）°岩本武夫，吉浦昌彦，入山啓治

A124. HPLC－ECD法によるカテコールアミン，アスコルビン酸および尿酸の定量分析（東京慈恵医大）°岩本武夫，吉浦昌彦，入山啓治

A125. 生体細胞電気特性計測システムの応用（理研，電波研，東芝）°柿沼貞徳，坂斉　誠，山中正昭

A126. 酵素サーミスターによるリン脂質の計測（幾徳工大，Lund大）°佐藤生男，小沢　忠，Bengt Danielsson

A127. グルコースセンサーとその性能（東京慈恵医大）°入山啓治，吉浦昌彦，岩本武夫，小西真人，栗原　敏

（16:30～17:30）　　座長　入　山　啓　治

A128. 好熱性細菌の酵素を用いるバイオセンサーの特性（第3報）スレオニンセンサーについて（埼玉大工）°飯田武揚，飯島　昇，川辺　健，三田村孝

A129. 抗原結合膜－多価抗体型酵素免疫センサーによるテオフィリンの定量（東理大薬）°志村武貞，河上明子，芳賀信，加藤百合子

A130. トリプシン修飾電極の特異的，非特異的応答性の定量化（阪大基礎工）°城　尚志，平山佳寿子，山本直登，坪村宏

A131. 培養細胞を用いる毒物センサー（東工大資源研，埼玉工大）軽部征夫，水井桂子，°鈴木正康，鈴木周一

第2日・（10月10日）

【バイオ・メディカルと電気化学】

（9:00～10:00）　　座長　相　澤　益　男

A201. 腸内細菌の電気化学的識別（東京農工大工）°松永是，中島壽昭

A202. 酵母及びマウス腹水胆肝がん細胞における細胞活性の電気化学的抑制機構（東京農工大工）°中島壽昭，松永　是

A203. 細胞機能の電気化学的制御－線維芽細胞と分極表面との相互作用－（東京農工大工，職訓大）°由良洋文，大道高弘，赤池敏宏，青柿良一

A204. 細胞機能の電気化学的制御－T，Bリンパ球の分離－（東京農工大工，職訓大）°由良洋文，大道高弘，高橋洋介，赤池敏宏，青柿良一

（10:00～11:00）　　座長　赤　池　敏　宏

A205. 細胞吸着の電気化学制御（筑波大物質工）相澤益男，°矢尾板仁，碇山義人

A206. 光半導体微粒子による殺菌(1)酵母の殺菌機構（東京農工大工）°和気仁志，中島壽昭，友田隆造，松永　是

A207. 光半導体微粒子による殺菌(2)殺藻剤としての応用（東京農工大工）°友田隆造，松永　是

A208. Escherichia coli B 休止菌体の性質におよぼす交流通電の影響（成蹊大工）°島田圭子，島原健三

（11:00～12:00）　　座長　佐　藤　生　男

A209. 大腸菌からの電流－resinの影響から見た特性－（東北大農）森崎久雄

A210. ピリジニウム型樹脂のバクテリア粘着作用（京工繊大）°川端成彬，林　隆哉，上野幸彦，松本継男

A211. 光合成モデルを利用した光電池開発の試み（静岡大教育）°八木達彦，小粥恵美

A212. 生物反応システムと電極との反応（島根大農）°落合英夫，澤　嘉弘，森河　亘

（13:30～14:15）　　座長　中　林　誠一郎

A216. ISFETのpH較正曲線の自動計測（東工大工）°余越紀之，宮原裕二，森泉豊栄

A217. SOS基板を用いた集積化酵素FETの製作（東工大工）°宮原裕二，森泉豊栄

A218. 電気的DNA導入法（東工大資源研）°民谷栄一，軽部征夫

（14:15～15:00）　　座長　芳　賀　　信

A219. 交流ポーラログラフィーによる油水界面におけるイオン促進移動反応の速度論的研究（京大農）°角谷忠昭，大堺利行，西脇義憲，千田　貢

A220. 膜内の電荷輸送に関するFluctuation Spectroscopyの試み（東大工，京大工）°中林誠一郎，藤嶋　昭，本多健一

A221. 光反射法でとらえた電極／溶液界面における交感神経作働薬の吸着（東京薬大）°楠　文代，伊藤国夫，高村喜代子

（15:00～16:00）　　座長　仁　木　克　己

A222. バイオリセプターモデル（東京農工大工）°松岡英明，牟田篤史，武川征弘

A223. 導電性高分子を用いた神経シナプス前膜モデル（筑波大物質工）相澤益男，°篠原寛明，白川英樹

A224. 車軸藻類節間細胞の液胞膜の興奮（新潟薬大）°菊山宗弘

A225. 電極表面における酸化還元酵素の電子移動制御（筑波大物質工）相澤益男，°矢吹聡一，碇山義人

（16:00～17:00）　　座長　軽　部　征　夫

A226. 銀電極上のフェリおよびフェロチトクロムCのSurface Enhanced Raman Scattering（SERS）（熊本大工）°谷口　功，井関正博，山口博子，安河内一夫

A227. 電極界面におけるチトクロム及びビピリジンのSERSによる吸着状態の観測（横浜国大工）°川崎由明，仁木克己

A228. Cytochrme Cの電気化学的性質(I)－Cytochrome Cの電極反応におけるその立体構造の役割－（東京農工大工，職訓大）°大道高弘，由良洋文，永田良平，赤池敏宏，青柿良一

A229. Cytochrome Cの電気化学的性質(II)－修飾電極とCytochrome Cの相互作用－（東京農工大工，職訓大）°大道高弘，由良洋文，石田正夫，永田良平，赤池敏宏，青柿良一

B 会 場

第1日・(10月9日)

【界面現象解析】

(9:00～10:00) 座長 水 流 徹

B101. FFTの適用による無電解めっき微量添加剤の濃度測定(東芝総研) °佐藤倫子, 鈴木雅行, 遠藤 璋

B102. 高温水溶液中におけるAlの耐圧, 耐食性(東理大理工) 小浦延幸, °雨宮一仁

B103. クーロスタット法による i_0 評価 ―溶融炭酸塩系への適用―(東北大工) °仁科辰夫, 内田 勇, 麦倉良啓, 板谷謹悟

B104. 腐蝕性n-GaP電極のインピーダンス特性(九工大) °白土竜一, 中村弘幸, 谷口弘志, 野上暁一

(10:00～11:00) 座長 鈴 木 雅 行

B105. チャンネルフロー電極法による鉄―クロム合金のアノード溶解(東工大工, 日本鋼管技研) °水流 徹, 近藤義孝, 西村俊弥, 春山志郎

B106. チャンネルフロー二重電極における定電流ステップ法の理論(東工大総合理工) °青木幸一, 徳田耕一, 松田博明

B107. カーボン・ファイバー円筒電極におけるクロノアンペロメトリー(東工大総合理工) °本田克哉, 青木幸一, 徳田耕一, 松田博明

B108. 回転リング・ディスク電極法による金属溶解反応における捕捉率低下原因の実験的検討(小山工専) °奥山 優, 糸井康彦

(11:00～12:00) 座長 青 木 幸 一

B109. 液―液界面におけるパラメーター共鳴流動の研究―(I)(職訓大, AHSジャパン) °脇田和則, 牧野 徹, 青柿良一, 仁木栄次

B110. 液―液界面におけるパラメーター共鳴流動の研究―(II)(AHSジャパン, 職訓大) °牧野 徹, 脇田和則, 青柿良一, 仁木栄次

B111. イオン交換膜電気泳動法における泳動イオンの検出(神工試, 山梨大工, 明大工) °川口明廣, 鈴木 喬, 竹内雍

B112. コンクリート中の塩分含有量測定器の開発(長岡技大, フロンテックス, 吉川産業) °山田明文, 程内和範, 本田哲夫, 橋田長一

(13:00～14:00) 座長 山 田 明 文

B114. 銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトル(5) 有機物質の影響(2)(立教大理) °松井光二, 池沢泰成, 斉藤宏, 戸田源治郎

B115. 銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトル(6) 1025 cm^{-1} band の挙動(2)(立教大理) °鈴木雅博, 池沢泰成, 斎藤 宏, 戸田源治郎

B116. 銀電極上でのアゾベンゼンの還元反応とSERS(化技研) °西原千鶴子, 新藤 斎, 平石次郎

B117. 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―SERSによる銀電極表面吸着種の観察―(化技研) °西原千鶴子, 新藤斎, 平石次郎

(14:00～15:00) 座長 小 林 健吉郎

B118. 光音響分光法を利用したメッキにおける光沢剤効果の検討(東大工, 京大工) °長江泰雄, 藤嶋 昭, 本多健一

B119. 偏光変調FT-IR反射分光法による電極～水溶液界面現象の研究I, 測定原理及び2～3の測定例(北大触研, IBM) °国松敬二, 関 元, W. G. Golden

B120. 5 ナノ米粒径単結晶を有する鉄亜鉛酸化物電極でのイオン・電子の界面移動について(武蔵野通研) °矢野総一, 関 昌浩, 佐藤寿彦

B121. クラウンエーテル含有膜の膜電位の光応答性(東北大薬) °安斉順一, 佐々木 洋, 上野昭彦, 長 哲郎

(15:00～16:00) 座長 国 松 敬 二

B122. 半導体―液体接合での電子移動速度の理論的考察(長岡技大) °小林健吉郎, 高田雅介, 岡本祥一

B123. 転換電子メスバウアースペクトロメトリーによるα-, γ-Fe_2O_3 ガスセンサーの σ in situ 分析(東大工) °藤浪真紀, 氏平祐輔

B124. ジルコニウムの水素吸収における表面域の影響(京大原子エネ研) °菊地 誠, 内藤静雄, 馬渕真人, 端野朝康

B125. ニッケル電極のひずみ面における吸着水分子の構造について(北大触研) °大森唯義

(16:00～16:45) 座長 野 上 暁 一

B126. メソカーボンの特異的吸着特性(山梨大工) °後藤修, 初鹿敏明, 鈴木 喬

B127. 合成水酸アパタイトの陽イオン交換特性(X), 各種合成水酸アパタイトとPb^{2+}イオンとの反応(山梨大工) °石垣恭市, 三宅通博, 鈴木 喬

B128. 合成水酸アパタイトの陽イオン交換特性(XI), Sn^{2+}イオンによる非晶質化(山梨大工) °小林智雄, 三宅通博, 鈴木 喬

(16:45～17:30) 座長 鈴 木 喬

B129. 陽極溶解形態のコンピューターシミュレーション"ピット形態モデルの検討"(東理大理工, 職訓大) °井手本康, 小浦延幸, 青柿良一

B130. 不安定核生成理論の研究―臨界核生成電位の測定と理論的検討(AHSジャパン, 職訓大) °牧野 徹, 青柿良一, 仁木栄次

B131. 金電析の速度論的解析(関東学院大工, 山王鍍金) °高橋正樹, 山下嗣人, 岩城泰彦, 荒巻芳幸

第2日・(10月10日)

【分子機能電極】

(9:00～10:00) 座長 木 谷 皓

B201. 電解重合有機薄膜(III) アミノピレン電解重合薄膜の電気化学的物性と構造(東京農工大工) °平林和彦, 大坂武男, 小山 昇

B202. 電解重合有機薄膜(IV) ポリ(アニリン誘導体)電解重合膜中に固定されたアニオン性レドックス化学種の電極反応(東京農工大工) °清水隆士, 大坂武男, 小山 昇

B203. 導電性高分子被覆電極の機能化(京大工) °弥田智一, 大谷 彰, 清水剛夫

B204. ポリアニリン膜電極の酸化物崩壊（阪大工）小林哲彦，°米山　宏，田村英雄

（10:00～11:00）　座長　森　島　洋太郎

B205. ポリアニリン被覆電極へのアニオンドーピング・脱ドーピング過程のインピーダンス法による検討（早大理工）谷ツ田雄司，°酒井浩志，平林崇之，逢坂哲弥

B206. ポリアニリン電極の有機レドックス種に対する応答（広島大工）°矢野　潤，木谷　晧，佐々木和夫

B207. 電解重合有機薄膜作製(I)アニリン誘導体電解重合薄膜被覆電極のelectrochemical diode特性（東京農工大工，東工大総合理工）°千葉和幸，大坂武男，小山　昇，大貫由紀夫，松田博明

B208. 半導体表面の有機分子膜形成およびその電気特性（筑波大物質工）相澤益男，°古木　真，碇山義人

（11:00～12:00）　座長　水　谷　文　雄

B209. 電気化学法による高分子薄膜の多層化およびその電気特性（筑波大物質工）°相澤益男，山田輝之，篠原寛明，白川英樹

B210. 陽極酸化重合によるポリーN-メチルフェノチアジンの合成（阪大理）°森島洋太郎，秋原　勲，野桜俊一

B211. 高分子N-メチルフェノチアジンの中心間相互作用に基づく特異的レドックス現象（阪大理）森島洋太郎，°秋原　勲，野桜俊一

B212. ビオロゲンポリイオンコンプレックス修飾電極（東北大工）°板谷謹悟，高橋秀行，内田　勇

（13:00～14:00）　座長　谷　口　　功

B214. 電極上に被覆されたビオローゲンポリマの電極反応ービオローゲンユニットの導入率と電極反応の速度論的パラメータおよび膜内での見かけの電子移動反応に対する拡散係数（東京農工大工，理研）°山本久生，大阪武男，小山　昇，金子正夫

B215. ビオロゲン誘導体によるアゾベンゼンの還元（東工大資源研）°南部洋子，五月女靖，遠藤　剛

B216. ビオロゲン単分子膜修飾電極（東工大工）°小倉仁志，佐治哲夫，藤平正道，青柳　茂

B217. アントラキノン単分子膜修飾電極の電極反応(その2)（東工大工）°荒木敏成，佐治哲夫，藤平正道，青柳　茂

（14:00～15:00）　座長　清　水　剛　夫

B218. クロノアンペロメトリーによる高分子被覆膜の不均一性の評価についての理論的考察（東工大総合理工）°松田博明，青木幸一，徳田耕一

B219. メタルフリーフタロシアニン／含水ポリビニルアルコール膜接合型サンドイッチ光電池（阪府大工）°上原　赫，岩井　孝，田中　誠

B220. メロシアニン混合膜被覆電極における吸収変化と光電気化学的挙動（繊高研）°水谷文雄，飯島誠一郎，田辺義一，津田圭四郎

B221. ポルフィリン／ポリピロール電極のメタレーションと酸素還元特性（豊田中研）°岡林克明，後藤文夫，阿部勝司，吉田　仰

（15:00～16:00）　座長　碇　山　義　人

B222. チトクロムCと速い電子移動が可能な分子機能修飾電極（熊本大工）°谷口　功，井関正博，梅北和英，山口博子，安河内一夫

B223. グルコースオキシダーゼ固定化電極におけるバイオエレクトロカタリシス（京大農）池田篤治，片所　功，亀井麻直，浜田博一，三木功次郎，°千田　貢

B224. ア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－その2（神工試）°分銅良直

B225. 化学修飾ガラス膜イオン選択性電極の研究（京大理）°前田浩平，岡崎　敏

（16:00～17:15）　座長　板　谷　謹　悟

B226. キノノイド修飾電極を用いた重金属イオンセンサー（神奈川大工）°藤井　明，新井五郎，安盛岩雄

B227. イオン注入法による鉄表面の着色(II)（埼玉工大工，理研）°岡部芳雄，高橋勝緒，岩木正哉

B228. キャスティングおよびプラズマ重合法により作成した高分子修飾電極の電気化学的挙動（茨城大教養）°本田克曲，水本　明，長田義仁

B229. プラズマ重合法による結晶性アントラセン薄膜の作成とその特性（茨城大教養）°水本　明，長田義仁

B230. 液晶膜被覆電極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）°岡島武義，広川友明，大坂武男，小山　昇

C　会　場

第1日・(10月9日)

【真空技術と低圧・高圧化学】

（9:00～10:00）　座長　手　塚　　還

C101. 高真空下における電磁バルブによるガス圧制御（電通大）坂田　朗，和田節子，水谷孝男

C102. 放電により生成した窒素－水素化合物のゼオライトへの吸着（青山学院大理工）°内倉　健，神崎　愷，松本　修

C103. イオン化蒸着によるダイヤモンド薄膜の結晶構造（東京農工大工）佐藤祐太，°毛利敏男，難波義捷

C104. イオン化蒸着によるダイヤモンド薄膜の成長機構（東京農工大工）°皆藤新一，中田義昭，毛利敏男，難波義捷

（10:00～11:00）　座長　長　田　義　仁

C105. イオン化蒸着によるBN薄膜の形成（東京農工大工）周　鶻飛，毛利敏男，難波義捷

C106. プラズマ放電による炭素薄膜の作成（東京電機大工）°小林健二，六倉信喜，町　好雄

C107. CO_2プラズマによる金属－カーボン混合膜のエッチング（名大工，名城大理工）堀　　勝，服部秀三，米田高志，森田慎三

C108. プラズマジェットを用いた真空中での微粒子生成（東大理，電通大）田辺俊彦，尾中　敬，中田好一，上條文夫，坂田　朗，和田節子

（11:00～12:00）　座長　森　田　慎　三

C109. グロー放電プラズマを利用した無機化合物の液相直接還元反応（茨城大教養）°山田勝幸，本田克典，長田義仁

C110. グロー放電プラズマを利用した有機化合物の液相直接還元反応（茨城大教養）°本田克典，山田勝幸，長田義仁

C111. 高周波プラズマ中でのベンゼンの反応機構に関する考察－主として重水素効果について－（埼玉工大）°矢島龍彦，土屋敦彦，手塚　還

C112. ガラス表面のプラズマ誘起ラジカルとその反応（岐阜薬大）°葛谷昌之，河口　徹，水谷聖子，奥田高千代

【電子材料】

（15:30～16:45）　座長　馬　場　宣　良

C124. αおよびβ－PVDF蒸着膜特性（横浜国大工）°三田和弘，湯田坂雅子，中西和美

C125. メチルビオロゲン／GaAs接合系の光導電性（横浜国大工）°稲葉静江，湯田坂雅子，中西和美

C126. アニリン系高分子のMSセル（東京農工大工）°塩崎和良，田坂　茂，宮田清蔵

C127. ドープした銅フタロシアニンを用いた光電変換素子（東京農工大工，理研）°添田善弘，田坂　足，宮田清蔵，山田　瑛

C128. 銅フタロシアニン塗膜太陽電池におよぼす結晶構造の影響（茨城大工）°長沼整子，竹内　学，長坂秀雄

第2日・（10月10日）

【表示素子】

（9:00～10:00）　座長　野　村　健　次

C201. 電着法によるニッケル酸化物薄膜の生成とその EC 特性（都立大工）西山直樹 °川上光一，森崎重喜，馬場宣良

C202. 電着モリブデン酸化物薄膜のエレクトロクロミズム（その2）（都立大工）°西山直樹，森崎重喜，馬場宣良

C203. 反応性スパッタ法を用いた IrOx 薄膜のエレクトロクロミック特性（東工大工）藤原良治，°河手信一，小田俊理，清水　勇

C204. 塗布型ポリマーを用いた IrOx エレクトロクロミック表示素子（埼玉大工）荒川和広，中川靖夫，原　正史，°勝部昭明

（10:00～11:00）　座長　清　水　　勇

C205. プルシアンブルー修飾電極の挙動（東北大工）°板谷謹悟，内田　勇

C206. 無機イオン交換体を用いたECD（名大工）°桑原勝美，中村宏明，杉山幸三

C207. ポリタングステン酸イオン電着から合成した WO_3 膜エレクトロクロミック材料（東工大資源研）山瀬利博，°佐々木　洋，元脇龍博

C208. a-WO_3／1MLiClO$_4$-PC エレクトロクロミック・ディスプレイの光照射劣化（旭硝子）°安藤英一，松広憲治，増田泰士

（11:00～12:00）　座長　山　瀬　利　博

C209. WO_3 薄膜のフォトクロミズム着色機構（東大生研）°西村直樹，會川義寛，鋤柄光則

C210. 導電性高分子薄膜／シリコン系のフォトエレクトロクロミィー（阪大工）°若本浩一，米山　宏

C211. 溶解－酸化還元対型ECDの動作モデル解析（日電光研）°平井良彦，上野敏彦，谷　千束

C212. 高分子－無機導電体複合膜ECDの発消色特性（三菱電機材料研）°増見達生，野村健次，平山佳寿子，小野　博

（15:15～16:15）　座長　山　元　　明

C223. 光電気泳動と画像表示（東大生研）°會川義寛，高橋章，鋤柄光則

C224. Y_2O_3：Eu 蛍光体等における La 固溶の効果（豊橋技大）°東　　亨，立木秀康，上野晃史，小寺嘉秀

C225. 2価ユーロピウムで付活したアルカリ土類金属ケイ酸塩，およびアルカリ土類金属フッ化物蛍光体の製造と特性（豊橋技大）°中村浩俊，小寺嘉秀，上野晃史，立木秀康

C226. $ZnAl_2O_4$：Mn 蛍光体への MgO および CdO の添加効果（豊橋技大）°森茂龍一，立木秀康，上野晃史，小寺嘉秀

（16:15～17:15）　小　寺　嘉　秀

C227. LaOCl：Tb 蛍光体の白黒投写管への応用（東芝総研）津田信之，玉谷正昭

C228. 長残光 CaS：Mn^{2+} 蛍光体（NHK基礎研，三井金属中研）中沢叡一郎，°河村隆典，立岩宏則，原田　昇，高辻和彦，佐藤淳和，徳永　博

C229. CaS 系蛍光体のブラウン管への応用（日立中研，日立茂原，日立デバイス）°山元　明，恵　弘一，鈴木輝喜，上原保彦，森田安一，石垣利昌

C230. CaS・Ce・Cl 薄膜のエレクトロルミネセンス（ソニー）°中田　諭，小川正孝，下馬隆司，吉岡泰輔

D　会　場

第1日・（10月9日）

【電気化学反応】

（9:00～10:00）　座長　小　林　勝　義

D101. 電極上のナフィオン薄膜中に固定されたレドックス化学種の電極反応（東京農工大工，日本女子大）°後河内透，大坂武男，小山　昇，三瓶祥子，中村節子

D102. N－ヒドロキシペプチド－鉄(Ⅲ)錯体の電気化学的挙動（東京農工大工）°清水一幸，大坂武男，小山　昇，秋山雅安

D103. 回転グラファイト電極におけるクロルプロマジンの酸化反応とリン酸イオンの触媒効果（東京薬大，東京農工大工）°井上　哲，楠　文代，高村喜代子，小山　昇

D104. ジヒドロリポアミド－鉄(Ⅱ)の還元能に関する電気化学的考察（東工大資源研）°木島正志，南部洋子，遠藤　剛

（10:00～11:00）　座長　楠　　文　代

D105. カラム電解ストップトフロー分光法による9－フェニルアントラセン陽イオンラジカルの研究（京大理，山口大工）°野崎浩一，長岡　勉，波多野博行，岡崎　敏

D106. ポリピロールの電気化学的ドーピング（東大工，京大工）°岡野光俊，藤嶋　昭，本多健一

D107. メチルビオロゲンのノーマルパルスポーラログラムにおける吸着波の解析とそのシミュレーション（横浜国大工）°小林勝義，仁木克己

D108. 有機金属化合物の炭素－金属結合における金属イオンの電子受容力について（北大触研）°能登谷玲子，松田秋八

（11:00～12:00）　座長　荒　又　明　子

D109. カルボニル化合物酸化に対する白金電極上のad-atomの効果の比較（山梨大工）°柴田正実，本尾　哲

D110. 酸，アルカリ性水溶液中でのCO酸化反応に対するⅥ族（S，Se，Te）ad-atomの効果（山梨大工）°柴田正実，本尾　哲

D111. 一酸化炭素の酸化反応に対するPb-Pt極の触媒活性（徳島大工）°松井　弘，久野武夫，佐立和則，寺沢敏夫

D112. COの電気化学的酸化（北大理）喜多英明

（13:00～14:00）　　座長　喜　多　英　明

D114. ad-atomの触媒効果の諸測定法による結果の比較（山梨大工）°本尾　哲，柴田正実

D115. 白金単結晶（111）（100）（110）面のギ酸の電気化学的挙動（山梨大工）°本尾　哲，古屋長一

D116. 酸素吸着性ad-atomの金電極上における電気化学的挙動（山梨大工）°渡辺政広，本尾　哲

D117. 白金単結晶高指数面上での水素および酸素吸脱着ボルタングラム（その2）（山梨大工）°古屋長一，本尾　哲

（14:00～15:00）　　座長　古　屋　長　一

D118. 赤外反射法でみたイリジウム上のメタノール電解酸化反応（北大触研）°荒又明子，山崎忠良，延与三知夫，清野和夫

D119. メタノール酸化の速度に対する大被覆率の効果（徳島大工）°松井　弘，久野武夫，寺沢敏夫

D120. SPE膜電極の挙動(6)膜電極の特性（北大理）°中島弘司，喜多英明

D121. SPE膜電極の挙動(7)種々のPt-SPE膜電極のH_2，O_2電極反応（室蘭工大，北大理）°石川英彦，　成田和之，冨士川計吉．中島弘司，喜多英明

（15:00～15:45）　　座長　松　井　　弘

D122. SPE膜電極の挙動(8)SPE膜電極を用いるH_2-O_2燃料電池の特性（室蘭工大，北大理）°成田和之，石川英彦，冨士川計吉，中島弘司，喜多英明

D123. Pd電極上のオレフィン還元機構（室蘭工大，北大理）°菊地弘一，冨士川計吉，嶋津克明，喜多英明

D124. 半導体電極上の水電解における金属メッキの影響(5) n-GaAsの貴金属析出による促進と基板安定化の試み（室蘭工大，北大理）°中橋正信，冨士川計吉，　魚崎浩平，喜多英明

（15:45～16:30）　　座長　冨士川　計　吉

D125. グラファイト電極におけるガス発生特性（茨城通研）°荒川正泰，山木準一

D126. 空気極における中間体分解速度の電極電位に及ぼす影響（茨城通研）°平井敏郎，山木準一

D127. 鉄ーコバルト系スピネル型酸化物の電極挙動（慶大理工）°高橋　覚，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

（16:30～17:30）　　座長　美　浦　　隆

D128. 白金アノードの厚い酸化層生成と白金の損耗，活性化現象との関係（横浜国大工）高橋正雄

D129. 酸素発生アノードとしての白金の損耗に及ぼす有機物質の影響（横浜国大工）°梶原さをり，高橋正雄

D130. 硝酸鉛浴における電析鉛樹枝晶の成長機構（埼玉大工）°野口文雄，高荷晶承，飯田武揚，三田村　孝

D131. アルカリ中での電池亜鉛の水素発生型溶解の抑止法としてのアマルガム化の効果（横浜国大工）高橋正雄

第2日・（10月10日）

【電子材料】

（9:15～10:15）　　座長　宮　田　清　蔵

D202. Fe_3O_4-γ-Fe_2O_3中間酸化薄膜の保磁力（東工大総合理工）°森川陽介，並河　建，山崎陽太郎

D203. 光磁気記録に用いるGd-Fe垂直磁気異方性膜の真空蒸着法による合成(Ⅱ)（東工大総合理工）°橋本真吉，山崎陽太郎，並河　建

D204. 三次元構造を有する結晶粒界モデルを用いた，薄膜中の拡散の解析（東工大総合理工）°遠藤惣銘，山崎陽太郎

D205. γ-In_2Se_3の圧縮成形とその特性　（横浜国大工）°金子若彦，湯田坂雅子，中西和美

（10:15～11:15）　　座長　熊　代　幸　伸

D206. 新しい手法による2，3の金属硫化物の合成とその導電性（東工大資源研）°谷口　敦，山本隆一

D207. イオンプレーティングZn_3P_2の膜特性（横浜国大工）°長谷川光利，湯田坂雅子，中西和美

D208. InSe蒸着膜の電気的性質（横浜国大工）°松岡　徹，湯田坂雅子，中西和美

D209. SiO_2上のIn_2Te_3膜形成（横浜国大工）°松浦　淳，湯田坂雅子，中西和美

（11:15～12:00）　　座長　山　崎　陽太郎

D210. GaSe蒸着膜の特性(2)（都立大工）°志村美知子，伊藤　新，馬場宣良

D211. BP単結晶ウエハーの作成と評価（電総研）熊代幸伸，岡田安正，権田俊一

D212. BP単結晶ウエハーを用いた表面障壁型ダイオード（電総研）熊代幸伸，権田俊一

（15:15～16:00）　　座長　額　縁　明　伯

D223. LEC法によるGaAs単結晶の作成と電気特性（光共同研）°小保方　武，寺嶋一高，江森春夫，稲田知己，佐藤孝，福田承生

D224. 電子線回折法によるGaAs加工層の観察　（日立電線，茨城大工）°青山正義，大貫光明，浦尾亮一

D225. SSD法による（InGa）Pの生成（横浜国大工，日本化学）愛川浩功，木村　誠，湯田坂雅子，中西和美

（16:00～16:45）　　座長　中　西　和　美

D226. クロライド法による$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$気相成長の熱力学計算（東京農工大工）額縁明伯，関　　寿

D227. パルスエピタキシャル法によるGaAsの気相成長（東京農工大工）額縁明伯，関　　寿

D228. 低い成長速度でMBE成長したGaAs（日本工大，東京工高）°大川一彦，轡田　昇，飯塚完司，中村洋一，鈴木敏正

E　会　場

第1日・（10月9日）

【エネルギー貯蔵変換の化学】

（9:00～10:00）　　座長　岸　尾　光　二

E101. 熱分解型金属被覆チタン電極の電解特性におよぼす塗付液組成の影響（横浜国大工）°小原光晴，星野謙一，神谷信行，太田健一郎

E102. 酸素発生アノードとしての白金族被覆チタン電極の損耗に及ぼす硫酸濃度の影響（横浜国大工）°苅込時夫，高橋正雄

E103. 塩水電解用高性能アノードとしての白金族の特徴と応用（横浜国大工）°苅込時夫，高橋正雄

E104. アモルファスPt-Zr合金の電極触媒特性（北大触研，リケン，東北大金研）°町田憲一，延与三知夫，戸田幸生，増本　健

（10:00～11:00）　　座長　延　与　三知夫

E105. 積層型回転二重電極電解槽による稀薄溶液からの重金属の回収に関する一考察（北大工）°佐々木　健，新野祐二，石川達雄

E106. 電極材料としての黒鉛及び炭素繊維の耐臭素腐蝕性（化技研）金子茂十士，°近藤和吉，水田　進，藤井欽二郎

E107. 鉄－塩素系ハイブリッドプロセスによる硫化水素からの水素製造（化技研）近藤和吉，°水田　進，藤井欽二郎

E108. Mg-S-I系熱化学法水素製造サイクルの熱効率（化技研）°熊谷俊弥，進藤勇治，水田　進

（11:00～12:00）　　座長　水　田　　進

E109. 水素製造ハイブリッドサイクルにおけるSO_2電解の高効率化（東大工）°川田達也，岸尾光二，山内　繁，笛木和雄

E110. 酸素発生反応としての硫酸の熱分解（横浜国大環境研）°田川博章，遠藤貴之

E111. 金属錯体を含む熱電池の熱起電力（東北工試）池庄司民夫

E112. 塩素雰囲気下で加熱処理を行なったフッ化グラファイトの初期放電特性（京大工）渡辺信淳，°萩原理加，野川　薫　中島　剛

（13:00～14:00）　　座長　池庄司　民　夫

E114. ポリ（2,5－チエニレン）型ポリマーとそのリチウム電池，亜鉛2次電池への応用（東工大資源研）°山本隆一，座間正信，佐藤正昭，実近健一，山本明夫

E115. ヨウ素と非共役系ポリマーの付加体を正極に用いるリチウム電池及び亜鉛2次電池（東工大資源研）°杉本宏次，菱沼祐一，山本隆一，山本明夫

E116. V_2O_5などのバナジウム酸化物へのリチウムの挿入（慶大理工）°村主欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

E117. 活性炭素繊維を電極に用いたリチウム電池，および電気二重層キャパシターの充放電特性，および自己放電（花王石鹸，阪大工）°八島　浩，野上　隆，三川　礼

（14:00～15:00）　　座長　山　本　隆　一

E118. $LiAlCl_4$および$NaAlCl_4$系溶融塩浴の構造解析（東理大理工，原研）小浦延幸，°大野英雄，°棟田高行，高橋節子

E119. $AlCl_3$-NaCl系溶融塩の浴組成変化と構造変化（東理大理工，原研）°高橋節子，大野英雄，棟田高行，小浦延幸

E120. Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極の開発－正極反応の検討－（東理大理工）°高見則雄，小浦延幸

E121. ホルムアルデヒド燃料電池 Ⅰ．貴金属電極上のアルカリ性HCHO陽極酸化（北大触研）延与三知夫

（15:00～16:00）　　座長　渡　辺　政　広

E122. ホルムアルデヒド燃料電池 Ⅱ．銅およびラネー銅電極上のアルカリ性HCHO陽極酸化（北大触研）延与三知夫，°町田憲一

E123. ホルムアルデヒド燃料電池 Ⅲ．メタノールおよびギ酸燃料電池との比較（北大触研）延与三知夫

E124. 陽分極時の（W, M_0）C触媒の高活性化現象の解明－直接型メタノール燃料電池の研究(12)（日立中研）°石川晃，工藤徹一，川村　剛，岡本博司

E125. 電極触媒（W, M_0）Cの組成とメタノール酸化活性－直接型メタノール燃料電池の研究(13)（日立中研）°川村剛，岡本博司，石川　晃，工藤徹一

（16:00～17:15）　　座長　佐々木　　健

E126. 燃料電池用ガス拡散電極の高出力密度化－カーボンブラック，PTFEの高分散の効果（山梨大工）本尾　哲，°蒔田一之，宇佐美浩之，渡辺政広

E127. ガス拡散電極（粉末プレス法，H_2SO_4，O_2，Pt-CB）の高電流密度化（山梨大工）本尾　哲，°伊藤　孝，古屋長一

E128. ガス拡散電極の亜鉛電解への応用（その2）（山梨大工）本尾　哲，°青木　護，古屋長一

E129. ガス拡散電極を用いる水電解（山梨大工）本尾　哲，°平田芳樹，古屋長一

E130. ガス拡散電極によるメタノール酸化（その2）（山梨大工）本尾　哲，佐野昭彦，°古屋長一

第2日・（10月10日）

（9:00～10:00）　　座長　神　谷　信　行

E201. リン酸型燃料電池用カーボン材料の腐食について（I）触媒担体カーボン（三菱電機中研）°塩田　久，村橋俊明，平田郁之

E202. リン酸型燃料電池用カーボン材料の腐食について（Ⅱ）電極基材／セパレータ（三菱電機中研）°塩田　久，　村橋俊明，平田郁之

E203. リン酸型燃料電池電極系のXMA－SEM観察（三菱電機中研・材料研）°荒金　淳，尾高正志，西浦久和，村橋俊明，平田郁之

E204. 溶融炭酸塩系の酸素電極反応（東北大工）°麦倉良啓，黒江　聡，仁科辰夫，板谷謹悟，内田　勇

（10:00～11:00）　　座長　内　田　　勇

E205. 溶融炭酸塩型燃料電池における電極材料の高温耐食性について－Ni，Co系材料について（大工試，東邦金属）°柳田昌宏，宮崎義憲，棚瀬繁雄，谷本一美，仲田公夫，谷沢和彦，児玉皓雄

E206. 電解酸化リチウム化処理を行ったニッケル板の表面状態（鈴鹿工専，東芝総研）°小倉弘幸，伊藤八十四，村田謙二，瀬田曜一，城上　保

E207. 溶融炭酸塩型燃料電池における電解質の熱特性について―アルカリ土類金属を含む炭酸塩の熱特性（大工試）°宮崎義憲，柳田昌宏，棚瀬繁雄，谷本一美，児玉皓雄

E208. 溶融炭酸塩の導電率測定（大工試）児玉皓雄，宮崎義憲，柳田昌宏，°棚瀬繁雄，谷本一美

（11:00～12:00）　座長　児　玉　皓　雄

E209. 溶融炭酸塩型燃料電池内の電流・温度分布の解析（日立機械研）藤村秀和，小林成嘉

E210. 溶融炭酸塩形燃料電池の開発(2)アノードのクリープ特性について（三菱電機中研）°藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明，平田郁之

E211. 溶融炭酸塩形燃料電池の開発(3)単セルの負荷特性について（三菱電機中研）°漆畑広明，佐藤一直，藤田洋司，村橋俊明，平田郁之

E212. 固体電解質薄膜の作成と燃料電池への応用(1)（東工大総合理工）°住谷秀一，並河　建，山崎陽太郎

F　会　場

第1日・(10月9日)

【高温・低温化学】

（9:30～10:45）　座長　初　鹿　敏　明

F103. 溶融塩電解によるアルカリ金属バナジウムブロンズの合成（山梨大工）金子吉一，田草川博，°児島弘直

F104. 塩化ジルコニウム(Ⅳ)からの炭化ジルコニウム粉末の合成（埼玉大工）°池田　勉，森　利之，飯田武揚，三田村孝

F105. 酸素雰囲気における複合フェライトの安定性（横浜国大工）°新井博之，太田健一郎

F106. 溶融三元系 $LiNO_3$-$NaNO_3$-KNO_3 共融混合物の陽イオンの内部移動度（東工大総合理工）°明石潤子，岡田　勲

F107. $MgCl_2$-NaClおよび$MgCl_2$-KCl 2元系混合融体の屈折率（千葉大工）°富永淳二，岩舘泰彦，五十嵐一男，持永純一

（10:45～12:00）　座長　岡　田　　勲

F108. 溶融チオシアン酸セシウムのX線回折法による構造解析（千葉大工，原研）°室伏光寿，五十嵐一男，岩舘泰彦，持永純一，大野英雄

F109. 溶融硫酸水素アンモニウム～硫酸水素ナトリウムの溶解特性（山梨大工）°平山成生，日方　元，前田任徳，初鹿敏明，鈴木　喬

F110. 塩化物及びフッ化物融体中のオキサイドイオンの除去（東北大工）°黒江　聡，麦倉良啓，仁科辰夫，板谷謹悟，内田　勇

F111. 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5報）電極設計因子に関する実験的検討（北大工）岡崎方紀，近田昭一，°石川達雄

F112. 溶融アルカリハライド中での卑電位領域における電極反応（京大工）°竹中俊英，伊藤靖彦，大石　純

【固体電解質】

（14:15～15:00）　座長　鈴　木　健　之

F119. アルカリ金属ハライドとクリプタンド〔2.2.2〕との錯体のハライドイオン電導性（阪大工）°野上　隆，藤本雅治，三川　礼

F120. 長鎖アルキル基を有する4級アンモニウムブロマイドの共融組成混合物の臭素イオン電導性（阪大工）°清水　淳，野上　隆，三川　礼

F121. 高分子固体電解質に関する研究(X)：無機塩を溶存した脂肪族ポリエステルのイオン伝導性（上智大理工）緒方直哉，讃井浩平，渡辺正義，°陸川政弘

（15:00～16:00）　座長　吉　村　昌　弘

F122. $CaTiO_3$ を母体とした固溶体の酸化物イオン－電子混合導電性（鳥取大工）江坂享男，°萬ヶ原　徹，岩原弘育

F123. ペロブスカイト型酸化物の酸素透過膜への応用（九大総合理工）°寺岡靖剛，古川祥一，山添　昇，清山哲郎

F124. ペロブスカイト型酸化物における酸素拡散（東大工）°石垣隆正，山内　繁，水崎純一郎，笛木和雄

F125. CeO_2-CaO 系蛍石型酸化物における酸化物イオン伝導（九大総合理工）°荒井弘通，国崎敏哉，清山哲郎

（16:00～17:00）　座長　水　崎　純一郎

F126. 電子伝導を含むジルコニアの等価回路〔I〕（豊田中研）松井　昇

F127. 種々の水熱溶液中におけるYSZ結晶の溶解と析出（東工大工材研，住金鉱山）°吉村昌弘，日向健裕，宗宮重行

F128. Bi_2O_3-WO_3 系凝固体の結晶構造と電気伝導（東京農工大工）°保坂栄二，山崎　務，鈴木健之

F129. Bi_2O_3-M_0O_3-WO_3 系凝固体の結晶構造と電気伝導（東京農工大工）°池上正克，山崎　務，鈴木健之

第2日・(10月10日)

【表面処理による機能性成膜技術】

（9:45～10:45）　座長　高　谷　松　文

F204. 無電解銅メッキの電気化学的検討（早大理工，日本鉱業中研）°永田弘人，松田　克，小岩一郎，逢坂哲弥，吉井敏文

F205. 無電解Ni-W-P合金皮膜の作成とその特性（早大理工，沖電気）小岩一郎，°西川雅夫，逢坂哲弥，沢井秀夫，黒木賢二

F206. 垂直磁気異方性を有する無電解Co合金皮膜の磁気特性（早大理工，日電マイクロ研）小岩一郎，°岡部　豊，松原浩，戸田雅規，山西敬亮，逢坂哲弥，後藤文男，伊東　進

F207. Ni-C_0-BN皮膜の電析（阪府大工）°古川直治，林忠夫

（10:45～12:00）　座長　古　川　直　治

F208. Cr-SiC分散めっきの耐磨耗性（千葉工大）°高谷松文，寺島慶一，峯岸知弘，松永正久

F209. 低融点溶融塩浴からの高融点金属被膜の生成(Ⅳ)（山梨大工，昭和女子大）平山成生，°初鹿敏明，鈴木　喬，早川保昌

F210. 遷移元素イオンの陽極酸化アルミニウム皮膜中への封入（都立大工，日本メクトロン）°馬場宣良，勝野和正，川田淳一郎

F211. CVD法によるタングステンカーバイド被膜の生成に及ぼす炭化水素の影響（東邦金属，京大工）三喜田　浩，°仲田公夫，鄭　容宝，中島　剛，渡辺信淳

F212. CVD法により作成した二硫化モリブデン（MoS_2）薄膜を正極とするリチウム電池の充放電特性（京大工）渡辺信淳，°鄭　容宝，中島　剛

【有機電気化学】

（13:00～14:00）　座長　松　村　功　啓

F214. 電極反応による活性窒素種の発生とその反応 第11報 テトラヒドロフラン類の陽極アミノ化（東工大総合理工）°渕上寿雄，野中　勉

F215. 陰極エステル化（東工大総合理工，カリフォルニア大）°粟田武志，渕上寿雄，野中　勉，Manuel M. Baizer

F216. カダレンおよびオイダレンの陽極酸化（近畿大理工，阪市工研）松原義治，°内田年昭，村本慶博，西口郁三，平島恒亮

F217. 電極還元反応を用いる2－ニトロ安息香酸誘導体の分子内環化反応（阪市工研）°西口郁三，平島恒亮

（14:00～15:00）　座長　西　口　郁　三

F218. ポリビニルトルエンの電解塩素化（東洋曹達企画研，山口大工）清田　徹，°渡辺博幸，秋元　明，森田昌行，山本博司，松田好晴

F219. ポリビニルトルエンの電解臭素化（山口大工，東洋曹達企画研）°松田好晴，森田昌行，山本博司，清田　徹，渡辺博幸，秋元　明

F220. クロルトリメチルシラン存在下に於ける有機ハロゲン化合物の電極還元反応（京大工）庄野達哉，松村功啓，°加藤　晋

F221. 種々の均一金属錯体触媒によるCO還元反応の活性化（山口大工）°小倉興太郎，山崎慎司，吉田一朗

（15:00～15:45）　座長　淵　上　寿　雄

F222. 電気化学的に生成したスーパーオキサイドイオンと種々の複素環式化合物との反応性（東京農工大工）°広川友明，大貫由紀夫，秋山雅安，大坂武男，小山　昇

F223. 半導体電極を用いた2～3の有機電極反応（熊本大工）°谷口　功，村上　寛，山口博子，安河内一夫

F224. ビアンスロン類の電子移行反応とその構造変化（東北大薬，ウィスコンシン大学）°末永智一，長　哲郎，D. H. Evans

（15:45～16:30）　座長　末　永　智　一

F225. キノノイドポリマー修飾電極を用いたNADHの酸化（神奈川大工）°松下宗子，新井五郎，安盛岩雄

F226. 電解重合有機薄膜(I)アニリン誘導体電解重合薄膜の物性と構造（東工大総合理工，東京農工大工）°大貫由紀夫，松田博明，大坂武男，小山　昇

F227. 間接電解における低分子／高分子メディエータの比較検討（東工大総合理工）°滝口　剛，野中　勉，渕上寿雄

G　会　場

第1日・（10月9日）

【光電気化学】

（9:00～10:00）　座長　森　崎　　弘

G101. 還元TiO_2による各種水溶液からの水素生成反応の挙動（東工大資源研）°工藤昭彦，堂免一成，大西孝治

G102. Pt-TiO_2電極の電気化学的挙動（北大理）°米田　龍，魚崎浩平，喜多英明

G103. 発光測定によるn型TiO_2および$SrTiO_3$電極の光酸素発生反応中間体の研究（阪大基礎工）°小川　久，森田清之，中戸義礼，坪村　宏

G104. Ta_2O_5，Nb_2O_5添加および還元したTiO_2の光音響スペクトル（豊田中研）°吉田友幸，松井　昇，吉田　仰，森本英武

（10:00～11:00）　座長　坂　田　忠　良

G105. ステアリン酸単分子膜被覆TiO_2表面への光電気化学的画像形成（東大工，名工大，京大工）°藤嶋　昭，加藤民彦，前川悦朗，本多健一

G106. 芳香族化合物の光電解酸化を用いたパターン型成法（NHK総研）°益田秀樹，大野　信

G107. スピネル型酸化物の光電気化学挙動(1)（宇都宮大工）°松本泰道，大前　優，佐藤栄一

G108. 希土類元素をドープしたタングステンブロンズ・チタンブロンズを電極とする電気化学光電池の特性について（芝浦工大）本山俊光，片山　巌，°荻野速雄

（11:00～12:00）　座長　佐　藤　真　理

G109. Fe_2O_3薄膜電極のキャラクタリゼーションと特性（東大工，京大工）°中島靖雄，伊藤公紀，菊池英治，中尾正史，本多健一

G110. 電荷分離効果を持つ多層薄膜の設計と電気化学的特性（阪大産業研）°藤井政俊，川合知二，河合七雄

G111. 光溶解反応を利用したCdSe焼結体の構造観察（岐阜大工）°杉浦　隆，箕浦秀樹，上野康定

G112. n-InP電極の電気化学特性（九工大）°中村弘幸，白土竜一，野上暁一

（13:00～14:00）　座長　米　山　　宏

G114. 粒状金属薄膜をコートしたn-GaP電極の光電気化学的性質（電通大）°森崎　弘，菅原尚洋，小野　洋，矢沢一彦

G115. 半導体および白金電極を用いたアルデヒド類の光電気化学的合成（熊本大工）°谷口　功，林田輝昭，山口博子，安河内一夫

G116. 半導体界面で進行する短寿命ラジカル反応の検討（東大工，京大工）°中林誠一郎，藤嶋　昭，本多健一

G117. レーザー光パルスに対する半導体－電解質溶液界面の過渡応答(III)（分子研）°坂田忠良，橋本和仁

（14:00～15:00）　座長　松　本　泰　道

G118. タングステン，モリブデン，あるいは鉄シリサイドで被覆したp-n 接合Si電極によるHIの光分解（阪大基礎工）°岩壁　靖，平本昌宏，中戸義礼，坪村　宏

G119. 金属酸化物薄膜で被覆したp-n接合Si電極の効率および安定性に及ぼす要因（阪大基礎工）°矢野博之，平本昌宏，中戸義礼，坪村　宏

G120. MIS接合型シリコン電極を用いた湿式光電池（阪大

基礎工）°岩多浩志，松村道雄，坪村　宏

G121. Siを用いた複合電極系の光電気化学特性（早大理工）弘田成弥，°林　豪敏，船岡英彦，船岡宏太郎，逢坂哲弥

（15:00～16:15）　座長　川　合　知　二

G122. Cu_2O湿式太陽電池の電極反応（茨城大工）°川上正洋，竹内　学，金子冨士男，長坂秀雄

G123. 電着p-CdTe薄膜上での光電気化学的水素発生－効率向上の試み（北大理）°高橋　誠，魚崎浩平，喜多英明

G124. p-GaAs/電解質溶液界面でのエレクトロルミネッセンス（北大理）°魚崎浩平，喜多英明

G125. p-GaP光電極による非水電解液中でのCO_2の光還元（名工大）池田章一郎，斉藤康久，°伊藤　要

G126. p型半導体への貴金属担持効果のセパレーションファクターによる検討（東大工，京大工）°吉原佐知雄，岡田比斗志，藤嶋　昭，本多健一

（16:15～17:30）　座長　箕　浦　秀　樹

G127. 酸化物半導体粒子の光触媒活性の支配因子について（北大触研）°佐藤真理，門脇　通，山口経一

G128. 光応答半導体の各種合成法と光触媒活性（明星大理工）°原田久志，上田豊甫

G129. 金属担持半導体粉末の光触媒活性と担持金属の効果（長岡技大）°石塚　豊，乗松幸示，野坂芳雄，三山　創

G130. 白金シリサイドで保護した清浄表面と欠陥表面を有するシリコンの光触媒の応用（阪大工）°松本信之，米山　宏

G131. 複合p-nシリコン光触媒による水素発生（阪大産研）°大見興一，藤井政俊，川合知二，河合七雄

第2日・(10月10日)

（9:00～10:00）　座長　魚　崎　浩　平

G201. $SrZrO_3$から作った光触媒による水の光分解（化技研）°米村道子，関根忠雄，上田　壽

G202. Sr_2TiO_4と$SrTiO_3$による光触媒反応（化技研）°関根忠雄，米村道子，村田重夫，田中啓一，上田　壽，竹盛欣男

G203. 微小結晶硫化亜鉛の光触媒能（阪大工，分子研，奈良工専）°柳田祥三，川上　浩，橋本和仁，坂田忠良，朴　鐘雩桜井　洸

G204. C_0粒子径を制御したC_0/TiO_2の光触媒反応によるメタノール分解（豊橋技大）°秋山善一，立木秀康，上野晃史，小寺嘉秀

（10:00～11:00）　座長　松　村　道　雄

G205. 銀塩水溶液に懸濁させた酸化チタンの光触媒反応－表面吸着2－プロパノール，銀イオンによる正孔，電子の捕捉（京大工）°大谷文章，西本清一，鍵谷　勤

G206. 半導体光触媒によるアルコール類の酸化（阪市大工）椚　章，°野々垣光裕，浪花　満，平井竹次

G207. 各種半導体光触媒による有機溶剤の分解（東大工，京大工）°山形　定，馬場　涼，藤嶋　昭，本多健一

G208. 炭水化物，炭化水素，有機酸とアンモニアからの光触媒的アミノ酸生成（阪大産研）°川合知二，山本達己，神戸士郎，河合七雄

（11:00～12:15）　座長　椚　　章

G209. 複合系光触媒によるアミノ酸の不斉合成（阪大産研）°神戸士郎，川合知二，河合七雄

G210. 光触媒によるアミノ酸及びペプチドの合成（阪大産研）°尾上　順，川合知二，河合七雄

G211. 水と炭化水素の界面に存在させたTiO_2粉末でおこる光触媒反応（名工大，東大工，京大工）°加藤民彦，藤嶋昭，前川悦朗，本多健一

G212. 電解重合酸化膜の光蓄電機能（理研）°金子正夫，中村英樹

G213. $Ru(bpy)_3^{2+}$修飾TiO_2粉末サスペンジョンの発光寿命（東工大工，分子研）°竹村博文，佐治哲夫，藤平正道，青柳　茂，橋本和仁，坂田忠良

（15:15～16:15）　座長　中　戸　義　礼

G223. クロロフィル電極の陽極光応答に対する光電流効果〔Ⅱ〕（名城大理工）°河村　一，福田　正，高倍昭洋

G224. アントラキノン界面活性剤ミセルの光電気化学（東工大工）°米山博之，村木広次，佐治哲夫，藤平正道，青柳　茂

G225. ポリビニルピリジン・〔$Fe(CN)_5$〕n錯体被覆炭素電極の光電気化学的応答（東京農工大工，理研）°山本久生，大坂武男，小山　昇，金子正夫，山田　英

G226. ローダミンB界面活性剤単分子膜の光電気化学的挙動（東工大工）°青木克徳，井上祥史，佐治哲夫，藤平正道，青柳　茂

（16:15～17:15）　座長　柳　田　祥　三

G227. 電解重合による高分子薄膜の光電気化学特性の制御（筑波大物質工）相澤益男，°篠原寛明，山田輝之，白川英樹

G228. 分光増感光電流におよぼす基板半導体ドナー密度の影響（東大工，京大工）°伊藤公紀，中尾正史，本多健一

G229. 半導体の色素増感過程のダイナミクス（分子研）°橋本和仁，坂田忠良

G230. 種々の固体上における色素のけい光挙動並びに色素と固体との相互作用（東大工，京大工）°中尾正史，伊藤公紀，本多健一

I　会　場

第1日・(10月9日)

（13:00～14:00）　座長　長　　哲　郎

IS1. Electrocatalysis and Modified Electrodes（Ohio大）Ing-Feng Hu，T. Kuwana

（14:00～15:00）　座長　千　田　　貢

IS2. Analytical Applications of Hydrodynamic Thin-Layer Electrochemistry（Purdue大）P. T. Kissinger

（15:00～15:30）　座長　松　田　博　明

IS3. Catalytic Reduction of O_2 by Metalloporphyrins（Rhode Island大）R. R. Durand

第2日・(10月10日)

（13:00～14:00）　座長　笛　木　和　雄

IS4. 光通信と電子材料の現状と将来（東北大電通研）西澤潤一，須藤　建

（14:00～15:00）　座長　本　多　健　一

IS5. 超LSIの現状と未来（東京農工大工）垂井康夫

第３回化学センサー研究発表会

H 会 場

第１日・(10月9日)

(9:20～10:20)　　座長　碇　山　義　人

H 1. 酸化－還元サイクルを利用した酵素電極の応答性（繊高研）°水谷文雄，山中忠衛，田辺義一，津田圭四郎

H 2. SOS/ISFET型バイオセンサー　(日電資源環境研，東工大資源研)°川名美江，木村　純，栗山敏秀，軽部征夫

H 3. ISFETを用いた尿素センサー（日本オイルシール，東工大資源研，東工大工）°後藤正男，軽部征夫，松岡英明，鈴木周一，森泉豊栄

(10:20～11:20)　　座長　水　谷　文　雄

H 4. 電気化学発光を用いたホモジーナスイムノアッセイ（筑波大物質工）°碇山義人，公納秀幸，相澤益男

H 5. 人工膵臓用皮下型グルコースセンサーの開発(Ⅱ)（名工大，名大医）°伊藤　要，池田章一郎，浅井　薫，成瀬寛俊，大倉国利，中尾昭公，市橋秀仁，近藤達平

H 6. マイクログルコースセンサー（東工大資源研，日電中研）軽部征夫，°村上　徹，松岡英明，川名美江，木村　純

(11:20～12:00)　　座長　伊　藤　　要

HS 1. 鮮度センサー　(東工大資源研）軽部征夫

(13:00～14:00)　　座長　江　頭　　誠

H 7. 希土類元素複合酸化物のセンサー機能－COの検出特性　阪大工）°荒川　剛，高田健一，倉知　寛，塩川二朗

H 8. $SrxLa_{1-x}C_{01-y}FeyO_3$ と $SrTiO_3$ の混合材料よりなる燃焼の当量組成を検知するガスセンサー（松下電器中研）°山村康治，神原輝寿，立花弘一，関戸　聡

H 9. 半導体ガスセンサにおけるガス反応のダイナミクス（東芝軽電材料）°粟野　宏，田村成敬

(14:00～15: 0)　　座長　関　戸　　聡

H 10. 酸化スズウィスカーを用いたガスセンサーの試作（長崎大工）°吉田　豊，江頭　誠，川角正八

H11. SnO_2 系ガスセンサにおけるアルコースガス無害化に関する研究（九大総合理工）武藤行弘，°野口真理，山添　昇，清山哲郎

H12. 温度，湿度，還元性雰囲気が SnO_2 ガスセンサ経時特性に及ぼす影響（フィガロ技研）安永　進

(15:00～16:00)　　座長　三　浦　則　雄

H13. 接触燃焼式センサーの寿命予測（矢崎計器）°石黒義昭，安形和俊，二田穂積

H14. ガス識別システム－吸着平衡型－（阪大基礎工）°竹森大祐，若林淳右，白江公輔

H15. アンペロメトリーに基づく新しいアンモニアセンサー（バイオニクス機器）°小宮弘隆，長瀬　誠，寺脇　誠，山口真理

(16:00～17:20)　　座長　荒　川　　剛

H16. 半導体/溶液界面の界面伝導度と溶液の組成（東大生研）°會川義寛，中村吉伸，鋤柄光則

H17. 海砂および練りコンクリート中の塩分定量用ボルタムメトリックセンサー（長岡技大）°山田明文．程内和範

H18. 非環状ポリエーテルをキャリヤーとしたイオン選択電極（製品科研）°杉原秀樹，岡田達弘，平谷和久

H19. IrOx 膜を用いた分離型pH-ISFET（埼玉大工）°荒木達生，勝部昭明

第２日・(10月10日)

(9:00～10:20)　　座長　松　井　　昇

H20. 金属酸化物のプロトン伝導性（東大工）°三井明高，宮山勝，柳田博明

H21. $SrCeO_3$ 系プロトン導電体を用いた高温水蒸気センサの特性（鳥取大工）°岩原弘育，内田裕之

H22. 硫酸ナトリウム－希土類硫酸塩－二酸化ケイ素系固体電解質を用いた亜硫酸ガスセンサー（阪大工）°今中信人，山口泰男，足立吟也，塩川二朗

H23. ジルコニア酸素センサーの応答と電極特性（東大工）°水崎純一郎，矢野耕治，山内　繁，笛木和雄

(10:20～11:20)　　座長　定　岡　芳　彦

H24. $ZnCr_2O_4$ 系湿度センサーの信頼性（マルコン電子，東芝総研）°高橋信行，結城経治，佐々木信俊，宇野茂樹，平木英朗

H25. $ZnCr_2O_4$ 系湿度センサーの応用（マルコン電子）°佐々木信俊，結城経治，高橋信行，植木豊昭，遠藤　晃

H26. 感湿素子（その３）アルカリ金属酸化物を含む MFe_2O_4 (MはMg，Zn）の耐久性能（豊田中研）°鈴木俊彦，松井　昇，吉田　仰，森本英武

(11:20～12:00)　　座長　荒　井　弘　道

HS 2. 湿度センサーの集積化へのアプローチ　(シャープ中研）枡川正也

(13:00～14:20)　　座長　桂　　正　樹

H27. アルカリ塩含浸型 SiO_2 系皮膜の吸湿と表面電導（三菱電機材料研）°内川英興，檜垣孝志，島本幸三

H28. プロブスガイト型酸化物を用いた半導体型湿度センサーに関する研究（九大総合理工）°清水康博，七宝　修，島袋宗春，荒井弘通，清山哲郎

H29. プロトン導電体を用いた中温作動型湿度センサー（九大総合理工）°八島　勇，小澤芳弘，三浦則雄，山添　昇，清山哲郎

H30. FET型湿度センサー（シャープ中研）°実吉秀治，杉原孝志，宇田和孝，陣田章仁，田中潤一，渡辺昌規，枡川正也，

(14:20～15:40)　　座長　内　川　英　興

H31. ラテックス膜を用いた湿度センサー（日立日立研）°大原周一，金城徳幸，菅原　徹，土谷茂樹

H32. 薄膜湿度センサーの感湿機構（青山学院大理工，協栄プラスチック）°鈴木一博，小山恭吾，鍋田庸一，犬塚直夫

H33. ポリ（エチレンオキシド）アルカリ金属塩薄膜を用いた湿度センサー（愛媛大工）°定岡芳彦，酒井義郎

H34. グラフトポリマーを用いた湿度センサー（愛媛大工）°池内和久，定岡芳彦，酒井義郎

機能膜・界面化学

A101～A119

A 会 場

A101　電気化学的方法によるシリカスケールの付着防止

東北工業技術試験所　米谷道夫，白石正夫，池庄司民夫

1．目的　地熱発電で利用されている地熱流体（地熱熱水と蒸気の二相流）中には，通常種々の物質が溶存している。このため地熱流体を地上に取り出すときに生じる圧力降下や温度降下によって，溶存物の一部が過飽和状態となりスケール（缶石）として熱交換器や配管系の壁面に析出付着する。シリカスケールに代表されるスケール付着は機器の性能低下や運転阻害をもたらすため，スケール防止技術は地熱発電における重要な課題としてこれまで種々のスケール防止技術が報告されている[1),2)]。しかしながら，それらの方法の多くは処理費用の高い薬品処理によるものや熱交換器にはあまり有効でないもの，また最初有効であっても一度付着が起こるとそれ以降効果が持続しないものなど，まだ十分に防止技術が確立されているとは考えられない。

我々は地熱熱水におけるシリカスケール付着速度は，pH8付近に最大値がありシリカの溶解度が大きくなるpH10以上では小さいこと，さらに熱水は弱アルカリ食塩泉が多いことに注目し，固体表面近傍の熱水のpHを電気化学的な方法で10以上に上昇させることによってスケール付着防止をはかることを考えた。ここでは固体表面としては熱交換面を考え，pHの上昇法として熱交換面を陰極とした熱水の電解を用いた[3)]。

2．方法　ステンレス板（SUS304，陰極面積5×2 cm²）の冷却面を陰極とし白金線陽極との間に電流を通じた場合と通じない場合のスケール付着量の重量を測定することにより効果を確めた。熱水はオルソケイ酸ナトリウム水溶液を，塩酸によりpH調整し1日熟成させたのちNaCℓを加えて塩濃度を調整した模擬熱水を用いた。また，模擬熱水は攪伴せずに静置し，熱電対により熱水温度と陰極表面温度を測定した。

3．結果　模擬熱水を電解して陰極表面近傍のpHを上昇させたときのシリカスケール付着量の時間変化を，電流密度iをパラメータに取りFig．1に示す。未処理の場合（○）の付着速度は3．9 mg／cm²・dayであるが，i＝0．1 mA／cm²の場合（◒）には1．8 mg／cm²・dayと約半分になり，i＝1．0 mA／cm²の場合（●）ではほとんど付着が進んでいない。このことから模擬熱水に対して本方法はシリカスケール付着防止効果があることが明らかになった。今後、地熱熱水に対して本方法を適用した場合の問題点を検討する予定である。

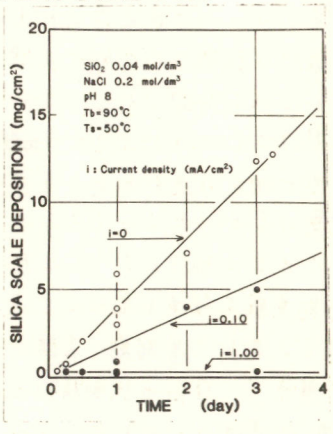


Fig.1　Effect of current densities on silica scale deposition rate : pH, pH of bulk solution ;Tb, bulk solution temperature ;Ts, anode surface temperature.

文献　1）昭和51年度サンシャイン計画委託研究成果報告書　九州電力（株）（1977）「地熱熱水からのスケール付着を防止する技術の研究」
2）同55年度報告書　九州電力（株），三井金属鉱業（株）（1981）
3）小浦延幸　電気化学　47，12（1979）738-742

M．Yoneya，M．Shiraishi，T．Ikeshoji

A 102

金属粒子分散系における金属酸化機構

東大 生研、サンテクニカルズ*

○南 直樹　會川義寛　宮下永二*　鍬柄光則

［目的］　鉄金属はその酸化の際に大きな発熱（$\Delta H = 247$ kcal/mol for Fe/Fe_3O_4）を伴う。これを用いて鉄を微粉末（径約 50 μm）として分散させ、持続性高温体として利用している。すなわち一般に鉄粉末と活性炭粉末とを混合分散させ、電解質水溶液で湿潤させて、空気流通性の容器に入れたものである。この系においては一定の発熱速度を迅速かつ持続的に得ることが必要とされているが、その機構は知られていない。そこでこの系の酸化の機構を調べ、持続性高温体としての適切な分散条件（粒度、通気性、電解質等）を検討した。

［実験］　α-鉄粉末（24g）、活性炭（4.4g）、珪藻土（5.6g）、電解質（塩化ナトリウム或は硝酸ナトリウム等）の水溶液（14 ml）を窒素雰囲気中で十分混合し、これを一定の通気孔（径 50 μm、200個）をもつポリエチレン製容器（8.5×11 cm）に封入して試料とした。これを試料を含めて 38.4 cal/deg の熱容量を持つ容器に入れ、全体を空気に曝した後の試料の温度、組成並びに電気伝導度の変化を測定した。測定は試料中に二本の電極を一定間隔をとって挿入し（電極の巾 $w = 5$ cm、電極間隔 $l = 10$ cm）、その中心部に熱電対を置いた。

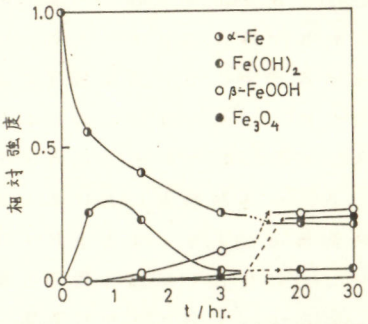


図1.　X線回折による組成の時間変化

［結果と考察］　X線回折により原系のα-Feは30分後には $Fe(OH)_2$ が主な生成物となり、数時間経つと β-FeOOH と Fe_3O_4 となることがわかった（図1）。図2にインピーダンスプロットの反応進行による変化を示す。ここで半円の直径は鉄粒子表面酸化皮膜による抵抗と考えられるので、これを時間に対してプロットした（図3）。電解質には $NaNO_3$（0.05 mol）よりも NaCl（0.05 mol）を用いた方が酸化の進行がかなり速い。これは温度の変化（図4）によっても示された。これは Cl^- イオンが酸化とともに生成した Fe_3O_4 の不働態皮膜を破壊して反応を進めていることによる。また反応初期の直線部分は $Fe(OH)_2$ が非保護性で、後期の放物線則に従う部分は、Fe_3O_4 保護膜のためと考えられる。

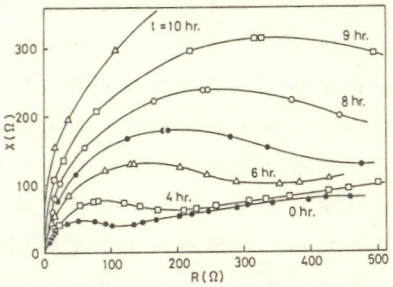


図2.　鉄粒子系の酸化によるインピーダンス変化

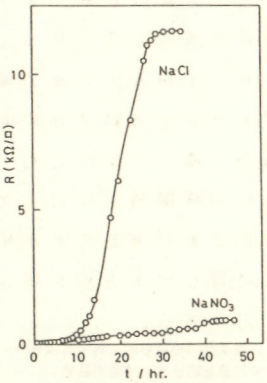


図3.　鉄粒子の酸化膜抵抗

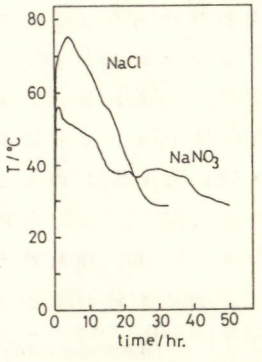


図4.　鉄粒子の酸化による発熱

○みなみなおき、あいかわよしひろ、みやしたえいじ、すぎがらみつのり

A 103

塩基性塩化アルミニウムの凝集機構に関する研究 II
—TiO_2 の凝集—

神鋼エ　金治幸雄，○出来成人，西村勉，梶並昭彦

1．目的　塩基性塩化アルミニウム（Basic Aluminium Chloride 以下 BAC と略す。）は，$AlCl_3$ の加水分解生成物で $[Al_m(OH)_n(H_2O)_x]Cl_{3m-n}$ の組成式で一般に表わされるポリカチオンである。この BAC は，高い価数を有し，その凝集力から，良好な浄水剤として広く用いられている。しかし，この BAC は，合成条件により，凝集力が大きく異なることが知られており，その凝集効果については，不明な点が多い。その凝集効果と合成条件の関係を明らかにし，凝集機構について，検討を加えることを目的として，前回には，ハロゲン化銀コロイドの凝集について検討を加え報告した。[1] 今回は，酸化物コロイドのモデルとして，TiO_2 コロイドを用いて，顕微鏡電気泳動法により，ζ 電位の BAC 濃度依存性について検討を加え，新しい知見を得た。

2．方法　BAC の合成は，各種濃度の $AlCl_3$ 水溶液に，所定の Al/Cl 比になるよう金属 Al を加え，90℃にて数日間撹拌し反応させた。反応完了後，遠心分離し，上澄液を採取し，BAC 水溶液とした。Al/Cl 比は，EDTA キレート滴定法，Volhard 氏法により決定した。また Al 単核錯体濃度は，8-Oxyquinoline 抽出法により，吸光度分析にて決定し，全 Al 濃度と単核錯体 Al 濃度との差より多核錯体 Al 濃度をもとめた。TiO_2 コロイドは，Merck 社製 TiO_2（anatase）4 mg を 1×10^{-4} mol/l の KNO_3 水溶液 100 ml に分散して調製した。P.Z.C. は，通常の pH 滴定法によりもとめた。ζ 電位の決定は，Briggs セルを用い，（株）コーガク製の移動速度測定器付の顕微鏡にて，定電流下での移動速度を測定し，Smoluchowski の式よりもとめた。

3．結果　今回用いた TiO_2 コロイドの P.Z.C. は 4.3 であった。電気泳動の測定は，pH = 9.0 にて行った。合成した BAC を添加することによってζ電位の逆転が見られ，合成した各種 BAC による I.E.P. を測定した。合成時における $AlCl_3$ 濃度は，I.E.P. に影響を与えなかったが，Al/Cl は，大きく影響した。Al/Cl 比の増大と共に，凝集能が高くなることが認められた。合成時における Al/Cl 比の異なる BAC のζ電位－Al^{3+} 濃度のプロットは，明らかに異なった。しかし，Fig. 1 に示した様に，多核錯体 Al^{3+} 濃度のプロットにおいては，ほぼ同様の濃度依存性を示し，多核錯体が凝集に大きく関与していることが明らかとなった。

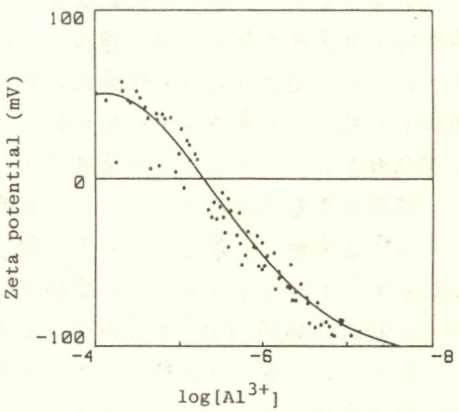


Fig. 1 Plots of ζ potential v.s. Al^{3+} concentration within the polynuclear complex.

1）金治，出来，電化オ 49 回大会要旨集 P.229 ('82)

Y. KANAJI, S. DEKI, T. NISHIMURA, A. KAJINAMI

A 104

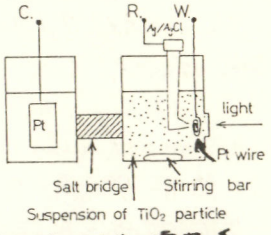
酸化チタン粒子分散系と電極との相互作用

東大生研

○相樂隆正，會川義寛，鋤柄光則

1．目的と方法　光触媒として最も研究されている金属(M)を担持した半導体(S)微粒子(M/S粒子)の光触媒機構は，一般に用いられている金属及び半導体部分をそれぞれ金属電極及び半導体電極と見做し両者を短絡した所謂短絡光電池モデルでは十分に説明できない。粒子系は電極系とは異なり，粒子の所持する電荷が光照射によって変化しその電位が溶液中に浮遊しており，その効果は光電池効果よりも十分大きいからである。我々はこのM/S粒子の光照射下における電子の反応活性とエネルギーとを測定する目的で，半導体(S)微粒子分散液に金属(M)電極を浸漬したスラリー電極系(図1)を用いた測定を行った。これは，電極に光活性粒子が衝突したときの粒子と電極の間での電荷移動を，電流値(W.-C.短絡又は電位規正下)で粒子の電子放出速度を，作用極の開放電位の変化で電子のエネルギーの光照射による変化を観測しようとするものである。本報告では，半導体粒子として酸化チタンを，電極としてPt/TiO_2粒子のモデルである白金の他に金，酸化インジウム，及び炭素(炭素繊維[オーボロン])を用いて，光照射下の粒子分散系と電極との相互作用を検討した。更に粒子の電荷のシフトを増大させるため，粒子から正孔を奪うのみならずさらに電子を注入する効果を有する蟻酸を添加し，その効果を検討した。

2．結果と考察　Pt，C，Au，In_2O_3電極の水溶液(pH＝0.4)中における水素発生電位はそれぞれ0.0，−0.1，−0.2，−0.5 V vs. $V_{H_2/SCE}$であった。この系では短絡光電流は観測されない。これにTiO_2粒子(100 ml中に粒子30.0 mg)を加えると光電流が流れるが，これは光照射時間とともに増加した(図2)。この飽和値を表1に示す。またこの系の開放電位の光照射によるシフト($|\Delta V_{oc}|$)は各電極の水素発生電位の順に増加したが，In_2O_3だけは例外的に小さかった。図2において短絡光電流が飽和した後，この電極をそのまま取り出しTiO_2粒子の入っていない水溶液に入れても同様な光電流が流れたので，この光電流は電極表面に吸着しているTiO_2粒子によるものと考えられる。この電極/TiO_2粒子分散系に蟻酸(1M)を添加するとそのTiO_2粒子への電子注入能力により光電流，開放電位シフトのいづれも大きくなった(表1)。特にIn_2O_3表面は顕微鏡観察によれば，蟻酸添加により粒子が著しく附着しやすくなっていることがわかった。

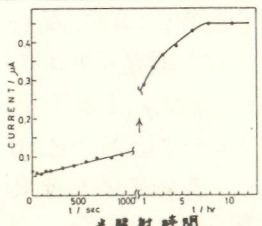


(図1) スラリー電極系
(M＝Pt，S＝TiO_2)

(表1.)*)

Electrode	V_{H_2} vs $V_{Ag/AgCl}$/V	w/o HCOOH i/μA	w/o HCOOH ΔV_{oc}/mV	w/1M HCOOH i/μA	w/1M HCOOH ΔV_{oc}/mV
Pt	0.0	0.45	−70	3.75	−452
C (carbon fiber)	−0.1	1.01	−124	9.25	−380
Au	−0.2	0.36	−205	5.10	−618
In_2O_3	−0.5	0.05	0	4.70	−563

*) 水溶液：1M $HClO_4$ 100 ml (pH＝0.4)
添加粒子：TiO_2粒子 30mg
i：短絡(W.-C.)光電流
ΔV_{oc}：光照射による開放電位シフト



光照射時間

(図2) Pt電極/TiO_2粒子分散系での短絡光電流の増加

○さがらたかまさ，あいかわよしひろ，すきがらみつのり

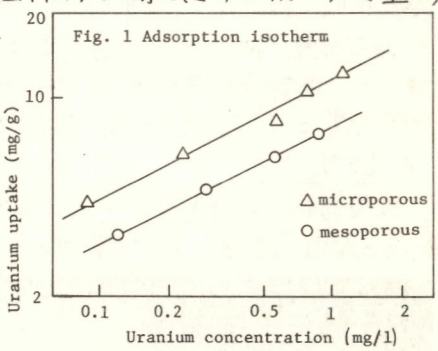
A 105　メゾポーラス型およびミクロポーラス型含水酸化チタンのウラン吸着速度

(四国工業技術試験所) °大井健太, 加藤俊作, 菅坡和彦
(住友原子力工業)　芦田啓次

1. 吸着法による海水ウラン採取システムを検討する場合、吸着剤のウラン吸着速度が重要なパラメータとなる。ウラン吸着速度は吸着剤の物理化学的性質、例えば細孔構造、親水度, 粒径など、により影響されると思われるが、これらに関する報告は極めて少ない。本報告では、メゾポーラス型およびミクロポーラス型含水酸化チタンのウラン吸着速度の測定からウランの粒内拡散係数を計算し、ウラン吸着速度におよぼす細孔構造の影響について検討した。

2. メゾポーラス型、ミクロポーラス型含水酸化チタンは、それぞれ尿素法[1], 中和法[2]で調製し250－280メッシュにふるい分けした。吸着剤のX線回折は所定の方法で行い、粒子径は顕微鏡法で測定した。表面積、細孔容積、細孔径分布は窒素吸着法で求めた。ウラン吸着速度はバッチ法で測定した。吸着剤と溶液との撹はん効率を高めるために、8枚のじゃま板付きセルおよび8枚の翼付き撹はん棒を用い、200 rpmで撹はんした。溶液としては1 mg/lウラン添加海水を用いた。吸着剤投入後、所定時間ごとに少量の溶液を採取し3過したのち、溶液のウラン濃度をアルセナゾIII法で測定した。ウラン吸着等温線は三角フラスコを用いバッチ法で求めた。

3. メゾポーラス型はアナターゼに対応するX線回折パターンを示し、ミクロポーラス型は無定形であった。平均粒子径(フェレ径)は、それぞれ101 μm, 91 μmであった。メゾポーラス型は半径9 Åから30 Åの細孔、ミクロポーラス型は半径10 Å以下の細孔からなることがわかった。ウラン吸着等温線はフロインドリッヒ型吸着等温線に従った(図1)。吸着等温線の傾きは両者とも等しく0.41であったが、ウラン吸着容量はミクロポーラス型が高く、メゾポーラス型の約1.5倍であった。メゾポーラス型試料のウラン吸着速度は速く、13時間で平衡に達したが、ミクロポーラス型の場合、平衡に達するまでに200時間以上を要した(図2)。図1および図2からウランの粒内拡散係数を計算すると[3]、メゾポーラス型が1.1×10^{-6} ミクロポーラス型が9.7×10^{-8} cm^2/secとなった。



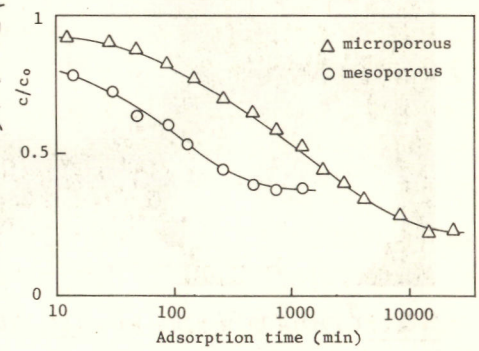


Fig. 2 Concentration decay of uranium

1) 大井,北村,加藤,菅坡, 日化, 1 (1983).
2) 宮井,大井,加藤,菅坡, 海水誌, 36, 240 (1982).
3) 鈴木,河添, 生産研究, 26, 296 (1974).

K. Ooi, S. Katoh, K. Sugasaka, K. Ashida

A 106 粉体／粉体系におけるメカノケミカル法を応用した表面改質

東京理科大学　本田宏隆　鈴木富美江
薬学部　石坂隆文・小石眞純

1. 目的

性質のことなる2粉体を乾式混合すると，その粒径比や表面の物性によって，種々の混合状態が得られる。　この現象の解析法として，ordered mixture のプロセスの評価とさらに encapsulated coating のプロセス評価がなされるようになってきた。

これらの現象は，ミクロンオーダーの粉体を扱うときに顕著に確認される．

具体的な例としては，馬れいしょでん粉（約70μm，卵形粒径）／アスピリン（薬物，約3μm），でん粉／カルナウバワックス粉（約15μm）など，製剤上の操作で認められる．　さらに，電子写真用トナー（着色樹脂粉，約10μm）／キャリヤー鉄粉（約50～500μm）など，工業利用の例であろう．　本研究では，これらの乾式混合における粉体の表面物性の役割について検討したので以下に報告する．

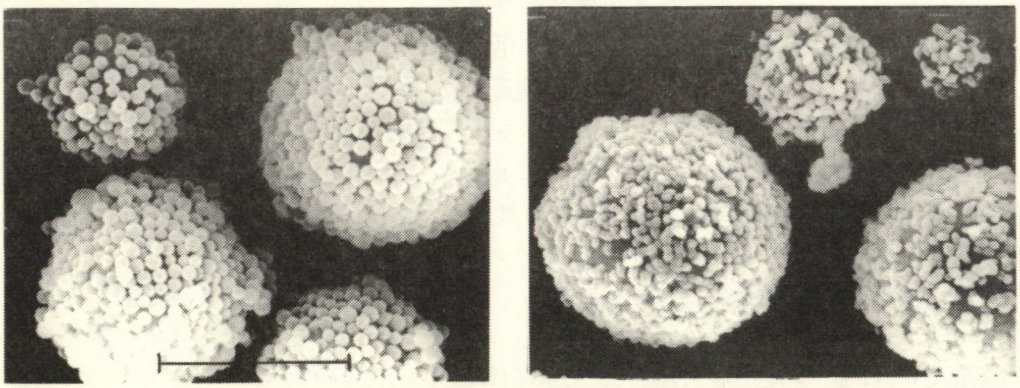
2. 方法

乾式混合は，自動乳鉢（乳棒2本，ジャマ板1枚を使用）に，所定量（総量30g）の粉体を入れ，室温にて，104rpmで60分間混合した．　供試粉体は，ナイロン12球（約5μm，比重1.02），ポリエチレン球（約5μm，比重0.92），ポリメチルメタクリレート球（約0.3μm，21m²/g），二酸化チタン（約0.25μm，比重4.2，アルミ処理ルチル形）などである．

混合状態の解析には，SEM写真を主として使用し，さらにX線回折法，粒度分布測定法を用いた．　摩擦帯電量測定は，ブローオフ法とプラズマ荷電法を用いた．　調製粉体の粉体工学的性質は，タップ充てん法を利用し，川北の式を活用して評価した．

3. 結果

改質粉体の例を写真(1)～(2)に示す．　摩擦帯電序列の影響や粉体の表面物性の効果は紙面の都合上割愛したが，講演のさいに詳述する．



写真(1) PMMA 改質ポリエチレン；(2) TiO_2 改質ポリエチレン　(注) 図中のスケール：5μm；ポリエチレン 65wt%

H. Honda　F. Suzuki　T. Ishizaka　M. Koishi

A 107

CVDによる Ta_2O_5 薄膜の電気伝導

中部大学工学部　岡田勝，深谷博幸，井戸敏之

1．目的　FETのゲート絶縁膜またはイオン感応膜としてTa_2O_5膜が注目されている。本報では　ペンタエトキシタンタリウムをソースとした化学気相成長法により生成したTa_2O_5薄膜の電流－電圧特性をAl－Ta_2O_5－Si構造により測定し電導機構について検討した。

2．方法　Ta_2O_5薄膜はペンタエトキシタンタリウムの常圧および減圧CVD法によりシリコン基板上に800～3000Åの膜厚で析出させた。上部電極には1mmφのAlまたはAuをまた，試料裏面にはAlを蒸着しI-V特性は-150～175°Cの温度範囲で直流により測定した。

3．結果　I-V特性のゲート電圧の極性による差異は図1のように，n形（0.006～0.018 Ωcm）では，大差がなく，n形（4～6Ωcm）ではゲート電圧が負のとき流れにくい。P形（10～15Ωcm）では逆にゲート電圧が正のとき流れにくい。この原因はSi－Al界面において逆バイアスされたp-n接合ができ，I-V特性は飽和傾向を示すためである。Ta_2O_5膜の解析には蓄積層ができるeasy flow（n-Siではゲート電圧が正，p-Siでは負）の場合のデータを使用した。図1のようにショットキープロットは室温以上の温度で良好な直線性を示した。n-Si（0.006～0.018 Ωcm）の活性化エネルギープロットを図2に示す。図2より，高温側では，活性化エネルギーは約0.4 eVである。一方，低温側の高電界では温度にほとんど依存せず，活性化エネルギーは0となり，また，Fowler－Nordheim plot（$\ln J$と$1/V$）は直線にのることから，低温高電界ではトンネル電流が支配的と考えられる。低温低電界ではオーミックではなく，その活性化エネルギーは0.04～0.08 eVであることから，thermally assisted tunnelingによるものと考えられる。なお，高温高電界側では，Al電極（又はSi）とTa_2O_5間で生ずる電子放出（Schottky emission）によるのか，バルク効果のPoole－Frenkel効果によるかを区別するために　Ta_2O_5の膜厚を800～3000Åの間で変化させた。電極材料にAlとAuを用いた実験を行なったが，膜厚および電極材料が変化しても同じ電界強度で，ほぼ同じ電流密度となり，Poole－Frenkel効果によるものと考えられた。

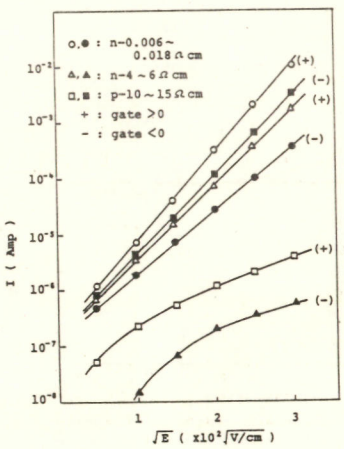


図1　Ta_2O_5薄膜のI-V特性

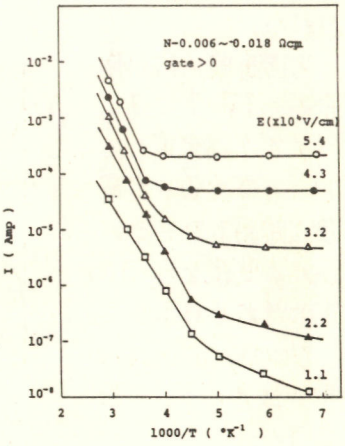


図2　活性化エネルギープロット

M. Okada, H. Fukaya and T. Ido

A 108

芳香族アミン電解重合膜の蓄電機能

理化学研究所 °中村英樹、金子正夫

1.目的　ポリアセチレンあるいはポリピロールやポリチオフェンのような電解酸化重合膜がドーピング、脱ドーピング現象を示すことが明らかにされており、新しい蓄電体として注目されている。演者らは芳香族アミンの電解酸化重合膜、特にポリアニリン(PA)膜について、charging と discharging の特性を調べたので報告する。

2.方法　電極は主にネサガラス(松崎真空製、抵抗値 10Ω/sq.)を用いた。0.1Mアニリン、0.2M $LiClO_4$ を含む水溶液中で、1V (vs. Ag-AgCl)で30min電解酸化重合を行ない、PA膜(黒色)を被覆した。被覆PA膜を0.5M $LiClO_4$ 水溶液に浸漬し、白金を対極とする二極法にて charging と discharging の特性を測定した。

3.結果　アニリンのサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示した。約0.8Vに不可逆的なアニリンの酸化波が観測され、最初の走査でPA膜の生成がみられた。酸化波は走査を繰り返すに従い減少するが、これはPA膜の抵抗に基づくと考えられる。

被覆PA膜を0.5M $LiClO_4$ 水溶液に浸漬し、白金を対極として電位差1Vまたは-1Vで1min.かけ、次いで開放状態にしたときの Voc の変化を Fig. 2 (a),(b)に示した。いずれの場合も初期の急激は電位降下に続いてゆっくりした放電が起る。同一条件で調製したPA被覆電極を2枚用い、両者間に電位差1Vで5min かけた後、開放状態にして Voc を調べたところ、Fig. 2 と同様な電圧曲線を示し、約45分で平衡電位差 0.35V に達した。これを、極性を逆にして充電した後、開放状態にすると、15minで、平衡電位差約-0.1Vに達した。これらの平衡電位差の違いは、PA膜の微妙な性質の差を反映したものと思われる。

PA被覆膜/Pt対極系で、1Vまたは-1Vで5min充電したときの電流値と充電後に短絡したときの Jsc の変化を Fig. 3 (a)(b)にそれぞれ示した。

charging-discharging 量や機構について報告する。

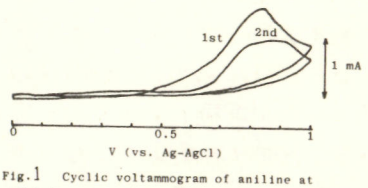


Fig. 1　Cyclic voltammogram of aniline at BPG dipped in 0.1 M aniline and 0.2 M $LiClO_4$ aq. soln.　Scan rate; 30 mV s^{-1}.

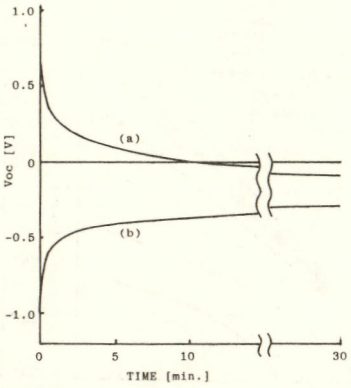


Fig. 2 Voc of poly(aniline) film coated on nesa glass after charging at (a) 1V and (b) -1V for 1min, respectively. 0.5M $LiClO_4$ aq. electrolyte. Counter electrode: Pt

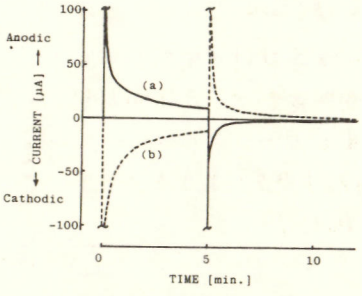


Fig. 3 Charging and discharging of poly(aniline) film coated on nesa glass dipped in 0.5M $LiClO_4$ aq. electrolyte. Counter electrode: Pt. Charging at (a) 1V and (b) -1V.

H. Nakamura, M. Kaneko

A 109

シリカコロイドあるいは Nafion 膜に担持された ルテニウム複核錯体を触媒とする水の電解酸化

本田憲治*・A. J. Frank**・近藤 聖*

* 相模中央化学研究所

** Solar Energy Research Institute (USA)

演者らは従来可視光による水の分解を行なうため，硫化カドミウム単結晶に導電性高分子（ポリピロール）と貴金属触媒（RuO_2）を表面に被覆した光半導体電極の特性を調べてきた[1-3]。今回，金属酸化物触媒の代わりに可溶性金属錯体触媒について水の酸化触媒活性を検討した。合成した錯体はルテニウム複核錯体（1）で，この錯体は Meyer ら[4]により4電子酸化の後，水を酸化して O_2 を発生する触媒になりうることが報告された（式1）。

$$\left[(bpy)_2\overset{III}{Ru}(OH_2)(O)\overset{III}{Ru}(O)(OH_2)(bpy)_2\right]^{4+} \xrightarrow[-4H^+]{-4e^-} \left[(bpy)_2\overset{V}{Ru}(O)(O)\overset{V}{Ru}(O)(O)(bpy)_2\right]^{4+} \quad \text{------ (1)}$$

(1) ← $2H_2O$, $-O_2$

しかし，我々の実験から錯体の酸化にともない μ-oxo bridge の分解が生起することが示され，これを抑制するための方法としてアニオン性担体であるシリカコロイド（SiO_2）あるいはアニオン性ポリマー（Nafion）にイオン結合によりルテニウム錯体を担持することが有効であることが明らかになった[5]。

複核錯体の O_2 発生電位（1.4 V vs SCE）における最大電流密度は pH 5－6 において観測された。この pH 領域においては SiO_2 表面の水酸基は負電荷に解離しており，錯体の少なくとも 97 % は実験条件下で SiO_2 表面に強く吸着していることが確認された。SiO_2 無添加系では，複核錯体の O_2 発生は 15 時間の電位印加で飽和し，そのときの O_2 発生量は 180 μmole であった。これに対し，SiO_2 を添加すると 80 時間の電位印加後も O_2 発生は直線的に増大し，このときの O_2 発生量は 206 μmole であった。ターンオーバー数（O_2 発生量と錯体のモル比）は少なくとも 40 に達しており，ルテニウム複核錯体による水の触媒的酸化反応が確認された。尚，SiO_2 の場合，コロイド粒子の電極表面への吸着により O_2 発生の初期速度は無添加系にくらべ低下したが，これを改善するためアニオン性高分子（Nafion など）に錯体を結合し電極表面に固定化することも試みた。

（文献）

1) A. J. Frank and K. Honda, J. Phys. Chem., 86, 1933 (1982)
2) A. J. Frank and K. Honda, J. Electroanal. Chem., 150, 673 (1983)
3) K. Honda and A. J. Frank, J. Phys. Chem., 88, 0000 (1984)
4) S. W. Gersten, G. J. Samuels, and T. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 104, 4029 (1982)
5) K. Honda and A. J. Frank, submitted for publication

Kenji Honda, Arthur J. Frank, and Kiyoshi Kondo

A 110　　電気刺激によって作動する伸縮機能高分子

茨城大学教養部
○長谷部真理子・長田義仁

1. 我々は、可逆的高分子間コンプレックス生成を作動原理とするメカノケミカルシステムについて検討を重ねてきた[1~3]。高分子間の協同的集合現象は、形態変化が大きく反応がすみやかであるという特徴をもつが、更に精密なシステムをつくるためには電気刺激による制御が不可欠であると我々は考えた。電気刺激によるメカノケミカルシステムは、筋肉モデルや軟体機械、ロボット用アクチュエーター、さらにはバイオエレクトロニクス、バイオセンサー、バイオデバイスなどとの関連から極めて重要である。

今回、我々は高分子ゲルに電気刺激を加えることによって、迅速かつ可逆的な収縮がおこることを見い出したので報告する。

2. 実験にはFig.1に示す様な2種の装置を用いた。電気刺激は直流3~12Vの電圧でグラッシーカーボンを通じて印加した。体積減少は放出される水の量から測定した。

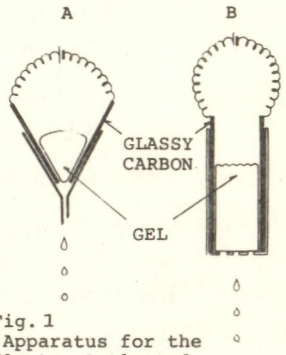


Fig. 1 Apparatus for the Electro-Activated Mechanochemical Behaviors.

3. Fig2-aは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸-アクリルアミド共重合体(poly(AMPS-co-AAM))ゲルにFig.1Aの装置を用いて行なった収縮挙動を示す。100分間でゲル自重の80%にも達する水分を放出することから、この現象の効率の高さをうかがうことができる。収縮したゲルを水に浸すとゲルは再びもとの重量に膨潤する。同様の現象は、AMPSの単独重合体、PAAMの部分加水分解ゲルでも観察される。これらはいずれも負の電荷をもった架橋高分子であるがFig2-bに正荷電を有する例(部分四級化ポリビニルピリジン)を示す。又、天然高分子であるカンテン(Fig2-c)やアルギン酸ゲルも収縮することがわかった。ゲルと電極との接触が良好な状態ではゲルの収縮はほぼ直線的におこる。しかしゲルの収縮に伴なって極板との接触が悪くなるとFig.2b,2-cのように収縮速度は小さくなることもある。一方、電荷をもたないPAAMゲルやポリヒドロキシエチルメタクリレートやデンプンなどは収縮しなかった。又、交流では収縮はほとんどおこらなかった。

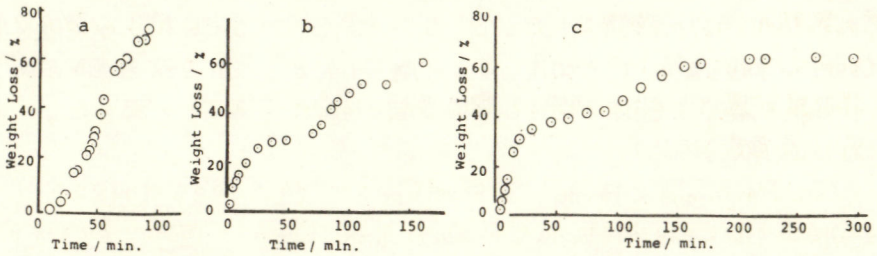


Fig. 2 Electro-Activated Contraction Behaviors of Polymer Gels.
a Poly(AMPS-co-AAM) 7.6V
b QPVP 7.6V
c Ager-ager 7.6V

文献 1) Y.Osada, Y.Saito, Makromol. Chem., 176, 2761 (1975), 2) Y.Osada, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 255 (1977), 3) Y.Osada, M.Sato, Polymer, 21, 1057 (1980).

M. Hasebe and Y. Osada

A111　伸縮特性に及ぼす電界、電流および環境効果

茨城大学教養部
°長谷部 真理子 ・長田義仁

1. 高分子電解質ゲルの挙動に対し、電界電流、溶媒がどのような影響を与えるかを検討し、収縮機構を議論する。

2. 高分子ゲルは、適当量の架橋剤を加えプラズマ開始重合により合成した。実験は前講演と同様の装置を用いた。

3. Fig.1 は、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（PAMPS）の架橋ゲルを水-エタノール比率を変えた溶媒中で膨潤させ、12V印加した時の収縮率変化を示している。エタノール含量が高くなるにしたがって収縮速度が減少する。さらに収縮がおこりにくくなる体積も減少していることがわかる。その時の収縮速度と電流値との関係をプロットするとFig.2のように直線関係が得られ、電流値が高い程収縮速度は大きくなることがわかる。

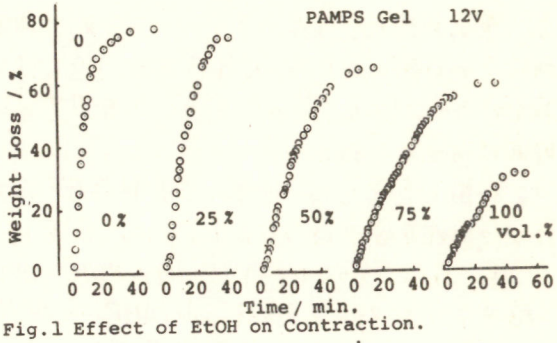


Fig.1 Effect of EtOH on Contraction.

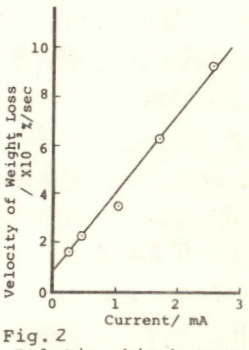


Fig.2 Relationship between Current and velocity of Weight Loss.

4. 各種濃度NaCl 水溶液中でAMPSとアクリルアミドの共重合体 poly(AMPS-co-AAM) を膨潤させ12V印加した時の収縮挙動を検討した。Fig.3はNaCl濃度と収縮速度、膨潤度、電流値との関係を示している。NaCl濃度が0.58w%までは塩濃度の増加に伴なって収縮速度は急激に増加しているがそれ以降は減少する。なお高濃度になるとNaClの電気分解がおこった。以上より収縮速度は電流値に依存することが明らかである。高分子電解質ゲルが収縮する理由としてゲルが電気泳動のように電位差で極板にひきつけられることが考えられる。しかし、この場合電流値が大きい程収縮が速いことから電気泳動とは違った機構で収縮は進んでいると思われる。

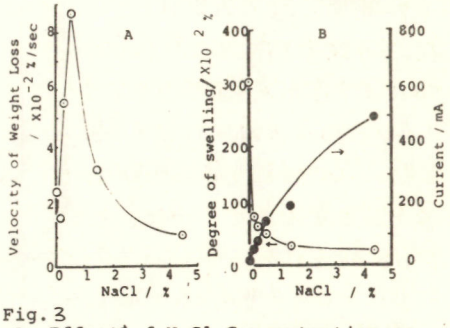


Fig.3
A Effects of NaCl Concentration on the Velocity of Weight Loss.
B Effect of NaCl Concentration on the Degree of Swelling(-o-) and Current(-●-).

5. 又、Fig.1で示したようにゲルの誘電率が小さくなるに従って収縮速度および飽和収縮率が減少することも特異的である。収縮の機構は今後、詳細に検討する必要がある。

M. Hasebe and Y. Osada

A 112

伸縮挙動の可逆性とケミカルバルブへの応用

茨城大学教養部
°長谷部 真理子・原 政樹・長田 義仁

1．電気刺激により高分子ゲルが可逆的に伸縮することが明らかになったので、そのくり返し性を検討し、ケミカルバルブへの応用や[1,2]、振動現象を発現させることを試みた。

2．使用したゲルは、適量の架橋剤存在下で、プラズマ開始重合又はラジカル重合により調製した。

3．Fig.1は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリルアミド共重合体 poly(AMPS-co-AAM) ゲルに電圧を印加し収縮－水膨潤操作をくり返したものである。相対重量が負になるのは電気刺激による収縮によって、膨潤度が増えたためである。2回目以降は良いくり返し性がある。30V以上では収縮速度は電圧に依存し、1.5Vでは収縮しない。1回目の挙動が2回目以降と異なるのは電気刺激に対する平衡に達していないためと思われる。この可逆的な体積変化をケミカルバルブへ応用した。Fig.2の様にAMPSを含浸重合させたポリビニルアルコールシートに白金ワイヤー電極をさしこみ電位を与えた。その結果をFig.3に示す。印加により透水速度は大きくなり、6.4Vで10回のON-OFFをくり返した。次に体積変化を振動現象として発現させてみた。AMPSとヒドロキシエチルメタクリレートとの共重合体ゲル poly(AMPS-co-HEMA) に電位を与えると、Fig.4に示すように等間隔に自動的にON-OFFをくり返す。Fig.4の場合は印加電圧1Vで約50mAの電流が約35秒ごとに流れ、それが1000秒以上繰り返された。

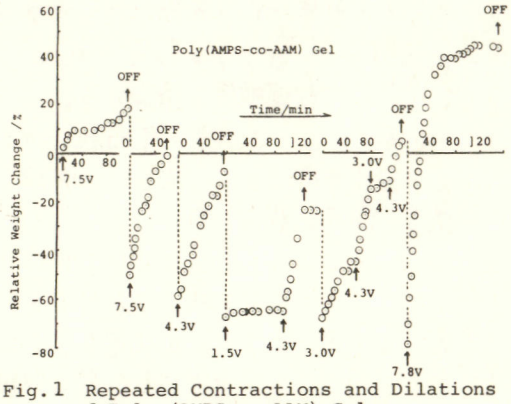


Fig.1 Repeated Contractions and Dilations of Poly (AMPS-co-AAM) Gel.

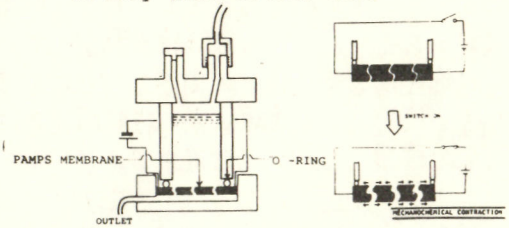


Fig.2 Apparatus for the Electro-Activated "Chemical valve" Membrane.

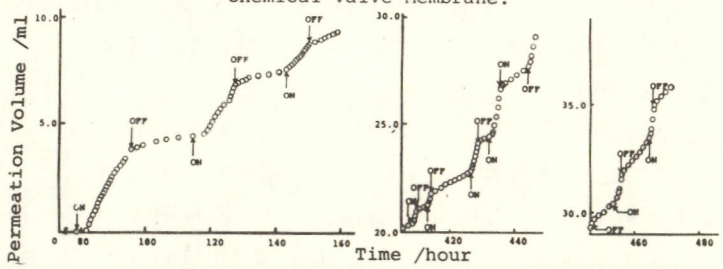


Fig.3 Change in Water Permeablity by Electro-Activated "Chemical Valve" Membrane.

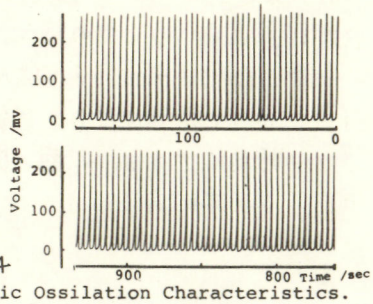


Fig.4 Dynamic Ossilation Characteristics.

文献 1) Y.Osada, Y.Takeuchi, J.Polym.Sci., Polym.Lett. Ed., 19, 303(1981).
2) Y.Osada, Y.Takeuchi, Polym.J. 15, 279(1983).

M. Hasebe, M. Hara and Y. Osada

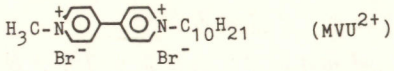
A114

ビオロゲンミセルの酸化還元挙動

東京工業大学　工学部

○佐々木裕昭，星野勝義，伍治智夫，藤平正道，青柳岌

<目的>第51回大会で親水部にフェロセンを導入したミセルの集合離散コントロールについて報告したが、今回はビオロゲンを親水基とする活性剤 MVU^{2+} の電気化学的挙動を検討したのでここに報告する。



MVU^{2+}

<実験>見かけの拡散係数 D_{app} 及び電気化学的挙動の検討には、それぞれポテンシャルステップクロノアンペロメトリー及びサイクリックボルタンメトリーを用いた。また MVU^{2+} の還元体の MVU^{+} 及び MVU^{0} は Hg を陰極とする定電位電解によって生じた。

<結果及び考察>Fig.1にカチオン性ミセル $C_{12}TAB$ (Dodecyltrimethylammonium bromide) に可溶化された(A) MVU^{2+} (B) MVU^{+} そして(C) MVU^{0} のサイクリックボルタンモグラム(CV)を示す。親水部の電荷が+2→+1→0となるにつれピーク電流値が減少した。またポテンシャルステップ法により求めた MVU^{2+}, MVU^{+}, MVU^{0} の見かけの拡散係数の値は、$MVU^{2+} > MVU^{+} > MVU^{0}$ の順になったが(Table 1)これらは次のように解釈できる。一般にミセル溶液に可溶化された基質は、ミセル相と水相の間でFig.2のような可溶化平衡にある。ここでMVUの電荷と $C_{12}TAB$ ミセル表面電荷との静電反発力の大きさは、$MVU^{2+} > MVU^{+} > MVU^{0}$ と考えられるので可溶化平衡定数Kの値はその逆に $MVU^{2+} < MVU^{+} < MVU^{0}$ であろうと推定される。従ってMVUの表面電荷を+2→+1→0にすることにつれてミセル相への可溶化方向に分配が片寄り、見かけの拡散係数 D_{app} の値が小さくなった結果、電流値が減少したものと理解できる。

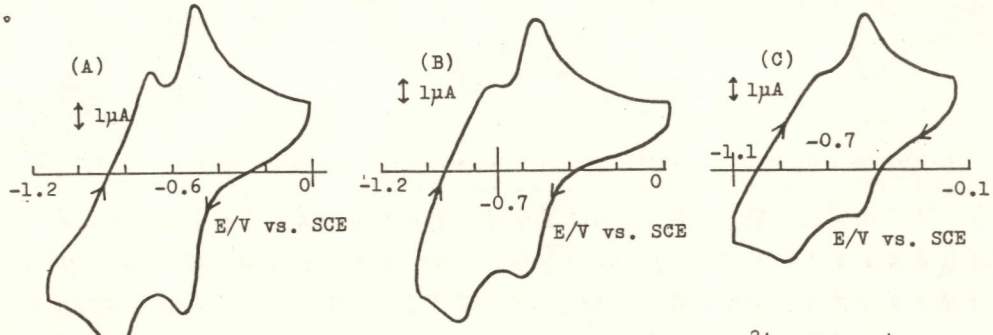


Fig.1 Cyclic voltammograms for 0.5 mM (A) MVU^{2+}, (B) MVU^{+} and (C) MVU^{0} in 0.1 M KCl aqueous soln. with 0.1 M $C_{12}TAB$ at 25°C. Sweep rate: 50 mV s^{-1}.

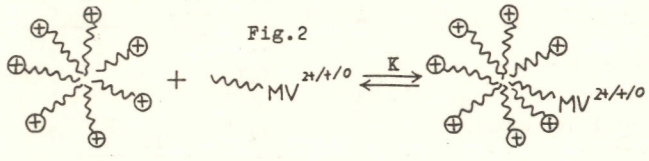


Fig.2

Table 1

Substrate	$10^{6}D_{app}/cm^{2}\ s^{-1}$
(A) MVU^{2+}	10
(B) MVU^{+}	6.3
(C) MVU^{0}	4.2

H. Sasaki, K. Hoshino, T. Saji, M. Fujihira, S. Aoyagui.

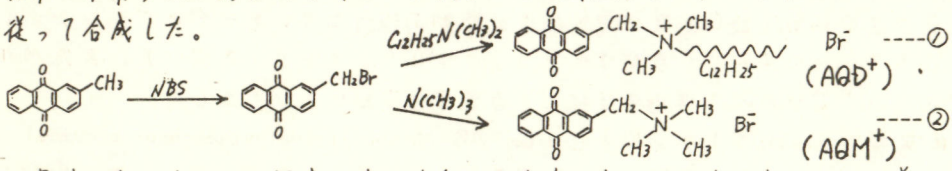
A115　アントラキノン活性剤ミセルの電気化学的特性

東京工業大学 工学部

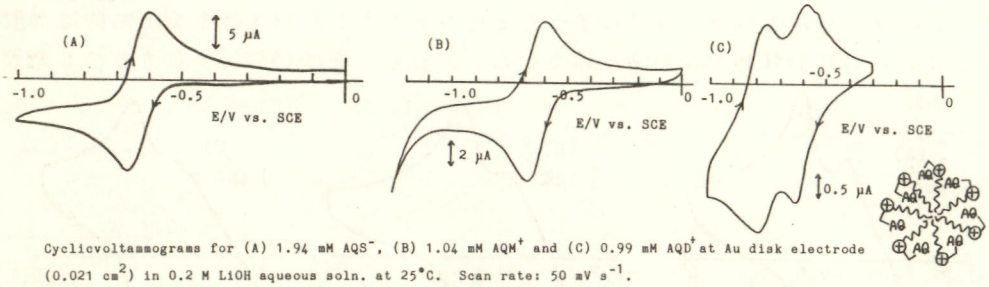
°星野勝義，佐治哲夫，藤平正道，青柳茂

（目的）前回第51回大会において我々は活性剤のヘッドグループにフェロセンを結合させた機能性ミセルについて報告したが今回はアントラキノン(AQ)を結合させた活性剤(AQD^+)の電気化学的特性について述べる。

（結果と考察）AQD活性剤は式のにより、また比較対照するためのモデル化合物AQM^+は②式に従って合成した。



AQ類は一般に水/100%の環境では可逆な一段波を示すが、DMFを加えていくに従って可逆な二段波に分裂し、各々に二波の間隔が開いていくことが知られている。[1] 事実AQM^+はAQの周囲の環境が100%水の零囲気なので、下図Bに示すようにサイクリックボルタンモグラム(CV)は可逆な一段波を示した。なお図Aには電気化学的挙動の良く知られたAQβスルホン酸(AQS^-)のCVを示す。ところがAQD^+のCVは下図Cに示すような可逆な二段波を示した。これはAQの周囲の環境が水/100%の零囲気ではないことを示すと同時に、ミセルが形成されていることを示唆している。



Cyclicvoltammograms for (A) 1.94 mM AQS^-, (B) 1.04 mM AQM^+ and (C) 0.99 mM AQD^+ at Au disk electrode ($0.021\ cm^2$) in 0.2 M LiOH aqueous soln. at 25°C. Scan rate: 50 mV s^{-1}.

ところでAQのCVに関して、第一波の半波電位を$E_{1/2}(1st)$、第二波のそれを$E_{1/2}(2nd)$とおくと、次の関係式が成立する。[2] $E_{1/2}(1st) - E_{1/2}(2nd) = \frac{RT}{F}\ln K$ ---(*)　ただし、Kは$AQ^{2-} + AQ \rightleftarrows 2AQ^-$ ---(**)なる反応の平衡定数である。(*)式を用いてAQS^-, AQM^+, AQD^+およびカチオン性活性剤($C_{12}TAB$)に可溶化されたAQD^+のKを算出すると、下表のようになる。すなわちAQS^-, AQM^+では(**)式の平衡に片寄りがないため還元生成物がそれぞれ$AQS^{2-} + AQS^{3-}$, $AQM^0 + AQM^-$であるのに対し、AQD^+及びAQD^+ in $C_{12}TAB$では次の反応に従って電極反応が進行していることが示唆される。

$AQD^+ + e \rightleftarrows AQD^0$ (1st wave), $AQD^0 + e \rightleftarrows AQD^-$ (2nd wave)。このことは可視吸収スペクトルによっても裏付けられた。

Substrate	K
AQS^-	4.4
AQM^+	7.0
AQD^+	340
AQD^+ in $C_{12}TAB$	67

1) S.Hayano and M.Fujihira, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 2501 (1971).
2) J.Heyrovsky and J.Kuta, "Principle of Polarography," Academic Press, New York, N.Y. (1966), p.181.

K. Hoshino, T. Saji, M. Fujihira, S. Aoyagui

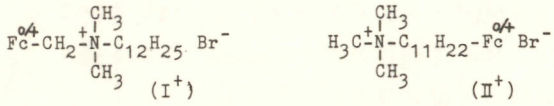
A 116

フェロセン ミセルの集合離散 コントロール (その2)

東京工業大学 工学部

°星野 勝義, 佐治 哲夫, 藤平 正道, 青柳 茂

(目的) 前回第51回大会において我々は親水基にフェロセン(Fc)を有する活性剤(I^+)の形成するミセルが、酸化還元反応により可逆的に集合・離散をコントロールできることを報告した。[1] 今回は、疎水基末端にFcを有する活性剤(II^+)を合成し、その集合・離散特性を検討したので、その結果について報告する。



(実験) 拡散係数 D_{app} の測定及び電極反応の検討には、それぞれポテンシャルステップクロノアンペロメトリー及びサイクリックボルタンメトリーを用いた。

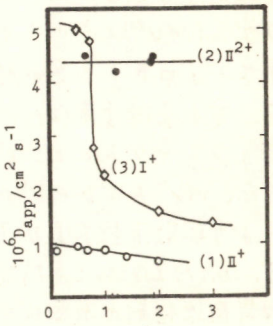


Fig.1

(結果と考察) 活性剤II^+及びその酸化体II^{2+}($Ce(SO_4)_2$により生成)の0.2M Li_2SO_4 水溶液中における濃度cと見かけの拡散係数 D_{app} の関係をそれぞれFig.1の(1), (2)に示す。なお(3)にI^+のc vs. D_{app} の関係を示した。(1)と(2)を比較すると、II^+の D_{app} ≃ I^+ミセルの D_{app}、II^{2+}の D_{app} ≃ I^+モノマーの D_{app} であることから、II^+ミセルは$Ce(SO_4)_2$による酸化でモノマーに崩壊していることがわかる(Fig.2)。なおFig.1の(1)に示されるように、II^+ミセルにはモノマー領域(<cmc)が見られないが、これはII^+のFc部位が実質的に鎖長を増長させたためであり、経験則によればII^+のcmcはI^+の値(0.75mM)に比べ数百~数千分の一に低下したものと推定される。

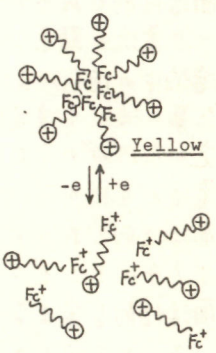


Fig.2

前報では親水基の電荷を変えることによりミセルの集合・離散を制御できることを示したが、今回は上述の結果より疎水基末端の電荷を制御することによってもミセルの集合状態を人為的にコントロールすることができることがわかった。この現象は同時に可溶化機能を変わることを示唆するがそれはFig.3の電子スペクトルで裏付けられた。すなわち、色素 oil orange SS を可溶化したII^+ミセル(Fig.3-A)は$Ce(SO_4)_2$による酸化で離散してモノマーになると同時に色素を放出する(Fig.3-B)。次にこの溶液に$Na_2S_2O_4$ を加えるとII^{2+}の還元によりII^+ミセルが再形成され、色素の可溶化が再現される(Fig.2-C)。

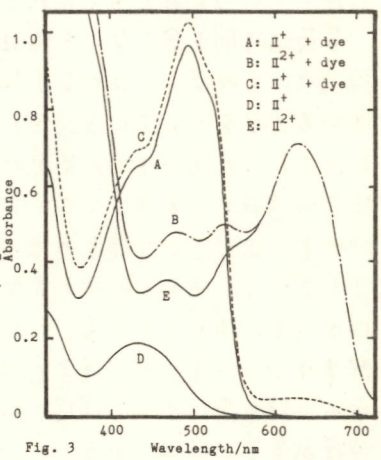


Fig. 3

1) 星野, 佐治, 藤平, 青柳, 電気化学協会第51回大会講演要旨集, p.62 (1984).

K. Hoshino, T. Saji, M. Fujihira, S. Aoyagui

A117　ミセル溶液中におけるメチルビオロゲン－メチルビオロゲンカチオンラジカル間の電子交換反応

東京工業大学工学部　菅　耕作，青柳　茂

1．昨年の秋季大会で演者等はジュロキノンとジュロキノンアニオン間の電子交換反応速度に対するミセル効果を検討した。本研究ではいくつかの界面活性剤溶液中でメチルビオロゲン(MV^{2+})とそのカチオンラジカル(MV^{+})との間の電子交換反応速度を測定し、その結果をジュロキノン系の結果と比較検討する。

2．電子交換速度はMV^{2+}を添加した時のMV^{+}のＥＳＲスペクトルの線型変化をシミュレーションスペクトルと比較して決定した。MV^{+}溶液はMV^{2+}の$Na_2S_2O_4$による還元により調製した。MV^{2+}およびMV^{+}のミセル相と水相の分配比はMV^{2+}のサイクリックボルタンメトリーにより拡散係数および半波電位の界面活性剤濃度依存性から決定した。

3．0.1M Li_2SO_4を支持電解質として測定したMV^{2+}のサイクリックボルタンモグラム(CV)は界面活性剤の有無にかかわらずほぼ可逆な２段の１電子還元波を示した。陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)溶液においては、SDS濃度の増加と共にピーク電流の顕著な減少が見られ、ピーク電流値から求めた拡散係数の値はSDSを含まない溶液中の値($D=3.6\times10^{-6}cm^2s^{-1}$)から0.1M SDS溶液中の値($D=4.3\times10^{-7}cm^2s^{-1}$)まで減少した。また第一波の半波電位も$-0.69$ V vs. SCE から-0.63 V まで変化した。拡散係数の変化から決定したMV^{2+}のミセル相と水相の分配比(C_M/C_W)は0.1M SDS溶液で約50であり、この値と半波電位の変化から決定したMV^{+}の分配比はこの濃度で約500であった。他方、非イオン性界面活性剤であるトリトンX-100(TX100)溶液や陽イオン性界面活性剤であるテトラデシルトリメチルアンモニウム(C_{14}TMAB)溶液においては、0.1M溶液においてもピーク電流値は界面活性剤を含まない溶液の値に比較してほとんど変化せず、MV^{2+}は大部分水相に存在していることを示している。また半波電位の変化もほとんど観測されず、MV^{+}も大部分水相に存在しているものと考えられる。

界面活性剤を含まない水溶液中でのMV^{+}のESRスペクトルは左右対称であったが、SDS溶液中のスペクトルはかなり非対称であり、CVの結果と対応してMV^{+}がミセルに捕　されていることを示している。他方C_{14}TMAB, TX100 溶液中のスペクトルはほとんど対称であった。これらの溶液中での見かけの電子交換速度の測定値を表１に示した。界面活性剤を含まない溶液中での値に比較してSDS溶液の場合にはその値がＳＤＳ濃度の増加と共に著しく減少している。他方その他の界面活性剤溶液中では水溶中の値とあまり違っていない。これらの結果はジュロキノンの場合と同様に、ミセル表面の反対電荷によって捕捉された系の電子交換速度が著しく妨げられることを示している。

表　1　(測定温度30°C)

SURFACTANT	$k(MV^{2+}/MV^{+})/M^{-1}\ s^{-1}$
WITHOUT SURFACTANT	7.0×10^{8}
0.054 M SDS	2.2×10^{8}
0.10 M SDS	6.4×10^{7}
0.24 M SDS	1×10^{7}
0.05 M TX100	8.6×10^{8}
0.10 M C_{14}TMAB	1.1×10^{9}

K. Suga , S. Aoyagui

A 118

二分子膜被覆ナイロンカプセル膜を用いた電場による透過性制御

東工大・工　°蜂屋 聡・岡畑 恵雄

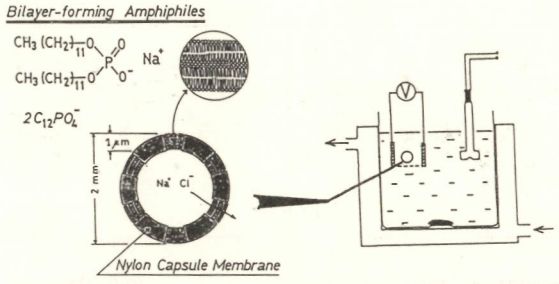
1　最近我々は、二分子膜化合物をナイロンカプセル膜上に固定化することにより、温度変化[1]、光照射[2]、pH変化[3]などの外部刺激に応答して膜透過性や酵素活性[4]が可逆的に変化することを見出した。このカプセル膜では二分子膜部分が一種の"バルブ"の役割を果たしており、外部刺激による二分子膜の相転移や膜構造の変化が膜透過性に反映されている。本講演では、"電場"もまた膜透過性をコントロールできる外部刺激となり得ることが見出されたので報告する。

2　界面重合により直径2mm、膜厚1μmのナイロンカプセル膜を作り、内水相に0.2M NaClをトラップした後、脂質二分子膜でカプセル膜をコートした。

カプセル膜を下図に示すように蒸留水中の1cm×1cmの二枚の白金電極板(間隔1cm)の間に置き、0～200Vの直流電圧を1～5分の間隔でかけた。NaClの膜透過速度は電気伝導度により追跡した。

3　カプセル膜をジドデシルリン酸($2C_{12}PO_4^-$)二分子膜でコートした場合のNaCl膜透過性に及ぼす電場の効果をFig.1に示した。二分子膜でコートしていないカプセル膜ではNaClの透過は速く電場をかけても膜透過速度はほとんど変化しなかった。一方$2C_{12}PO_4^-$二分子膜でコートしたカプセル膜ではNaClの膜透過速度は大きく抑制された。そのカプセル膜に60Vの電場をかけるとNaClの膜透過は15倍に増加し、3分後に電場を切った時にはほとんど元の速度に戻った。この操作は何回も繰り返し可能であった。

二分子膜の相転移や荷電の効果、あるいは透過物質の大きさなどによる効果について報告する。



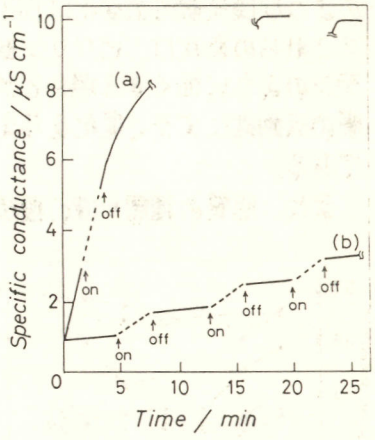


Fig. 1　Electrically induced permeability control of NaCl at 25 °C.　(a) the uncoated capsule, (b) the $2C_{12}PO_4^-$ bilayer-coated capsule.　The external voltage (60 V) switched at "on" and ceased at "off".

1) Y. Okahata, S. Hachiya, G. Nakamura, Chem. Lett., 1719 (1982); J. Am. Chem. Soc., 105, 4855 (1983).　2) Y. Okahata, S. Hachiya, H-J. Lim, Makromol. Chem. Rapid Commun., 4, 303 (1983); J. Chem. Soc. Perkin II, 989 (1984).　3) Y. Okahata et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1206 (1983); 519 (1984).　4) Y. Okahata, S. Hachiya, T. Seki, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., in press.

Hachiya satoshi, Okahata yoshio.

A 119

スピン・ラベル法による脂質二分子膜の苦味物質応答

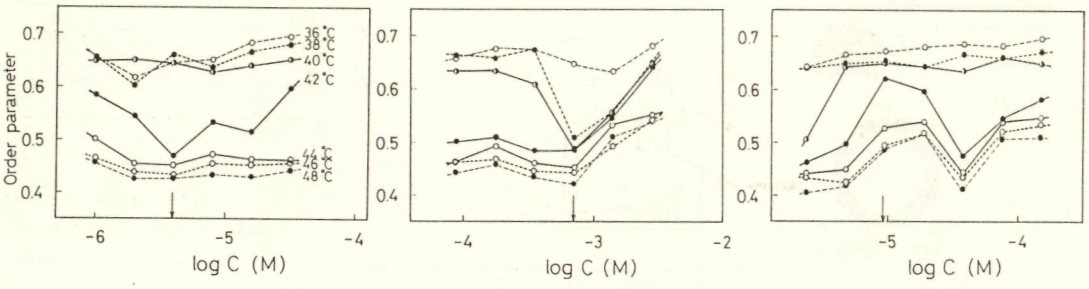
東京大学教養学部　○阪本一央　平澤泠

1. 序　一般に生体膜中の生理機能を司る機能性タンパク質の働きは、それを支える脂質膜の流動性に左右されることが多い。　同様に、苦味発現に関してもその受容膜中の脂質との関係が、脂質単分子膜の膜圧変化の測定や膜抵抗変化の測定などから示唆されている。　しかし膜の流動性を直接取扱った例は少ない。　そこで味センサーの基礎的研究として、本研究では各種苦味物質に対する脂質二分子膜の流動性変化をスピン・ラベル法で測定し、脂質膜の流動性と苦味発現との関連についての検討を試みた。

2. 方法　脂質膜モデルにはDPPCを用い、これをスピン・ラベル剤（5-DOXYL-stearic acid）と共に溶媒に溶かし、溶媒を蒸発させた後に苦味物質を含むリンガー溶液を脂質濃度が10 mMになるように脂質膜に加え、水浴型ソニケーターで超音波処理を行った。　このようにしてできた脂質膜分散液について、その温度変化ならびに加えた苦味物質の濃度変化をESRで測定した。

3. 結果　膜流動性の指標としてオーダーパラメーターを用い、各種苦味物質の濃度に対してこれをプロットした等温線を下図に示す。　矢印はヒトに対する各苦味物質の閾値濃度を示している。　苦味物質の種類によって閾値濃度が大きく異なるにもかかわらず、それぞれ閾値付近の濃度で脂質膜の流動性が大きく変化していることがわかる。　またこのような膜流動性の変化はDPPCの相転移温度（≒41°C）付近で顕著に現れている。　そしてこれらの変化は、ピクリン酸やカフェインのように脂質膜の流動性を高める場合とニコチンのように低くする場合とがある。　以上の結果は苦味物質がある濃度（閾値）で脂質膜の流動性に大きく変化を与え、その変化が苦味発現に関与していることを示唆するものである。

また、脂質の種類や味の種類による流動性変化の違いについても現在検討中である。



（1）ピクリン酸　（2）カフェイン　（3）ニコチン

図　各種苦味物質の濃度変化による膜流動性変化

K. SAKAMOTO , R. HIRASAWA

バイオメディカルと電気化学

A123～A131
A201～A212
A216～A229

A　会　場

A 123

HPLC-ECD(電気化学検出器)によるメチオニンの定量分析

(東京慈恵医大) ○岩本武夫 吉浦昌彦 入山啓治

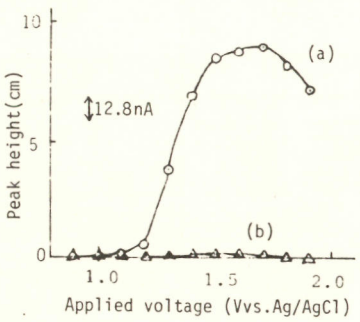
1.目的. 血清中のメチオニンの測定は、例えば高メチオニン血症をはじめとする先天性代謝異常の早期発見に大切なものである。HPLC-ECD法によるメチオニンの高感度分析法の確立を意図し、興味ある結果を得たので報告する。

2.方法. クロマト条件は図-1に示す。電気化学検出器は、市販のものについてゼロ補正可能領域を1μAから10μAに拡大できるように改良し、高電位に設定した場合に生ずるベースラインの上昇の問題を解消した。除蛋白した人血清10μlを注入し、メチオニンの分析を達成した。

3.結果. 図-1(a)に、未処理グラッシーカーボン(GC)電極を用いたメチオニンのI-V特性を示す。このGC電極を0.2Mリン酸緩衝液(pH6.5)中で定電位(+1.9V vs. Ag/AgCl)下で2分間電解処理した場合のメチオニンのI-V特性を図-1(b)に示す。今井ら[1]によっても指適されているように、メチオニンの酸化電流値の著しい増加がここでも認められ、この事実はECDの検出感度の向上に重要な知見を与えてくれた。処理GC電極上では検出感度が未処理のものに比べ360倍も向上した。検出限界は1mgメチオニンであった。再現性もよくCV値は1.31%であった。

人血清のクロマトグラムを図-2に示す。クロマトグラム上には明瞭なメチオニンピークが得られ、メチオニンの測定値は7.16 mg/dl serumであった。この値は、健常人血清中の遊離メチオニン濃度3.88~7.31 mg/dl serumの範囲に入っており、測定値の妥当性を示唆している。

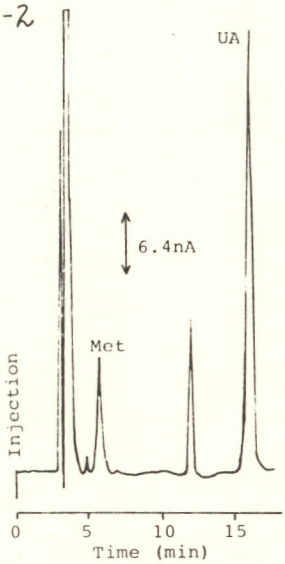
図-1



Chromatographic conditions

Eluent	0.02 M phosphate buffer (pH 3.0)
Flow rate	1.0 ml/min
Column temp	25 ± 1°C
ECD condition	+1700 mV vs. Ag/AgCl
Column	250 mm x 4.6 mm I.D. Fine SIL C18 (particle size, 5 μm; JASCO,Japan)

図-2



ここで用いた処理GC電極は少なくとも3日間は安定であった。なお酢酸緩衝液中での電解処理ではメチオニンの電流値は増大されないことから、この触媒効果にはリン酸基が関与していると推定される。

1) 今井日出夫, 吉田久信, 升島努, 玉井元: 分化, **31**, 330, (1982)

Takeo Iwamoto, Masahiko Yoshiura, Keiji Iriyama

A 124

HPLC-ECD法によるカテコールアミン，アスコルビン酸および尿酸の定量分析

(東京慈恵医大) ○岩本武夫 吉浦昌彦 入山啓治

1. 目的. 我々は生体中の全成分の一斉定量分析法の確立を将来において意図している。今回は生体中のカテコールアミン類(CA's)、アスコルビン酸(AsA)、尿酸(UA)を精度よく一斉定量分析する手法を確立したので報告する。

2. 方法. クロマト条件は表-1 に示す通りである。体液及び組織抽出液の除蛋白は0.2M過塩素酸を加えることにより達成した。

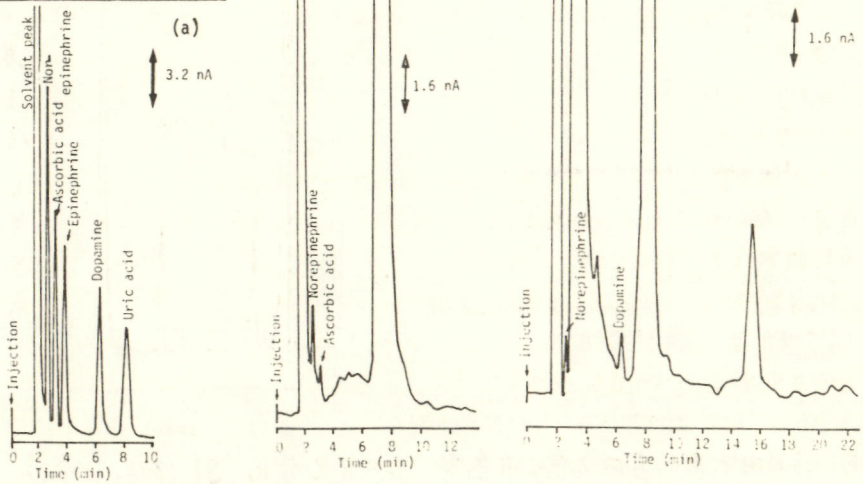
3. 結果. CA's、AsA, UAの一斉定量分析を行う場合に、我々は(イ)#3057(粒径3μm) HITACHI (ロ)Fine SIL C_{18}(粒径5μm) JASCO (ハ) イ+ロ、三つのカラムについて吟味を行った。我々の試みたクロマト条件では、(イ)はDMとUAが、(ロ)ではNEとAsAがうまく分離できなかった。我々は従来ただ単に保護カラムとして用いられてきたプレカラムに(ロ)を、分析カラムに(イ)をつなげた二連のカラム(ハ)を採用した。このものの使用により、カラムの寿命を縮めてしまうイオンペアー剤を用いなくとも、各々の成分の明瞭な分離が達成された。

図-1(a),(b). そして(c)に、標準試料、ラット血清、ラット脳のクロマトグラムを示す。ここで用いたHPLC-ECDシステム及びクロマト条件下でのCA's、AsA, UAの検出限界は通常10 pgであり、条件のよい時は数Pgである。この手法の臨床応用例も併せて口頭で発表する。

Chromatographic conditions 表-1

Eluent	0.2 M phosphate buffer (pH 2.0)
Flow rate	1.0 ml/min
Column temp	25 ± 1 °C
ECD condition	+800 mV vs. Ag/AgCl
Column	
precolumn	50mm x 4.6mm I.D. Fine SIL C18 (particle size, 5μm; JASCO)
analytical column	150mm x 4.6mm I.D. #3057 (particle size, 3μm; Hitachi)

図-1



Takeo Iwamoto, Masahiko Yoshiura, Keiji Iriyama

A 125　　生体細胞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

〔目的〕リンパ球悪性腫瘍SLE等の治療・検査に必須な高純度・高生存能力有するリンパ球Subpreparation分画、Affinity Chromatography等の装置が要求されており、能動的な粘着阻害物質又は、可逆的脱着性能有する変性polymer、抗体コート、plasma化学合成ポリマー固定Column開発と、分画されたリンパ球の傷害度・生理活性検査、SLE並びに正常リンパ球との反応の動的分析の為、リンパ球運動調節因子(Ca^{++}イオン効果を相乗させた高周波誘電緩和の法・電気二色性、nano秒蛍光偏光解消法system装置でリンパ球receptor活性を測定し、抗体、Ligandによるactive microfilamentを非gel化反応、microvilli集合Cap形成、分散、取り込み等の情報をSLE症リンパ球MV画分式・膜粘度大とcontra Suppresser Tcell receptor活性の低下、IgG, IgMを保有する、抗体産生細胞の増加によるトータルタンパクの増加、抗体産生物質本数能を低下照射線量として分子levelでESR, NMRを含めた総合解析をDual control systemで実施。

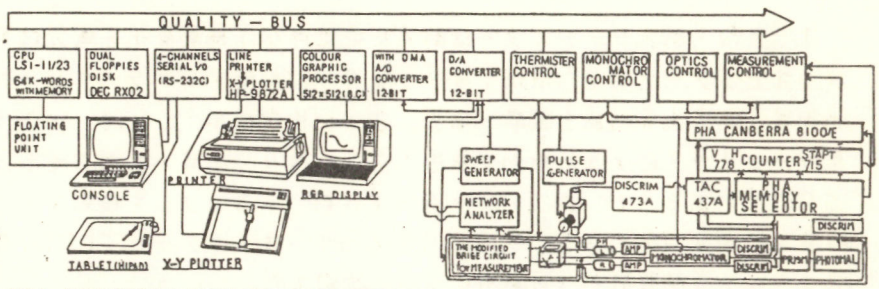


FIG.1 BLOCK DIAGRAM OF THE MEASURMENT SYSTEM & DATA PROCESSING SYSTEM FOR THE NANOSECOND FLUORESCENCE DEPOLARIZATION SPECTROSCOPY (FLUORESCENCE ANISOTROPY DECAY & INTENSITY DECAY OF CHROMOPHORES), FOR THE ELECTRIC DICHROISM INSTRUMENT, AND FOR COMPLEX DIELECTRIC CONSTANTS & RESISTIVITIES. AND FOR THE COMPLEX DYNAMIC ELECTRIC DOUBLE REFRACTION SPECTROSCOPY.

〔方法〕S.C.Cell. Red Cell. TL(Tcell). PL(THB(cell)をHBSS(non Ca^{++}, Mg^{++})Suspension(1×10^{6}cell/mm³)とし、glass ball Coating抗体、アミン変性ポリスチレンgraft・plasma合成polymer)方法にmouse Albumin Rinse、流速(0.4ml/min)、所定時間で流す。分画後は、コールターカウンターで測定、蛍光ライフル電顕、system測定

〔結果・考察〕粘着細胞活性物質する機能を有する変性ポリマーがTcellを分画するに最適。蛍光色素活性Radicalの取り込みに制限あるリンパ球のreceptor活性膜の三次動的生理測定には10^{6}個多量に試料必要とするため蛍光偏光解消法、ESR医療には困難、micro自分状態は分析的labelsiteによる情報となる。誘電緩和法は非破壊簡易測定でreceptor活性、荷電量、膜特性が動的に観察出来る。リンパ球のCa^{++}効果は、温度低いと低分散周波数低周波に移行Temp高いと高周波に移行、中程度Tempでは、PL(THB)は2つのpeakを形成、TL(Tcell)は出現しない。生理活性能低下するとReal partsは低くなり、誘電率は低下する。これ等の膜と環境状況により変性蛋白receptor作用の情報が得られた。

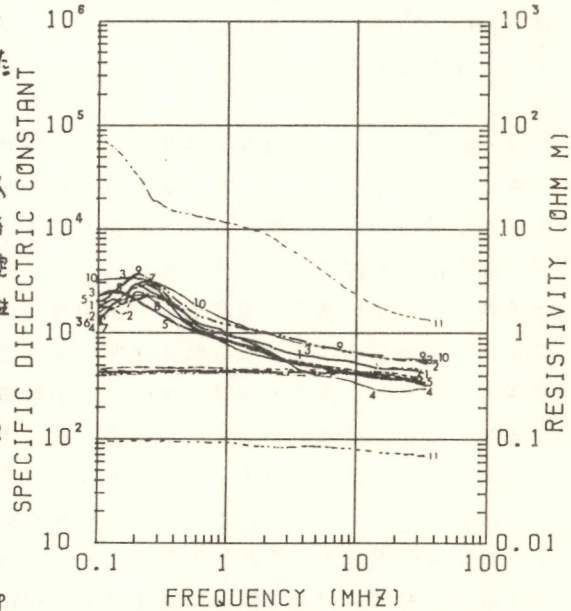


FIG 2 FREQUENCY DEPENDENCE OF REAL AND IMAGINARY PARTS OF COMPLEX DIELECTRIC CONSTANT AND RESISTIVITY FOR SACCHAROMYCES CEREVISIAE CELL SUSPENSION(11) HUMAN BEING RED CELL SUSPENSION(12), THYMUS LYMPHOCYTE(10) TCell PERICOLONIC LYMPHOCYTES(1 2 3 4 5 6 7 8 9)

SADANORI KAKINUMA　MAKOTO SAKASAI　MASAAKI YAMANAKA

A 126　　酵素サーミスターによるリン脂質の計測

(幾徳工大, Lund大) 佐藤生男・小澤忠・Bengt Danielsson

1. 目的　酵素サーミスターは酵素反応に伴なう熱量変化を電気信号に変換する方式のバイオセンサーである[1]。血清中のリン脂質の計測はトリグリセリドやコレステロールの計測同様, 臨床化学分析上重要である。すでに固定化ホスホリパーゼD(PLD)を用いた酵素サーミスターによる計測例を報告した[2]。血清リン脂質の主成分はホスファチジルコリン(PC)であるので, PCの加水分解生成物であるコリンを検知することによってもリン脂質の計測が可能である。今回は固定化コリンオキシダーゼ(COD)を用いる酵素サーミスターのリン脂質計測への適用について検討した。

2. 方法　CODをアルキルアミノ化した多孔性ガラス(CPG, 孔径569Å)上にグルタルアルデヒドで固定化した(4°C, pH7.0, 20時間)。この固定化CODを充填したプラスチック製のリアクターをアルミニウム製の恒温槽(30°±0.001°C)内に装着し, 熱交換器(ステンレス製管, 内径0.8mm)及びサーミスターを接続し, フロー型のバイオセンサーシステムを構成した。酵素反応に伴なう熱量変化は温度変化として, ホイートストンブリッジ, 増幅器を用いて計測した。キャリヤー溶液として, リン酸塩及びTris-塩酸緩衝液(pH8.0)を, また試料の注入にはループ式注入バルブを用いた。リン脂質の標準液として, 市販の卵黄レシチンから前報[2]にしたがって調製した分散液を適用した。

3. 結果　コリンの濃度と温度変化との関係を検討した。コリン液を注入すると, 約2分後に出力が増大し始め, 極大値を経て5分半後に注入前のレベルに戻った。このとき得られた応答はコリンの酸化反応に起因するものである。またCODと共にカタラーゼを同時に固定化した酵素リアクターを用いると, 同一濃度のコリンを注入してもより高い極大値が得られ, また濃度と温度変化との関係においてより広い直線範囲が得られることが示された。このことはコリンの酸化分解により生じた過酸化水素のカタラーゼによる分解熱が寄与したものと考えられる。次にPC分散液にPLDを添加し, 加水分解させた後, この液をシステムに注入した。その結果, PCの濃度変化に対応して温度変化も増大する傾向が認められた。また血清中の共存物質の温度変化に及ぼす影響について調べ, 通常濃度ではアルブミン, アスコルビン酸が正の偏差(約7%)を与えた。これに対し, 尿素やクレアチニンの影響は余り認められなかった。以上得られた知見をもとにして, 実際のヒト血清中のリン脂質の計測を試み, 従来法との間に相関性のあることが示された。

文献　1) Klaus Mosbach, 佐藤生男, バイオセンサー, 鈴木周一編, 講談社, p.210 (1984). , 2) 佐藤生男, 橋口恵, Bengt Danielsson, 日本化学会第48春季年会予稿集II, p.1295 (1983).

Ikuo Satoh, Tadashi Ozawa, Bengt Danielsson

A 127

グルコースセンサーとその性能

(東京慈恵医大) ○入山啓治, 吉浦昌孝, 岩本武夫,
小西真人, 栗原 敏,

1. 我々は、グルコースオキシダーゼ(GOD)が比較的 in vitro で安定であることに着目し、グルコースセンサーの簡便な構築法を確立し、13mMグルコースまで検出可能であることを見い出した[1]。今回は、血流中のグルコースの連続測定の予備的実験を行い興味ある知見が得られたので報告する。

2. グルコースセンサーの構築およびその測定は前報[2]と同様な手法で達成した。流動液中のグルコース濃度は、図1に示すシステムで測定した。モルモットから切除した心臓をKrebs液に浸漬した。ガス(5% CO_2, 95% O_2)をKrebs液にバブルした時のpHは7.2であった。

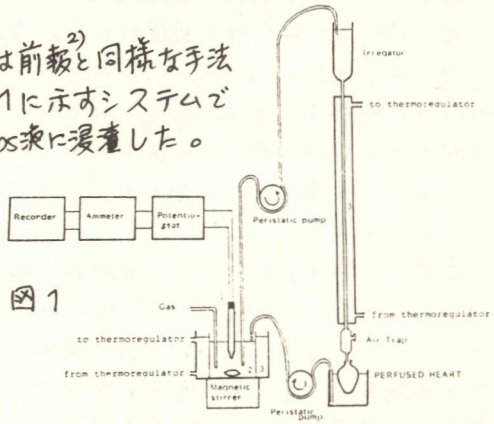


図1

3. グルコースセンサーの36°Cにおける応答時間は14–22秒であり、この系においては10mMグルコースまで直線性を示した。しかしながら高血糖症の場合には、この感度では完全な定量分析が達成できるとはいえない。従って人体への応用は試みなかった。

プラズマ中の蛋白質や脂質のグルコースセンサーの性能への影響を調べるため、Krebs液中にアルブミンとオレイン酸を添加してみたが、その性能への影響はほとんどないことが確認できた。むしろその添加により直線性が増加する傾向にあることが分った。

Krebs液にインシュリンを加え、グルコースの減少をみたのが図2である。2時間で80μMグルコースが減少した。

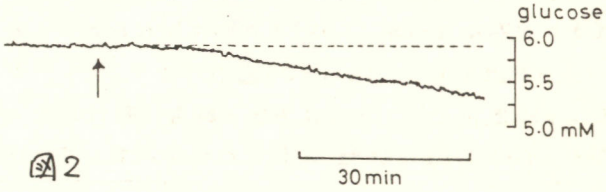


図2

表1に、Somogyi-Nelson 法とのグルコースの定量性の比較を示す。一定時間毎に液を少量取り出し、Somogyi-Nelson法でグルコースの定量を行った。良い一致をみている。

表1

	Time after insulin administration (min)						
	0	10	20	30	40	50	60
glucose concentrations (mM) estimated by							
glucose electrode	5.9	5.8	5.6	5.5	5.4	5.3	5.3
Somogyi-Nelson method	5.9	5.8	5.7	5.6	5.5	5.3	5.1

4. 臨床応用への問題点など口頭で言及する。

5. 文献

1) M. Yoshiura, K. Iriyama, M. Konishi, T. Kawamura, and S. Kurihara, Analyst (1980) 116, 419. 2) K. Iriyama, M. Yoshiura, M. Matsuda, T. Sakai, S. Kurihara, and M. Nagano, Jikeikai Med. J. (1982) 29, 339.

Keiji Iriyama, Masahiko Yoshiura, Takeo Iwamoto, Masato Konishi, and Satoshi Kurihara

A 128　好熱性細菌の酵素を用いるバイオセンサーの特性（第３報）

スレオニンセンサーについて

埼玉大学工学部　°飯田武揚，飯島　昇，川辺　健，三田村孝

1.目的　好熱性菌はほかの生物が死滅する高温で生きていける微生物である。この菌は通常のタンパク質や核酸が変性失活する50～80°Cの温度を好んで生育する。好熱菌が生産する酵素は耐熱性，pH及び化学的変性剤に対する耐性が高く，バイオセンサーに応用すると，その特性及び安定性が飛躍的に向上することが期待される。

2.方法　生育温度が55～70°Cを上限とする中等度好熱菌である Bacillus stearothermophilus (NCA 1503)（グラム陽性菌）を55°Cにて複合培地で培養し，スレオニンデアミナーゼをThomasらの方法により抽出した。この酵素をポリアクリルアミド及びポリウレタン膜中に固定化し，アンモニアガス電極上に装置して，L-スレオニンがα-ケト酪酸に分解する際に生じるアンモニアガスを検出した。

3.結果　これまでに得られた好熱菌の酵素はすべて熱に対して安定である。好熱菌のスレオニンデアミナーゼも60°C，90minのインキュベーションに対して失活せず，良好な熱安定性を保っている。一般に好熱菌の酵素のアミノ酸の一次配列は常温菌の配列に似ており，わずか数残基のアミノ酸の配列が異なっているだけであることがわかっている。従って，耐熱性は水素結合が3－5本，疎水結合が6～10本増加する程度の分子内部の微妙な構造変化によりひきおこされるわけである。また化学的変性剤に対する耐性についても，図1に示すように，この酵素は水素結合の切断に働く尿素が7M存在しても，75%の活性を得ることができる。通常の常温菌の酵素が1Mの尿素で失活するのを考えると，この酵素の水素結合が強固なことが示唆される。また疎水結合を形成している疎水性アミノ酸残基間の結合を変性させる界面活性剤（SDS）を0.1wt%存在させると失活が起こり始めるが，常温菌の酵素が0.01wt%という低いSDS存在下で失活する事実と比較すると，大きな向上がある。またpH変化に対しても好熱菌の酵素は耐性が高く，図3に示すようにpHプロファイルは幅広く，pH8～11まで活性を示している。センサーは広い濃度と温度範囲で良好な特性を示す。

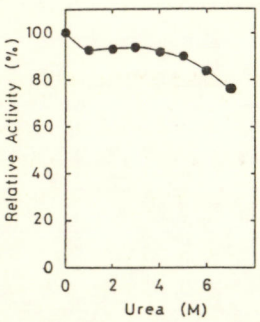


Fig.1 Inactivation of threonine deaminase from Bacillus stearothermophilus (NCA 1503) caused by urea.

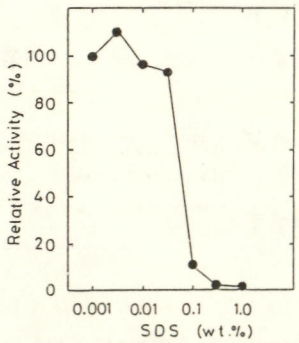


Fig.2 Inactivation of immobilized threonine deaminase from Bacillus stearothermophilus (NCA 1503) caused by Sodium Dodecylsulfate (SDS).

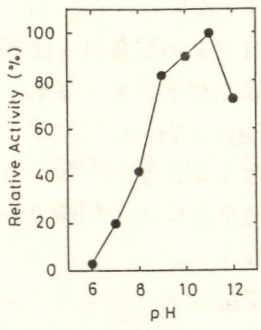


Fig.3 pH dependence of the activity of threonine deaminase from Bacillus stearothermophilus (NCA 1503).

T. Iida, N. Iijima, T. Kawabe and T. Mitamura

A 129

抗原結合膜－多価抗体型酵素免疫センサーによるテオフィリンの測定

東京理科大学薬学部・志村武貞，河上明子，芳賀 信，加藤百合子

[目的] 従来開発された酵素免疫センサーは、主として抗体結合膜とtransducerを組み合わせて構成されており、抗体結合膜の特性がセンサーの感度、選択性及び再現性に大きく影響すると考えられる。特に同一抗体結合膜を多サイクル使用するには抗原抗体複合体を解離する必要があり、この操作が抗体の変性を生じセンサーの再現性と寿命にとって重要な問題点となっている。本研究において、我々はハプテン結合膜と多価抗体を用いる方式の採用により頻繁な膜の取り替えを必要としない寿命の長い酵素免疫センサーを開発することを検討した。

[方法] 被測定薬物として治療領域が比較的狭く血中濃度のモニタリングが必要とされているテオフィリンを選んだ。Fig.1に抗原結合膜－多価抗体型センサーの原理を示した。テオフィリンは以下の操作によりassayされる。(a) Fab'-β-D-galactosidase 溶液中にセンサーを30°Cで10分間インキュベートする。次に0.2Mグリシン－HCl緩衝液(pH2.8)でセンサーを10分間洗浄する。(b)一定量のカタラーゼ標識テオフィリンと未知濃度のテオフィリンを含む試料溶液中でセンサーを10分間インキュベート後、step(a)と同様に洗浄する。(c)0.1Mリン酸緩衝液(pH7.0) 300 μl中にセンサーを浸し平衡化した後0.35 % H_2O_2 溶液30 μlを導入し発生する O_2 をClark型酵素電極により検出する。初期電流の増加割合(di/dt)からテオフィリンの濃度が決定される。測定後、0.2Mグリシン－HCl緩衝液(pH2.2)でセンサーを10分間洗浄し、次の測定に用いた。

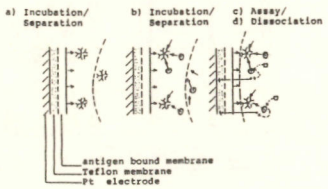


Fig. 1. Principle of the enzyme immunosensor using antigen bound membrane and Fab'-β-D-galactosidase complexes.
ϕ : Antigen, 米 : Antibody, E : Enzyme, ● : Product, □ : Substrate.

ハプテン結合膜はNgoらの方法に従いポリプロピレン膜を硝酸酸化し生成したカルボキシル基とハプテンのカルボキシル基とをエチレンジアミンを架橋としてカルボジイミド法により作製した。多価抗体(Fab'-β-D-galactosidase)は、ウサギに免疫して得たAnti theopylline IgGを用いて、Katoらの方法に従いマレイミド法により作製した。酵素標識抗原(カタラーゼ－テオフィリンハプテン複合体)は、カルボジイミド法により調製した。

[結果] ハプテン結合膜上のテオフィリンの量は、^{14}C-テオフィリンを用いたRIA法の結果から約390 ng/cm^2 であった。Fab'-β-D-galactosidase 複合体のβ-D-galactosidaseに対するFab'のモル比は複合体の蛍光測定とβ-D-galactosidaseの酵素活性から12.3と求められた。カタラーゼ－テオフィリン複合体のカタラーゼに対するハプテンのモル比は6.2であった。得られた検量線は、テオフィリン濃度1～5 $\mu mol\ dm^{-3}$ において直線性を示した。抗体結合膜を用いた酵素免疫センサーにおいては5 cycle目以降電流値が著しく減少したのに対し抗原結合膜－多価抗体型センサーでは約2倍のライフタイムを示した。

文献 M.Haga, M.Ikuta, Y.Kato and Y.Suzuki, Chem. Lett., 1313.

T. shimura, A. kawakami, M. haga, Y. kato

A 130　　トリプシン修飾電極の特異的，非特異的応答性の定量化

大阪大学 基礎工学部
城 尚志　平山 佳寿子　山本 直登　坪村 宏

1．我々は極微量の生体物質を検出するためのセンサの研究を行なってきた。これは，抗原と抗体，酵素とその阻害剤のような極めて特異的な反応を利用したものである。たとえば，酵素を金属表面に化学的に固定した電極の電位は，電極表面でおこる特異反応により変化するのでこれにより阻害剤の存在を検知することができる。今回は特にトリプシンを固定した電極の電位応答について調べた。

2．電極材料として溶液中で化学的に安定なタンタルを用いた。アルゴンスパッタにより表面を清浄した後，水蒸気のグロー放電にさらした。この表面を臭化シアンで活性化し，トリプシンを化学的に固定した。このトリプシン電極と，参照電極をpH 8.6 バルビタール緩衝液に入れ両電極間の電位差を振動容量型電位計で測定した(Fig.1)。種々の物質を添加した場合の電位差の変化を調べた。

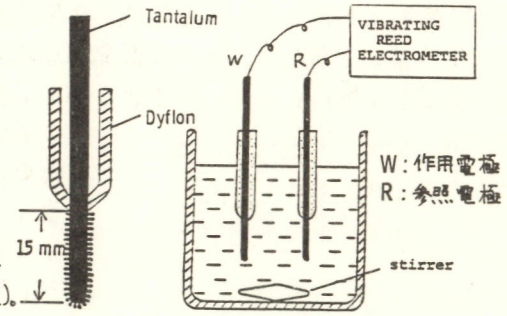


Fig 1

3．グリシンやローダミンBなどの添加による電位差の変化はみられないが，トリプシンの阻害剤であるプロフラビンによって変化した(Fig 2)。これは電極表面にトリプシン－プロフラビンの複合体が形成されたためと考えられる。プロフラビンを含まない溶液に入れかえると電位差はもとにもどったことから電極表面上でのトリプシンとプロフラビンの反応が可逆反応であることがわかった。この複合体の解離定数を求めると 3×10^{-6} Mという値になった。溶液反応の場合 10^{-5} M程度と報告されており我々の値はこれより小さいものであった。アプロチニンは，プロフラビンよりも相互作用の強い阻害剤であり電位応答量も大きかった。一方 n-ブチルアミンは非常に弱い阻害剤で応答量はほとんどみられなかった。これらについてTable 1にまとめた。この電極の電位応答特性は，20日間にわたってほとんどかわらなかった。以上のことからこの電極を用いると選択的に阻害剤を検出できることがわかった。

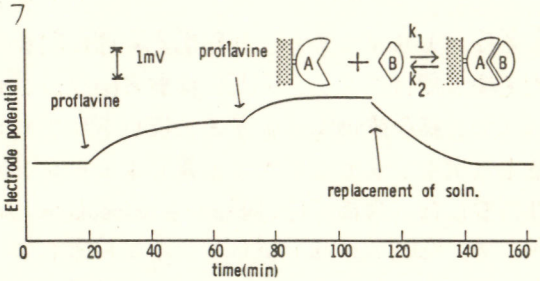


Fig. 2

Table 1

COMPOUND	CONCENTRATION (M)	RESPONSE (mV)
PROFLAVINE	9.3×10^{-7}	0.46
〃	1.2×10^{-5}	1.96
APROTININ	1.0×10^{-7}	2.0
n-BUTYLAMINE	1.0×10^{-3}	~0
GLYCINE	1.1×10^{-2}	~0
ROHDAMINE B	1.0×10^{-6}	~0
〃	4.8×10^{-5}	0.9

T. shiro , K. hirayama , N. yamamoto , H. tsubomura

A131

培養細胞を用いる毒物センサー

（東京工業大学資源化学研究所）軽部征夫，水井桂子，○鈴木正康
（埼玉工業大学工学部）　鈴木周一

1．現在数多くの化学物質が合成されており，これらの生体への影響を評価する方法の開発が重要な課題となっている。演者らはバイオセンサーに関する一連の研究を行なっているが，本研究では，ヒトの培養細胞を分子識別素子として用いたバイオセンサーを製作した。このセンサーを用いて化学物質の細胞の呼吸活性や細胞機能に与える影響を電気化学的に検出し，毒物センサー開発の基礎資料とした。

2．ヒト成人肝細胞（Chang Liver）は牛胎児血清10％を含むEagleの最小必須培地中で培養した。トリプシン処理で浮遊させた細胞を所定濃度の細胞懸濁液とし，これを多孔性アセチルセルロース膜上に吸着固定し，その膜を電極に装着した。電気化学デバイスとして呼吸活性測定では酸素電極，細胞機能測定は燃料電池型電極（図1）を用いた。既にこの電極を用いて生細胞数の測定ができることが見い出されている。[1] ここでDCIPを電子伝達体として用い，応答電流値の増幅を図った。

3．<u>呼吸活性測定型細胞電極</u>　毒物の一例としてホルムアルデヒドをシステムに添加したところ，生細胞を固定化した場合のみ電流が増大し，2～3分後に定常になった。電流増加値とホルムアルデヒド添加濃度との間には相関関係がみられた（図2）。実験終了後，膜上の細胞の生死判別を色素（トリパン青）を用いて行なったところ，死細胞の割合と電流増加値との間に相関がみられた。

<u>細胞機能測定型細胞電極</u>　毒物添加による電流減少値の毒物添加前の電流値に対する割合を活性低下率とし，これを毒性の指標とした。アセトン添加濃度を変えて活性低下率を測定したところ，アセトン濃度と低下率の間に相関関係が認められた（図3）。実験終了後，膜上の細胞の生死判別を行なったところ死細胞数と活性低下率との間には相関が認められた。

<u>毒物センサーへの適用</u>　2種類のセンサーをアジ化ナトリウム，塩化ベンゼトニウム，食品添加物等に適用し，測定値と，従来のLD50値との相関についても併せて検討した。

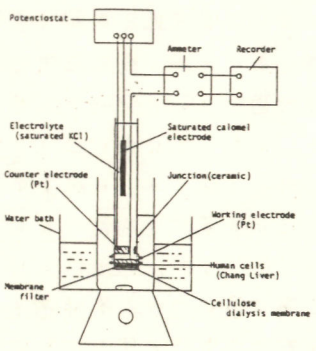


図1

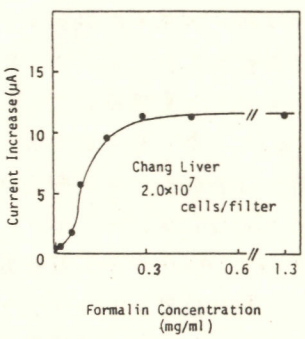


図2

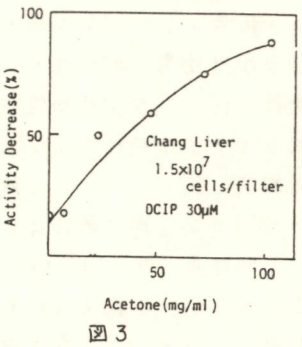


図3

1）軽部ら　日本化学会秋季年会予稿集　（1981）

I. Karube, K. Mizui, M. Suzuki, S. Suzuki

A 201

腸内細菌の電気化学的識別

東京農工大学　工学部　資源応用化学科

°松永　是，　中島寿昭

1．腸内細菌においてグラム陰性菌は病原性のものが多く，腸内細菌についてグラム陰性菌とグラム陽性菌を識別することは医学的に重要な意義を持つ。従来，これらの識別は選択培地を用いるコロニー法で行われてきた。しかしこの方法は煩雑で長時間を要するという欠点がある。そこで，短時間に腸内細菌を識別かつ菌数測定の行えるセンサーが要望されていた。すでに，酵母 Saccharomyces cerevisiae をモデル細胞とし，グラファイト電極および4,4′ビピリジルで修飾したグラファイト電極でサイクリックボルタメトリーにより細胞の検出が可能なことを明らかにした。[1),2)] ここではサイクリックボルタメトリーによる腸内細菌の識別を試みた。

2．腸内のグラム陽性菌である Lactobacillus acidophilus，L. casei，L. fermentum，Staphylococcus epidermidis，Sta. aureus，Streptococcus sanguis，Str. equinus，Str. mitis，Str. salivaris およびグラム陰性菌である Escherichia coli，Salmonella typhimurium，Proteus vulgaris，Klebsiella pneumoniae を Rogosa 寒天培地で37℃，18時間，好気的に培養した。各々のコロニーをかき取り，メンブランフィルター上に菌を固定し，B.P.G. 電極に菌を直接装着し，対極には白金線，参照極には飽和甘コウ電極を用い 0.1M リン酸緩衝液中で 0～1.0 V (vs S.C.E.) の範囲でサイクリックボルタメトリーを行い，ピーク電位および1次波，2次波のピーク電流を測定した。

3．グラム陽性菌 L. acidophilus およびグラム陰性菌 E. coli のサイクリックボルタメトリーを行ったところ，それぞれ 0.68 V (vs. S.C.E.)，0.72 V (vs. S.C.E.) に酸化波が得られたが還元波は検出されなかった。ピーク電流は2回目の走査において L. acidophilus のピーク電流は38％に減少したのに対し，E. coli は第1回の80％のピーク電流が示された。次に L. acidophilus，E. coli について超音波処理を行ったところ，細胞外に放出された Coenzyme A 量とピーク電流との間に相関関係が得られたことにより S. cerevisiae と同様に CoA が電極活物質であると示唆された。さらに 10^8 個の細胞あたりのピーク電流値を測定したところ，各々 0.6 μA，1.25 μA であった。以上の結果より，グラム陰性菌のほうが 10^8 個の細胞あたりのピーク電流値及びピーク電位がグラム陽性菌に比べて大きいと推定できた。そこで，実験に用いた他の腸内細菌について検討したところ 10^8 個細胞あたりのピーク電流値はグラム陽性菌では 0.5～0.8 μA でありそれに対してグラム陰性菌では 0.8～1.25 μA と高い電流値を示した。また，2次波のピーク電流値を測定したところグラム陰性菌では1次波ピーク電流値に対して80％以上の値を示したのに対しグラム陽性菌では50％以下の値となった。さらに，ピーク電位を測定したところグラム陽性菌はすべて 0.67±0.01 V (vs. S.C.E.) でグラム陰性菌は 0.71±0.02 V (vs. S.C.E.) のピーク電位であった。これらの結果より，腸内細菌においてグラム陽性菌とグラム陰性菌をピーク電位と1次波ピーク電流値に対する2次波ピーク電流値の割合を電気化学的に測定することにより短時間に識別できることが明らかとなった。

1) T. Matsunaga and Y. Namba : Anal. Chem. 56, 798 (1984)
2) T. Matsunaga and Y. Namba : Anal. Chim. Acta 162, 87 (1984)

T.Matsunaga , T.Nakajima

A 202

酵母及びマウス腹水肝がん細胞における細胞活性の電気化学的抑制機構

東京農工大学　工学部　資源応用化学科

°中島寿昭，松永是

1．演者らはすでに Saccharomyces cerevisiae をモデル細胞として細胞内の Coenzyme A を電極表面上で反応させることにより細胞の呼吸活性を抑制できることを明らかにした。しかし，その抑制の機構については明らかにされていない。本研究では，S. cerevisiae およびマウスの腹水肝がん細胞を様々な電位で定電位電解したときの呼吸活性の抑制について検討し，さらに，電子顕微鏡により細胞の形態を観察することにより抑制機構の解明を行った。

2．S. cerevisiae は好気的に12時間培養し，集菌後，0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0）に懸濁した。一方，腹水肝がん細胞は，マウス（C3H-HE）の腹腔からとり出し，赤血球を除き Hank's medium に培養した後，同様に0.1Mリン酸緩衝液に懸濁した。細胞懸濁液をメンブランフィルター上で吸引し，細胞を単層または多層でメンブランフィルター上に固定した。細胞活性の抑制は50mlH型セルに0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0）を入れ作用電極として B.P.G.電極，対極には白金線，参照電極には飽和甘コウ電極（S.C.E.）を用い，作用極表面上に上記の細胞を固定したメンブランフィルターを装着し定電位電解より行った。また，呼吸活性は酸素電極を用い，細胞の生死についてはコロニー法を用いて測定した。電子顕微鏡の試料はグルタルアルデヒドとオスミウムで二重固定後，走査電子顕微鏡を用いて形態を観察した。

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，この電位で S. cerevisiae を単層で電極表面上に装着し，0.40V, 0.74V, 0.85V (vs. S.C.E.) で10分間定電位電解を行ったところ，20%，75%，50%の呼吸活性の阻害がみられた。さらに，これらの生菌数をコロニー計数法で測定したところ，呼吸活性と同様に10%，80%，50%の細胞が死滅していることが明らかとなった。そこで，これらの細胞を走査電子顕微鏡を用いて形態の観察を行ったところ，0.74V (vs. S.C.E.) で電解後の細胞は破壊されているものや形が変化したものが多く観察された。0.40V, 0.85V (vs. S.C.E.) で電解後の細胞は0.74V (vs. S.C.E.) で電解した細胞に比べて破壊は少なかった。さらに，電極表面を透析膜で覆った場合には活性の阻害は見られなかった。これらのことより活性が抑制される細胞は電極に直接接触している細胞のみであると考えられる。つぎに，マウス腹水肝がん細胞のサイクリックボルタメトリーを行ったところ0.65V (vs. S.C.E.) 付近に特異的ピーク電流が得られた。そこで，この電位で定電位電解を行い，トリパンブルー染色法により生細胞数を測定したところ，約40%の細胞が死滅したことが明らかにされた。さらに，顕微鏡により観察したところ，死滅した細胞の半分は形態が破壊されていた。また，がん細胞は0.65V (vs. S.C.E.) 付近で最も効率的に死滅させることができた。この際，同時に細胞内 Co A の減少も観察された。以上の結果より，細胞活性の抑制及び破壊は細胞内 Co A が電極表面上で反応することにより起こると考察された。

T.Nakajima , T.Matsunaga

A 203　　細胞機能の電気化学的制御－線維芽細胞と分極表面との相互作用－

由良洋文[+] 大道高弘[+] 赤池敏宏[+] 青柿良一[++]
東京農工大学　工学部[+]　職業訓練大学校　化学系[++]

1．目的　細胞は多くの場合、基質表面に生着し様々な機能を発現する。近年、基質材料の分子設計による細胞－基質間相互作用の制御は細胞機能制御の重要な手法として認められ、有用な生医学材料の開発などに応用されている。本研究室では特に、基質上の荷電バランス等に注目した分子設計を試み、様々な細胞応答を評価し、細胞－基質間の静電的相互作用等は細胞機能制御に関し重要な因子であることを明らかにしてきた。本研究ではさらに、基質として電極を選び電気化学的に基質表面に電位差を与えた場合の細胞機能制御の可能性について検討を加えた。本報では、マウス結合組織由来の線維芽細胞（L細胞）の接着性の制御に関して興味深い知見が得られたので報告する。

2．方法　電解セルの底面を作用極とし、3電極によって電極電位を規制した状態でイーグルの必須培地に懸濁させたL細胞と作用させた。作用極は In_2O_3 を表面加工した透明ガラス（TECG）電極（日本板硝子社）を用い、加えてゼラチン被覆を施した電極についても評価を試みた。電極電位は分極状態と考えられる範囲内に設定した。[1) 2)]

3．結果　Table 1 に±500mV vs S.C.E.の電位差を与えた場合のL細胞接着性及び接着偏平化の結果を示す。基質表面の電位差によって接着性の変化が認められるのは10分後の結果で、30分以後では安定かつ不可逆的接着に移行するものと考えられる。したがって電極上での細胞接着制御は接着初期において可能であり、それ以後では電極界面の分極状態の他に基質としての電極表面との相互作用が加わり安定な接着性を示したものと考えられる。さらにゼラチンを被覆した電極では、10分後に正電位側での細胞接着性の増加と60分後での接着細胞の偏平化が認められた。これらの結果は、電極表面の分極性の寄与及び電極表面のタンパク質分子との分子的相互作用の寄与によるものであることが示唆される。以上より、電極表面の分極性及び電極表面の基質効果によって細胞接着性に選択性が加えられることが認められ、特に細胞膜と特異的相互作用をもつような分子（例えば、フィブロネクチン、抗原、抗体、糖リセプタ等）を用いた電極表面の化学修飾によって電気化学的なセルセパレータ、セルアクチベータなどの開発が期待できることとなった。

Table 1

adhesion behavior of L cell to TECG electrode and gelatin-coated TECG electrode polarized by constant potential

incubation time	10 min		30 min		60min	
	A	B	A	B	A	B
-500mV vs S.C.E.	--	--	±	±	±	± ++
+500mV vs S.C.E.	--	++	±	±	±	- +

(+) or (-) is increase or decrease of L cell adhesion.
(+) expresses spreading of L cell.
(A) bare electrode　(B) gelatin-coated electrode

次に、Fig.1 に電極電位を掃引した場合の細胞接着性を示す。三角波の場合にL細胞の接着抑制効果が認められ、特に掃引速度が1V／secの場合に著しい抑制傾向を示した。これは電位掃引による電極近傍でのイオンの移動などが細胞－基質間の相互作用を弱めたものと考えられる。さらに定電位下において培地のイオン組成等を変えた場合、細胞接着性に変化が認められることなどから、種々のイオン等の拡散などが細胞接着のメカニズムに関与していることが示唆される。[2) 3)]

近年、放射線や磁場等による細胞のDNA合成に対する影響が報告されており、今後細胞増殖能の活性化などにもこのような電気化学的システムの応用が期待できるものと考えられる。

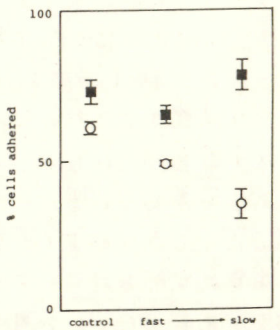


fig.1　Effect of the various potential sweep on L cell adhesion to TECG electrode after 10min. Potential range is (±500mV vs S.C.E.). (○) triangular wave; sweep rate is (fast)40msec/V and (slow)1000msec/V. (■) rectangular wave; retention time is (fast)20msec and (slow)500msec. Control is (0mV vs S.C.E.).

1) Journal of Japanese Society for Biomaterials Vol.2, No.2,1984

2) 由良、赤池　バイオエレクトロニクス　シーエムシー 108～119

3) 由良、赤池、青柿他　第13回 医用高分子シンポジウム講演要旨集

H.yura　T.daido　T.akaike　R.aogaki

A 204　　細胞機能の電気化学的制御－T､Bリンパ球の分離－

由良洋文+　大道高弘+　高橋洋介+　赤池敏宏+　青柿良一++
東京農工大学　工学部+　職業訓練大学校　化学系++

1．目的　様々な膜機能や代謝活性を有する細胞を機能を損なわずに純粋に分離、回収する試みは、免疫学、細胞学の基礎研究の他、臨床医学における診断、治療にもきわめて重要である。特に、免疫担当細胞であるリンパ球の 2つの亜集団(T､B細胞)の高精度な分離は様々な分野において急務とされている。従来、T､B細胞の分離法としては、ロゼット形成法や T､B細胞の接着性の差を利用したナイロン繊維カラム法等があるが、各々煩雑な操作を含み高精度な収率が得られない等の問題を残している。このような点から著者らは、電極を用いた新しい電気化学的細胞分離法を考えた。[1) 2) 3)] このような手法では、(1)電極電位と電極表面の改質によって様々な細胞接着性が得られる、(2)細胞接着性の変化は短時間で起こる、(3)煩雑な操作は含まない等々の利点が考えられ、高精度な細胞分離が期待できる。本報では、ラット腸間膜より調製したリンパ球の電極への接着挙動を、接着量と形態、T､B細胞の選択性という面から解析し、B細胞の分離回収について言及する。

2．方法　リンパ球は HBSS(Mg^{2+}､ Ca^{2+} free)中に懸濁させ独自に設計したセル中で電極と作用させる。[1) 2)] 電極電位は3電極によって規制され、定電位の他、電位掃引などの操作を加えた。インキュベーション後の非接着細胞は免疫蛍光法によって B細胞を選択的に染色することで、接着細胞の T､Bポピュレーションを算出した。

3．結果　Fig.1に、ガラス電極に種々の電位差を与えた場合の結果を示す。a)では＋及び－側に電位差を与えることによるリンパ球接着率の増加が認められる。 b) は T､B細胞各々の接着性を示した図であるが、一般にガラス電極では T細胞過乗型の接着性を示し、全体的な接着性の増加は T細胞の増加であることが示唆される。特に－1000mVでは B細胞の接着性が著しく抑制されているのが認められた。次に、ゼラチンコート電極を用いた同様の解析を行ったが、T､B細胞接着に関する選択性は認められなかった。したがって－1000mVでの T､B細胞の接着性に注目して、－1000mVにおけるリンパ球の接着経時変化を調べた(Fig.2)。a)ではリンパ球全体の接着率が時間とともに増加しているのが認められ、b)に示した T､B細胞各々の接着性をみると、特に 20分後では T細胞の接着性がほぼ 100%であるのに対し、接着 B細胞はほとんど認められなかった。

従来の T､B細胞間の接着性の差を利用した分離法では、非特異的接着性の高い B細胞を基質にトラップし、T細胞を選択的に分離、回収するものであるが、本研究では逆に T細胞を電極上でトラップし、95%程度の純度で B細胞の分離、回収が可能であるという興味深い知見が得られた。このような接着 B細胞の減少に関しては B細胞の膜流動などによることが推察されるが、今後このようなリンパ球接着機構に関する解析が重要であろう。

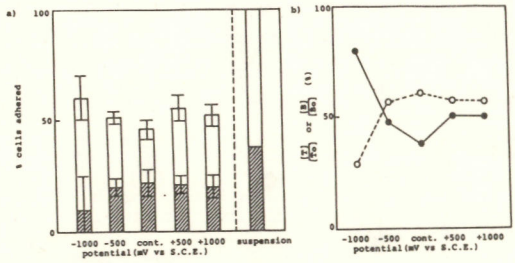


Fig.1 Adhesion of lymphocytes to TECG electrode polarized by constant potential after 10min. ▭ T cells ▨ B cells
(●);adherent T cells / T cells in initial suspension(T/To), (○);adherent B cells / B cells in initial suspension(B/Bo)

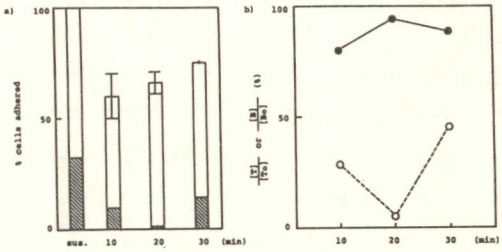


Fig.2 Time course of lymphocytes adhesion to TECG electrode surface polarized by constant potential -1000mV vs S.C.E.. ▭ T cells ▨ B cells (●);adherent T cells / T cells in intial suspension (T/To), (○);adherent B cells / B cells in intial suspension(B/Bo)

1) Journal of Japanese Society for Biomaterials Vol.2, No.2,1984
2) 由良、赤池　バイオエレクトロニクス　シーエムシー　108～119
3) 由良、赤池、青柿他　第 13回 医用高分子シンポジウム　講演要旨集

H.yura　T.daido　Y.takahashi　T.akaike　R.aogaki

A 205

細胞吸着の電気化学制御

筑波大学物質工学系
相澤益男, °矢尾板仁, 碇山義人

1. 目的　細胞と人工材料との相互作用では、材料表面の荷電状態が極めて重要であるとされている。従来、材料表面における細胞吸着の研究では表面荷電を化学的にコントロールしていたために、荷電状態を意のままに変化させることができなかった。演者らは、電極材料表面の荷電状態が外部電源によって変化することに着目し、既に細胞吸着を電気的に制御できることを報告した[1]。一方、細胞の吸着特性は、材料表面の親水性あるいは疎水性により著しく変動する。本報では材料表面の化学修飾を行い、表面の疎水性を制御するとともに疎水性が異なる材料表面において細胞吸着の電気化学制御を行った。

2. 方法　SnO_2透明電極（OTE）は、超音波洗浄、ついでイソプロピルアルコール中で還流処理した後ステアリルトリクロロシランのトルエン溶液に浸漬し、ステアリル基を表面に導入した。赤血球はヒツジ保存血より分離し、リン酸等張液（pH 7.4）に懸濁した。実験装置の模式図をFig. 1に示す。吸着赤血球数は、SnO_2 OTE表面の単位面積に吸着した赤血球数を、光学顕微鏡を用いて計数した。

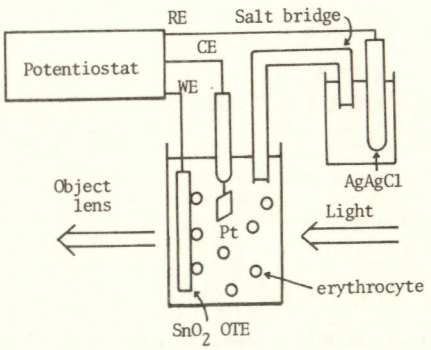


Fig.1 Experimental apparatus.

3. 結果　ステアリル基で表面修飾したSnO_2においては、Fig. 2のような吸着赤血球数の電位依存性が示された。ここでは、細胞懸濁液を還流した状態でSnO_2 OTEを15分間所定の電位に設定し、表面に吸着した赤血球数を求めた。表面修飾SnO_2では未修飾SnO_2に比べ、それぞれの電位において赤血球の吸着が著しく抑制されている。しかし、表面修飾SnO_2における赤血球吸着の電位依存性は、未修飾SnO_2に類似している。ともに0.5 V近辺で細胞吸着の極大が認められた。これらの結果より、表面の化学修飾効果と表面の電位制御によって、細胞吸着の制御を行い得ることが示された。

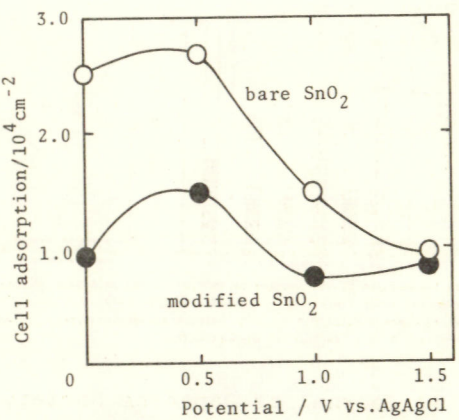


Fig.2 Relation of cell adsorption on SnO_2 potential.

1) 相澤、豊島、Polymer Preprints, Japan, 32 (8) 1983 (1983) 他.

M. Aizawa, M. Yaoita, Y. Ikariyama

A 206

光半導体微粒子による殺菌 (1) 酵母の殺菌機構

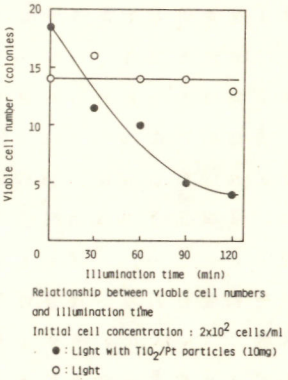
東京農工大学　工学部　資源応用化学科

○和気仁志，中島寿昭，友田隆造，松永是

1、演者らはすでにSaccharomyces cerevisiae を用い細胞内にあるCoenzyme Aを電極表面上で反応させることにより殺菌できる事を明らかにした。しかし、電極を用いる殺菌法は電極表面に接触している細胞のみに作用するため応用範囲は狭い。そこで、新しい殺菌方法として、光半導体微粒子表面上での細胞内CoAの反応を用いた殺菌法について検討し、さらにその殺菌機構について考察した。

2、光触媒としては、アナターゼ型TiO_2粉末（日本アエロジルP25）に白金ブラックを10 wt%担持し用いた。S.cerevisiae を12時間好気的に培養し集菌後、0.1Mリン酸緩衝液(pH 7.0)に懸濁させ、ヘマサイトメーターを用いて菌濃度を一定に調製した。この細胞懸濁液に、TiO_2/Pt を10^8cells/mg 濃度で加えたものに光照射した。光照射は400 W 陽光ランプ（光強度1400 μE/m²sec）または300 W キセノンランプ（光強度1000 μE/m²sec）を用いた。細胞の呼吸活性は酸素電極の電流減少値から測定し、菌数はコロニー計数法を用いて測定した。また、細胞内CoAはホスホトランスアセチラーゼによる酵素分析法を用いて測定した。

3、CoA溶液（0.1 mM）40 mlにTiO_2/Pt微粒子を0.01 g懸濁させ、この懸濁液に陽光ランプ（1400 μE/m²sec）を用いて90分間光照射したところCoA量は0.04 mMに減少した。また、光照射後の溶液について薄層クロマトグラフィーを用いて生成物について検討したところ、CoAの酸化生成物はCoAのダイマーであることが示唆された。そこで、同様に細胞懸濁液にTiO_2/Pt微粒子を加えて光照射したときの細胞活性の継時変化を測定したところ、光照射時間の増加につれて呼吸活性の阻害が見られた。さらに、同様の操作後の生菌数をコロニー法を用いて測定したところ60分で約50%，90分で約90%の細胞が死滅した。次に、半導体微粒子の量と生菌数の関係について検討したところ、光照射時間90分でTiO_2/Pt微粒子が、10^3cells/mg のとき約50%，10^4cells/mg のとき約90%の細胞が死滅することがわかった。また、このときの細胞内CoA量を測定したところ呼吸活性と同様に減少していることが示された。つぎにTiO_2/Pt微粒子を透析膜で覆いTiO_2/Pt微粒子と細胞が直接接触できない状態にしたときの生細胞数を測定した結果、生細胞数の減少は見られなかった。そこで、光照射後の細胞について電子顕微鏡を用いて形態を観察したところ細胞壁構造の変化が見られ、また菌濃度が高いときは細胞が凝集することが明らかになった。以上の結果より、半導体による酵母の殺菌機構は、電極による酵母の殺菌機構と同様に細胞内CoAがTiO_2/Pt微粒子表面上で酸化され、この酸化生成物による阻害とCoAの反応に伴う細胞壁構造の変化によって細胞が死滅したと推察される。



Relationship between viable cell numbers and illumination time
Initial cell concentration : 2×10^2 cells/ml
● : Light with TiO_2/Pt particles (10mg)
○ : Light

H.Wake , T.Nakajima , R.Tomoda , T.Matsunaga

A 207

光半導体微粒子による殺菌　(2) 殺藻剤としての応用

東京農工大学工学部資源応用化学科

°友田隆造，松永是

1．ある種の藻類は農作物の成長を阻害したり，船舶の船底に付着し航行を妨げるなど有害となることが知られている．このため，種々の殺藻法や殺藻剤が開発されているが，いずれも安全性などに問題があり，新たに安全な殺藻剤の開発が望まれている．最近，細胞－電極間の電子移動反応が細胞壁に存在するCoAに媒介されることが示された．さらに，この反応を利用してグラファイト電極や半導体微粒子により細胞活性の制御が可能であることが示された．ここでは，半導体微粒子を殺藻剤へ応用した．すなわち，TiO_2の半導体微粒子に光照射して，この光触媒反応を利用し光合成能を有し細胞壁の厚い藻類の殺藻を試みた．

2．光半導体微粒子としてTiO_2粉末（日本アエロジル社P-25）及び白金ブラックを10 wt%担持したものを，藻類としては緑藻 Chlorella vulgaris，及び藍藻 Synechococcus sp. を用いた．C. vulgaris の培養液5 ml（10^7 cells/ml）に半導体微粒子5 mgを加えて，400 W陽光ランプまたは300 Wキセノンランプ（光強度100 μE/m²-sec）で光照射した後，これをメンブランフィルター上に吸着固定化し，酸素電極に接着し，その光合成能を光照射下の酸素発生により測定した．そして，呼吸活性を暗条件下でグルコースを加えたときの酸素吸収により測定した．また，C. vulgaris の培養液を希釈して藻体懸濁液を調製し，半導体微粒子を加えて光照射した後，コロニー計数法により生菌数を測定した．Synechococcus sp. についても同様の実験を行なった．

3．各種濃度のC. vulgaris の懸濁液に半導体微粒子を加えて2時間光照射した後，藻体を顕微鏡観察した．藻体濃度が10^7 cells/ml のときは半導体微粒子の周囲にC. vulgaris の細胞が付着し塊状となっていることが観察された．藻体濃度が10^6 cells/ml，10^5 cells/ml のときは凝集は認められなかった．また，いずれの場合も細胞壁の破壊は観察されなかった．そこで，10^3 cells/ml ～ 10^5 cells/ml の藻体濃度で藻体数に対する半導体微粒子の量を変えて2時間光照射した後の生菌数の測定をしたところ，コロニー数減少率は2.1×10^4 cells/mg 半導体では33 %，2.1×10^3 cells/mg 半導体では40 %であった．しかし，9.3×10^6 cells/mg 半導体の条件ではコロニー数の減少はほとんど認められなかった．このように，殺藻効果は藻体濃度や半導体微粒子当りの藻体数に依存した．一般に半導体微粒子のC. vulgaris に対する殺藻効果が他の細菌や酵母に比べて低いのは，細胞壁が厚く，これに藻体が保護されているためと考えられる．さらに，藻体に半導体微粒子を加えて2時間光照射した後，藻体の光合成活性，呼吸活性を測定したところ，いずれも活性の低下が観察された．一方，半導体微粒子を加えない場合や光照射を行わない場合は光合成活性，呼吸活性の低下は見られなかった．また，C. vulgaris と同様に Synechococcus sp. でも殺藻効果が見られた．以上の結果から，半導体微粒子の光触媒反応により殺藻が可能であることが示唆された．

R.Tomoda , T.Matsunaga

A 208　*Escherichia coli* B 休止菌体の性質におよぼす交流通電の影響

成蹊大学工学部・島田圭子，島原健三

1．目的　リン酸緩衝液に懸濁した *Escherichia coli* 菌体は懸濁液に交流を通すとき損傷するが，好気条件下での通電による損傷の主な原因は通電により懸濁液中に生成した H_2O_2 であることを演者らはすでに報告した。[1] 嫌気条件下での通電による損傷の原因物質は現在不明であり，菌体の生理学的または形態学的性質の変化に関する知見もほとんど得られていない。ここでは標記菌体の界面活性剤およびカチオン性高分子凝集剤に対する感受性，および菌体内成分の洩出現象の嫌気通電による変化について報告し，これまでに得た結果とあわせて *E. coli* 菌体に対する交流の作用機作を考察する。

2．方法　Davis 最小培地に生育した *E. coli* B (IFO 13168)休止菌体を集菌，洗浄後 8/15 M リン酸緩衝液(pH 7.0)に懸濁(約 10^9 cells/ml)し，窒素雰囲気下，34±3°C で 50 Hz 交流(600±60 mA/cm²)を通しながらまたは通さずに振盪した。通電および非通電菌体を界面活性剤[Triton X-100，塩化ベンゼトニウム(BC)，脂肪酸の塩またはエステル]またはカチオン性凝集剤[Poly(methacryl-oxyethyl-trimethyl- ammonium-chloride)(PMAAC)]を含む培地で生育させ，生菌数または生育の lag time を測定し，それぞれ菌体生存率(S)または Integrated viability (ν) をもとめた。また，菌体懸濁液の遠沈上澄についてニンヒドリン試験および UV 吸収スペクトルの測定をおこなった。

3．結果　各種固体培地で得られた S 値の数例を Table 1 に示す。通電菌体の S 値の非通電

Table 1.　Surviving fractions of *E. coli* B cells exposed and unexposed to AC.

Shaking time (hr)	Surviving fraction (s_o; Unexposed, s_e; Exposed)								
	No additives			Triton X-100 (1g/l)			BC (0.01g/l)		
	s_o	s_e	s_e/s_o	s_o	s_e	s_e/s_o	s_o	s_e	s_e/s_o
0	1	--	--	2.20×10^{-1}	--	--	5.14×10^{-1}	--	--
3	9.84×10^{-1}	6.02×10^{-1}	0.61	1.16×10^{-1}	8.79×10^{-2}	0.76	4.92×10^{-1}	2.27×10^{-1}	0.46
5	9.22×10^{-1}	3.88×10^{-1}	0.42	4.64×10^{-2}	1.93×10^{-3}	0.042	3.75×10^{-1}	3.19×10^{-2}	0.085

菌体の S 値に対する比 (S_e/S_o) はいずれも通電時間とともに減少したが，Triton X-100，BC，カプリン酸モノグリセリドを含む培地では減少の程度が大きかった。また，BC (1.8 ppm) を含む液体培地で 5 hr 通電した菌体を生育させたときの lag time は非通電菌体のそれより約 17 hr 延長し，通電菌体の ν 値の非通電菌体の ν 値に対する比は約 10^{-5} に減少した。したがってこれらの界面活性剤に対する菌体の感受性は交流通電によって増加すると推定された。一方，PMAAC (0.3~1 ppm) を含む液体培地では，通電菌体の生育の lag time の延長が振盪開始前の菌体のそれより短縮し，ν の値は，BC を含む場合とは逆に，通電時間とともに増加する傾向にあった。BC，PMAAC はいずれも第四アンモニウム化合物であるが，両者の通電菌体に対する作用に差異を生じた原因について考察する。通電懸濁液上澄に洩出したニンヒドリン陽性物質および 260 nm に吸収をもつ物質の濃度はいずれも通電時間とともに増加したので，交流通電は菌体内成分の洩出を促進すると推定された。

1) Agric.Biol.Chem., 46, 1329 (1982).

K. Shimada and K. Shimahara

A 209　　大腸菌からの電流　－resinの影響から見た特性－

東北大学 農学研究所・森崎 久雄

1．目的

微生物計数電極を用いて大腸菌からの電流を測定し，その時間変化および電流への各種resinの影響より，菌体からの電子物動・菌体表面の電気化学的性質の特性を明らかにする。

2．方法

大腸菌を 0.1 M リン酸緩衝液に懸濁し（150 ml，菌濃度 ~10^9 cells/ml）30°Cで攪拌しながら微生物計数電極を用いて菌からの電流を測定した。各種resin（陽イオン，陰イオン交換樹脂および電気的に中性な樹脂）を菌懸濁液に加えこの電流に及ぼす影響について解析した。

3．結果および考察

（1）菌体からの電子物動　　電流は測定開始の初期 30～60 分間増加し最大値を与えた後指数的に減少し続けた（図1）。電流の減少速度を次式により求めた。

$$i = i_{INF} + (i_0 - i_{INF})\, e^{-kt} \qquad (1)$$

（i, i_{INF}, i_0 は各々時間 t, ∞, 0 における電流値，k は電流の減少速度定数）

陰イオン交換樹脂は k を大きく増加（コントロールの 10 倍以上）させたが，他の2種類の樹脂は何ら影響を示さなかった。これは電子と陰イオン交換樹脂表面の陽電荷との間の電気的引力により菌から樹脂に電子が物動したために電極電流が減少したものと思われる。

（2）菌体表面の電気化学的性質　　陰イオン交換樹脂添加により電流は大きく減少するが樹脂を取り除くと増加に転じる。また電流がほとんどゼロに減少した後コハク酸を菌懸濁液に加えると電流は再び増加し初め，一定値に達した後減少するという時間変化を示す（図2）。これらの結果は菌体表面が電子を蓄える機能を持ち，この菌体表面への充電と蓄えられた電子の量に比例した菌体外部への放電という2過程が存在すると仮定するとよく理解できる。

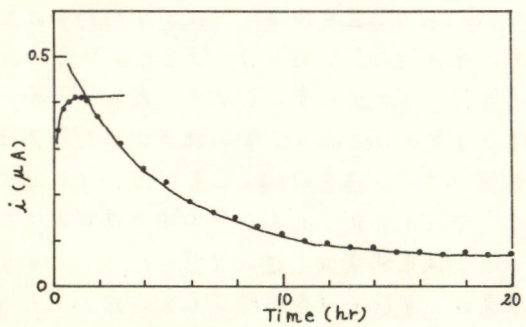


図1．大腸菌からの電流の時間変化

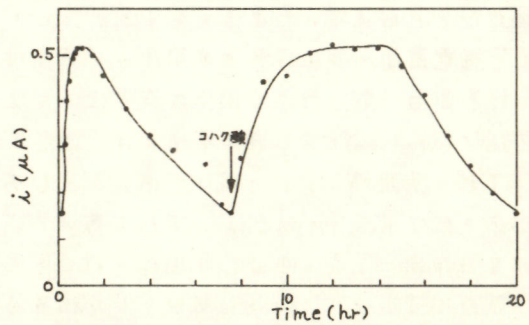


図2．大腸菌電流におよぼすコハク酸の影響

H. morisaki

A 210

ピリジニウム型樹脂のバクテリア粘着作用

(京都工芸繊維大学) ○川端成彬, 林隆哉, 上野幸彦 松本継男

1. 橋かけポリビニルピリジンの四級塩が水中のバクテリアを生きた状態で粘着させることを見出し, 先に報告した。[1] この粘着作用は樹脂の構造に依存し, 橋かけポリ-N-ベンジル-4-ビニルピリジニウムクロリドおよびブロミド(以下BVP樹脂と略す)が最も強い粘着作用を示した。この粘着作用はバクテリアの種類にも依存したが, 死んだ細胞に対しても生きた細胞の場合と同程度の粘着作用を示した。そこで本研究では, この樹脂のバクテリア粘着作用を支配している因子に関する知見を得る目的で, 樹脂の構造の影響について更に詳細に検討するとともに, バクテリア細胞表面の電荷の強さおよび疎水性の強さも測定し, 粘着作用にほぼす影響について検討した。

2. 樹脂マトリックスの親水性, 橋かけ度, ピリジニウム基含有量の異なる種々のBVP樹脂を前報[1]と同様な方法で合成した。バクテリア細胞表面の電荷の強さはコロイド滴定法によって測定した。[2] 即ちバクテリア懸濁液に過剰の0.005 Nメチルグリコールキトサンを加えて沈殿を作り, トルイジンブルーを指示薬としてポリビニル硫酸カリウムで逆滴定した。バクテリア細胞表面の疎水性の強さはRosenberg ら[3]の方法を用いて測定した。

3. Br型のBVP樹脂の *E. coli* 粘着性は, 前報[1]で述べた除菌係数で評価したところ, ピリジニウム基の含有量にほぼ比例することが認められた。ピリジニウム基の含有量をほぼ一定にして比較したところ, 橋かけ度を低くして水中でよく膨潤する様にすると粘着作用は著しく強くなった。樹脂マトリックスを橋かけポリビニルピリジンから橋かけポリスチレンに移していくと粘着作用は弱められたので, 樹脂マトリックスの親水性も一つの重要な因子であることが分った。コロイド滴定によって求めたバクテリア細胞の表面電荷とBr型のBVP樹脂による除菌係数を下の表に示す。表面電荷と除菌係数との相関性は弱く, 細胞の表面電荷はBVP樹脂による粘着作用の強さを左右する決定的な因子ではないものと思われる。ヘキサデカンを用いてRosenberg の方法による細胞表面の疎水性の強さを測定したところ, 用いたバクテリアの中では *Staphylococcus aureus* が際立って強い疎水性を示したが, 他の菌株については大差がなかった。

Bacteria	Removal Coef. (ml/gh)	Surface Charge (10^{-16} g eq/cell)
Streptococcus faecalis (GPc)	4.8	2.15
Staphylococcus aureus (GPc)	4.4	2.56
Escherichia coli (GNr)	4.2	0.24
Pseudomonas aeruginosa (GNr)	4.2	0.48
Enterobacter sp (GNr)	3.9	1.43
Bacillus sp (GPr)	3.7	2.04
Proteus sp (GNr)	3.0	1.65
Klebsiella sp (GNr)	2.5	5.85
Salmonella typhimurium (GNr)	2.1	1.63
Citrobacter sp (GNr)	1.8	2.66

1) N. Kawabata, T. Hayashi, T. Matsumoto, *Appl. Environ. Microbiol.*, 46, 203 (1983).

2) 片山健, 高井研一, 岡部昭延, 林英生, 金政泰弘, 日本細菌学雑誌, 30(1), 121 (1975).

3) M. Rosenberg, D. Gutnick, E. Rosenberg, *FEMS Microbiol. Lett.*, 9(1), 29 (1980).

N. Kawabata, T. Hayashi, Y. Ueno, T. Matsumoto

A211　光合成モデルを利用した光電池開発の試み

静岡大学教育学部化学教室

八木達彦、小粥恵美

目的　緑色植物やらん藻などの光合成能を利用し、微生物ヒドロゲナーゼと組み合わせることで光エネルギーを化学エネルギーに転換する試みでは、光合成で発生する酸素によるヒドロゲナーゼ系の妨害を除去することと、単離したクロロプラストの劣化を防ぐことが大きな問題である。本研究では、酸素発生系を電気化学的に隔離した電池(1)を用い、光合成モデルとして合成金属ポルフィリンの利用を検討することを目的とする。

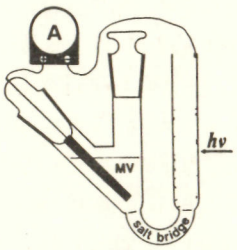


図 1

方法　用いた装置を図1に示す。右側のガラス内壁面は、加熱状態で $SnCl_4$-$SbCl_3$-HCl液をスプレイすることで SnO_2 コーティングした(2)。亜鉛ポルフィリン錯体は、ポルフィリン誘導体と酢酸亜鉛をメタノール中で還流することで調製した。SnO_2 電極のポリビニルアルコール・ポリスチレンスルホン酸(PVA-PSS)によるコーティングは仁木らの方法(3)によった。ジカチオン型 PMS 誘導体は、静岡大学の久田隆基博士が合成したものである。

結果　図1の SnO_2 電極室にクロロプラスト懸濁液を入れて光アノード電流の発生を観察するとき、1-メトキシPMS に光アノード電流の増中作用のあることはすでに報告した(2)。クロロプラストの代りに Zn-TMPyP（カチオン型ポルフィリン誘導体）を用いても PMS 誘導体によるアノード電流の増中が観察された。SnO_2 電極を PVA-PSS コーティングしたのち Zn-TMPyP とジカチオン型 PMS の混液に浸して両者を吸着し水洗乾燥することで電極を修飾し、0.2M リン酸緩衝液を電極室に充して光照射を繰り返したところ、図2に示すように 0.5 μA 以上のアノード電流が再現的に観察された。光照射後の電極液中に溶出した電極成分は 1-5 μM ていどであった。この方法で 100 回以上の光照射を行っても光アノード電流値は最初のレベルの 50 % 以上を保持していた。光アノード電流の波長依存性（図3の実線）は 440 nm にピークをもち、Zn-TMPyP の吸収スペクトル（点線）とよい対応を示した。

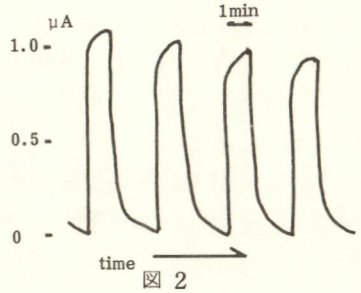


図 2

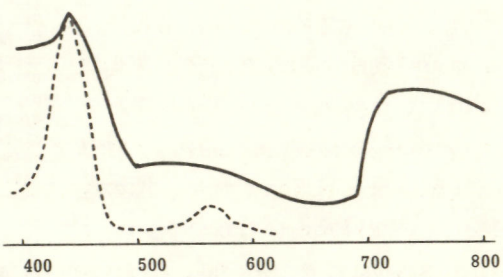


図 3

(1) T. Yagi: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 73 (1976) 2947-2949
(2) T. Yagi and R. Hisada: *J. Appl. Biochem.* 4 (1982) 411-417
(3) K. Kobayashi, T. Sagara, M. Okada and K. Niki: *Chem. Lett.* 1983 373-376

T. Yagi & M. Ogai

A212

生物反応システムと電極との反応

落合英夫、澤　嘉弘、森河　亘.
（島根大学　農学部、生物化学研究室）

1. はじめに

私達はこれまでに葉緑体電極[1]、ラン藻電極[2,3]を作成しその詳細について報告してきた。これらの研究過程でエネルギー変換効率を支配するものとしては、用いられる生物材料と電極素材との相互関係が重要な因子の一つであることを認めた。今回は(1)ラン藻電極の光エネルギー変換効率に対する各種電極素材との比較実験　(2)酵素ヒドロゲナーゼを触媒とし、電気的に還元したメチルビオロゲン（MV）を基質として用いる水素発生システムの効率に対する電極物質の比較実験より得られた知見について報告する。

2. 材料と方法

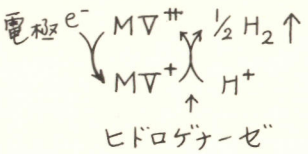
用いたラン藻は前報[3]に同じく好温性の *Phormidium* sp. である。電極素材としては白金、グラッシカーボン、SnO_2およびIn_2O_3半導体透明電極を用いた。酵素ヒドロゲナーゼは光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* G－9株より調製した。本酵素は4°Cにて数ヶ月間は安定に保存できる。活性の測定はMVを化学的（$Na_2S_2O_4$）に還元するか、または電気的に還元してヒドロゲナーゼと反応させ、発生した水素ガスをガスクロマトグラフィーにて定量した。

3. 結果と考察

(1). 2槽式電池システムにおいてカソード槽に電子受容体としての50mMフェリシアン化カリを加え、アノード側にはSnO_2半導体電極上にアルギン酸カルシウムにて固定したラン藻の電極を用いて、同一条件下で光照射した場合の電流収量を比較したところ、In_2O_3 > Carbon > SnO_2 > Pt の順位で効率が高いという結果が得られた。

(2). $Na_2S_2O_4$を用いて還元したMVを基質とした時のヒドロゲナーゼの最適pHは、7.6に位置するが、電気的に還元したMVを基質とした時には最適pHは6.5へと移動する。この原因はなお不明であるが重要かつ好都合な事実である。

(3). MVの電気的還元と共役したヒドロゲナーゼによる水素発生システム（図参照）での検討の結果、オーバーロールな水素生成量に関して、In_2O_3電極がPtやCarbon電極に匹敵する有効性を示したがSnO_2電極はむしろ劣っていた。



以上の結果からIn_2O_3電極は、生物電極の素材として興味あるものと考えられる。

4. 参考文献

(1). H.Ochiai et al., Photochem.Photobiol. 35, 149-155 (1982).
(2). H.Ochiai et al., Proc.Natl.Acad.Sci.,USA. 77, 2442-2444 (1980).
(3). H.Ochiai et al., Appl.Biochem.Biotech. 8, 289-303 (1983).

H.OCHIAI, Y.SAWA, W.MORIKAWA.

A216　ＩＳＦＥＴのｐＨ較正曲線の自動計測に関する研究

東京工業大学　工学部　　余越　紀之　宮原　裕二　森泉　豊栄

1．はじめに　　我々は、半導体を用いたバイオセンサの開発を行っている[1]。ISFETをバイオセンサに応用する場合、pHに対する出力特性が重要である。今回、ISFETのpH較正曲線の自動計測システムを開発した。またこのシステムは、複合酵素バイオセンサの自動計測へも応用可能である。

2．システムの構成　　図のように、ISFETとpHガラス電極をアルカリ性の同一測定液S_1に浸し、酸性溶液S_2を滴下して測定液のpHを変え前者の出力と後者のpH指示の関係を求めた。S_2の滴下量は電磁弁で制御した。ISFET、pHガラス電極および温度計からの入力制御、A/Dコンバータの制御および電磁弁の開閉時間の制御には、マイクロコンピュータ(APPLE][)を使用した。なおこのシステムでは、一度に2個のISFETを較正することができる。システムの得られた分解能は、ISFET(0.04pH)、ガラス電極(0.025pH)、温度計(0.1℃)である。

3．理論　　ISFETのpH特性を自動計測する場合、等間隔に溶液のpHを変化させ、その時のISFETの出力を計測することが好ましい。そこで、電磁弁の開閉時間を次の理論をもとに制御した。いま、溶液S_1(水素イオン濃度$[H_1]$、体積V_1)と滴下する溶液S_2($[H_2]$、V_2)を考える。S_1およびS_2は、強塩基、強酸を考えるため、電離度は1とする。S_1にS_2を滴下すると中和反応が起こり、ある量ΔXのH^+およびOH^-が化合して水となる。H^+およびOH^-のモル数の変化について考えると式(1),(2)で与えられる。

$$H^+: \quad [H_1]\cdot V_1 + [H_2]\cdot V_2 - \Delta X = [H_1']\cdot(V_1 + V_2) \qquad \cdots\cdots (1)$$

$$OH^-: \quad [OH_1]\cdot V_1 + [OH_2]\cdot V_2 - \Delta X = [OH_1']\cdot(V_1 + V_2) \qquad \cdots (2)$$

ただし、$[H_1]\cdot[OH_1] = [H_2]\cdot[OH_2] = Kw$　(水のイオン積)

$[H_1']$、$[OH_1']$は混合後の濃度

ΔXは$[H_1']\cdot[OH_1'] = Kw$になるためのイオン変化量

式(1),(2)において$[H_1]$、$[H_2]$、V_1が既知の時、新しい溶液のpH($[H_1]$)にしたいV_2の量を計算できる。計算されたV_2の量を電磁弁の開閉時間によって制御すれば等間隔にpHを変化させてISFETのpH特性を得ることができる。

4．実験結果　　実験はNaOHの溶液(pH12,60ml)にHCl(pH1およびpH2)を滴下した。ΔpH=0.3としてpHを12-2.5まで変化させて測定した。Fig.1に実験結果を示す。ΔpH=0.3±0.1の精度でpHを2.5-12の範囲で変化させることができた。全測定点は31点、1点あたり測定所要時間は、1～2分であった。

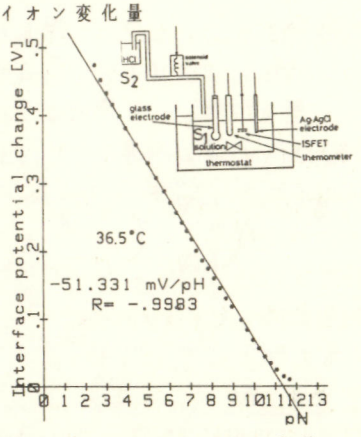


Fig.1　ISFETのpH較正曲線

[文献]　(1) 宮原、森泉、塩川、他
日本化学会誌　No.6, 82 (1983)

N.YOKOSHI　Y.MIYAHARA　T.MORIIZUMI

A217

SOS基板を用いた集積化酵素FETの製作

東京工業大学 工学部　宮原裕二 森泉豊栄

1. はじめに　臨床検査の分野からバイオセンサの小型化，複合化が求められている。我々は既に半導体技術を利用した差動型尿素FETを報告したが，[1] 酵素FETと参照FETの組み合わせ，あるいは複数センサをワンチップに集積化すれば，さらに小型で多機能な酵素FETを製作することができる。しかし1つのSi基板に製作された複数のISFETの界面電位変化を，独立にかつ同時に測定するには測定回路，[2] あるいはISFETの構造等を工夫する必要がある。そこで本研究ではSOS(Silicon on Sapphire)基板上に2つあるいは3つのISFETを形成し，モノリシック複合化酵素FETを製作しその特性を調べたので報告する。

2. 実験　用いたSOS基板はSi膜厚0.6μm，不純物濃度$10^{16}/cm^3$，(100)面であり，まずSi膜を異方性エッチングしてSi islandを形成した。そして通常の酸化，拡散工程を行なうことにより各Si island中に1つのISFETを製作した。ゲート絶縁膜はLPCVD Si_3N_4(1000Å)／熱酸化SiO_2(1000Å)である。酵素FETを製作する場合，ISFETのパッケージング法，酵素固定化膜の形成法等は半導体プロセスと整合した方法を採用する必要がある。我々は以下の方法を考案し酵素FETを製作した。まずISFETが製作されたSOSウェハに厚さ75μmの感光性ポリマーをコーティングし，フォトリソ技術によりゲート部，電極部に穴をあける。各チップにカットした後ワイヤーボンディングを行ない，ゲート部分以外をエポキシ樹脂でモールドする。モールドしたISFETの概念図を図1に示す。SOS基板を用いているのでチップの側面，裏面の絶縁を考える必要がなくモールド法が簡単になる。ゲート部には200μm×600μmの池が形成されており，この中に酵素膜を形成する。酵素膜は酵素と感光剤を含んだポリビニルアルコール(PVA)[3]をシリンジで微量注入し，風乾した後，紫外光を照射することにより形成した。微量注入法は1. 高価な酵素を有効に利用できる。2. 多種類の酵素を選択的に池に注入できる。等のメリットを持っている。以上のような酵素FETの製作法は簡単で自動化に適しており，半導体技術と整合性もよい。以上の方法により製作した複合酵素FETの特性は当日紹介する。

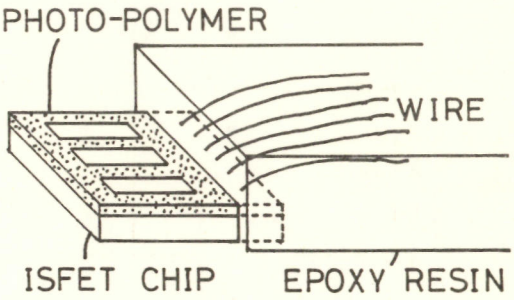


図1 モールドしたISFETの概念図

感光性PVAを提供していただいた繊高研市村国宏博士に感謝致します。

〔参考文献〕

(1) 宮原他 日本化学会誌 No.6 823(1983)
(2) A. Sibbald et al. Anal. Chim. Acta 159 47 (1984)
(3) 松本他 高分子論文集 41 No.4 221 (1984)

Y. Miyahara, T. Moriizumi

A218　　電気的 DNA導入法

東京工業大学 資源化学研究所　°氏谷栄一　軽部征夫

1．目的　遺伝子工学などの細胞育種技術において，DNAの細胞内への導入は，きわめて重要である。演者らは，既に電気パルス下における細胞の挙動についての基礎研究から電気パルスを用いて効率的に細胞を融合させられることなどを見い出してきた。今回は高電圧のパルスを印加して細胞膜の物質透過性を変化させ，DNAの細胞内導入を誘発させた。

2．方法　DNAの受容細胞としてパン酵母の一種である Saccharomyces cerevisiae D13-1A (a his3-532 trp1) を，またDNAとしてYRp7プラスミド（PBR322＋酵母染色体複製起点）を用いた。あらかじめ，細胞をZymolyase（酵母細胞壁分解酵素）を用いてプロトプラスト化し，これをYRpプラスミドと共に電気刺激用セル（白金電極，極板間距離：1mm，10mm × 30mm）に入れ，所定の電圧パルスを印加した。その後，これをヒスチジンを含む最小培地に重層し，3～5日間，30℃で培養後，出現するコロニーを選択，計数した。なお，プラスミド抽出は Birnboim の方法で，アガロースゲル電気泳動は Cameron の方法に従った。

3．結果　電圧パルスを各種印加電圧で1回印加したところ，5kV·cm^{-1} から形質転換体が出現しはじめ，10 kV·cm^{-1} では945 /μg DNAの形質転換体が得られた（図1）。さらにこれがYRp7による形質転換体であることはアガロースゲル電気泳動によって確認された。次に，細胞膜の物質透過性の変化を調べる目的で，DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole)，Blue Dextran を用いて同様の実験を行った。表1から明らかな様に，両化合物とも電気パルスにより取り込み量が増大していることが認められた。従来は，酵母細胞へのDNA導入には高濃度のポリエチレングリコールが使用されていたが，この電気パルス法は，新たなDNA導入法として有効であることが示された。

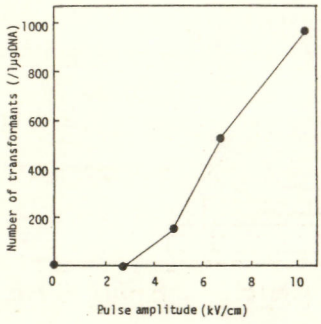


図1．パルス強度と形質転換数との関係

表1．電圧パルスによる取り込み能の変化

物質	分子量	パルス強度 (KV·cm^{-1})	取り込み量
DAPI	350	0	~10% *1
		7	~80% *1
Blue Dextran	200万	0	0.04 *2
		10	0.08 *2

*1　核染色された細胞の割合を蛍光顕微鏡で測定

*2　溶菌処理後，上清の O.D.$_{630}$ を測定

E.Tamiya and I.Karube

A219　交流ポーラログラフィーによる油水界面におけるイオン促進移動反応の速度論的研究

京都大学・農学部

角谷忠昭　大堺利行　西脇義憲　千田貢

バリノマイシンやノナクチン，あるいはクラウンエーテル類などのイオノホアが，アルカリ金属イオン等の油水界面におけるイオン移動を促進することはよく知られている。この油水界面促進イオン移動反応の機構として，次の三つの機構の可能性が考えられている。すなわち，1）水相のイオンが，油相のイオノホアと界面で錯体を形成し，形成した錯体が油相へ移動する（E機構）。2）水相のイオンが油相へ移動し，油相でイオノホアと錯体を形成する（EC機構）。3）油相のイオノホアがまず水相へ移動し，水相でイオンと錯体を形成する。形成した錯体が水相から油相へ移動する（CE機構）。本研究では，反応機構の解明を目的として，イオノホアとしてジベンゾ-18-クラウン-6（DB18C6）を用い，ニトロベンゼン（NB）/水（W）界面におけるNa^+イオンの促進移動反応について位相選択交流ポーラログラフ法[1]による速度論的研究を試みた。

電気化学的測定は，水相のNa^+イオン濃度（$^*C_H^W$）が，ニトロベンゼン中のクラウンエーテル濃度（$^*C_L^{NB}$）に比べて，極めて大きい（$^*C_H^W / {}^*C_L^{NB} \geq 100$）という条件下で行った。測定を行った電池系は次の通りである。交流ポーラログラフ測定は，三電極方式[2]の電解セル

$$Ag\,|\,AgCl\,|\,\underset{+0.02\,M\ TPACl}{0.1\,M\ MgSO_4}\,^{(W)}\,|\,\underset{+0.25\sim1\,mM\ DB18C6}{0.1\,M\ TPATPB}\,^{(NB)}\,|\,\underset{\sim0.2\,M\ NaCl}{0.05}\,^{(W)}\,|\,AgCl\,|\,Ag$$

を用いて行った。電極間の溶液抵抗はリニアブリッジを用いて測定し，ポジティブフィードバックにより補償した。直流加電圧（掃引速度 = $5\,mV\,s^{-1}$）に重畳した交流加電圧の振巾および周波数は，それぞれ5 mV（p-P）および10～100 Hzであった。全ての測定は，25 ± 0.1°Cで行った。

サイクリックボルタメトリ（掃引速度 = 5～50 $mV\,s^{-1}$）および電位ステップクロノアンペロメトリ（電流サンプリングタイム = 10 s）では，Na^+イオンの促進移動反応に対応する明瞭なボルタモグラムまたはポーラログラムが得られた。その挙動は，可逆波の理論でよく説明された。イオン移動インピーダンス（$r_s - j\frac{1}{\omega C_s}$）は，交流ポーラログラムから直流加電圧の関数として求めた。r_sおよび$1/\omega C_s$を$1/\sqrt{\omega}$（ω：角周波数）に対してプロットすると，いずれも同じ大きさの傾斜をもつ直線が与えられた。このr_s vs. $1/\sqrt{\omega}$，$1/\omega C_s$ vs. $1/\sqrt{\omega}$プロットの傾斜は，ニトロベンゼン中のクラウンエーテル濃度に逆比例したが，水相中のNa^+イオン濃度には依存しなかった。また，$r_s - \frac{1}{\omega C_s}$は，ニトロベンゼン中のクラウンエーテル濃度に逆比例した。これらの交流インピーダンスの結果は，上記の三つの機構の内，E機構によって最も合理的に説明できる。しかし，CE機構の可能性は排除できない。

1) T. Osakai, T. Kakutani, M. Senda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 370 (1984).

T. Kakutani, T. Osakai, Y. Nishiwaki, M. Senda

A220　膜内の電荷輸送に関するFluctuation Spectroscopyの試み

（東大工*，京大工**）　°中林誠一郎*　藤嶋昭*，本多健一**

1.）目的，近年Polymer Coated Electrodeや或る種のセンサーに見る様に，高分子膜や生体膜の機能を利用した電気化学系の開発が数多く試みられている。本稿では，微少膜領域に一定電流を流し，この時，膜の両端に現らわれる電位のゆらぎを周波数分析して得られるスペクトルから，膜内の電荷の輸送を検討することを試みた。

2.），方法，図1に実験系の概略を示した。測定系は4電極から構成される。2電極は，安定化電流源に結ばれ，微少膜を通して一定電流を供給する。微少膜の両端には，電位測定用の2電極が位置する。全ての電極は，白金黒化した白金電極であり，電流供給極は，電位測定極に比べて，みかけ10倍以上の表面積を有する。電位測定極からの出力は，いったん直流アンプで増幅された後，Frequency Response Analyserへ導びかれる。FRAの出力は，8bitのパーソナルコンピューターに転送され，必要な計算処理の後，X-Yプロッター等へ出力される。微少膜は，直径10μmのガラス管の開孔部に構成される。現在までのところ，ポリ-L-リジン，ハイドロゾロマイド（PLL）および，フェロ/フェリシアナイドアニオンを含浸させたPLL膜について検討をおこなっている。製膜方法は，10%PLL水溶液を，100μm～1mmの厚みでキャピラリーにしみ込ませ，80°C～100°Cで直接固定化する方法と，50×50μmの白金アミ上に同様な手法により作ったPLL膜にキャピラリーを，マニュピレーターで静かに押しつけてキャピラリー上に膜を再構成する方法の2つを試みた。電解液は，1M $NaClO_4$を含む10^{-3}M フェリ/フェロシアナイド水溶液を用いた。

3.）結果と考察，膜内の電荷の輸送は，大別して，①膜内の空間電荷によるイオンの泳動（受動的な輸送）と②膜内に固定された電荷移動Site；$Fe(CN)_6^{4-/3-}$，間のElectron Hopping（能動的な輸送）の2つが考えられる。2つの輸送とも，正逆方向の輸送速度が釣り合い平衡状態が達成されるが，微少膜では，この釣り合いが時間的にゆらいで，対応するNoiseが観測される。測定される電位のゆらぎ（δV）の2乗は受動輸送については，周波数fに反比例し，能動輸送については$(\delta V)^2 \propto [1+(f/f_c)^2]^{-1}$となる。ここで$f_c$は，おおまかに言って能動輸送のKineticsを反映する量である。しかし，実際に測定されるゆらぎには，この2つの成分のほかに，測定系に起因するJohson Noiseが加わり，$(\delta V)^2 = a + bf^{-1} + c[1+(f/f_c)^2]^{-1}$となる。この式に於いて，現在のところ，確定したパラメーターの決定にはいたっていないが，これを律する数々の実験的な因子について検討をおこなっている。

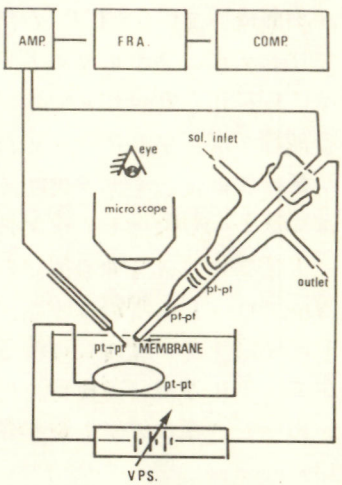


図1．測定系概略，

Seiichiro NAKABAYASHI, Akira FUJISHIMA, and Kenichi HONDA.

A 221

光反射法でとらえた電極/溶液界面における交感神経作働薬の吸着

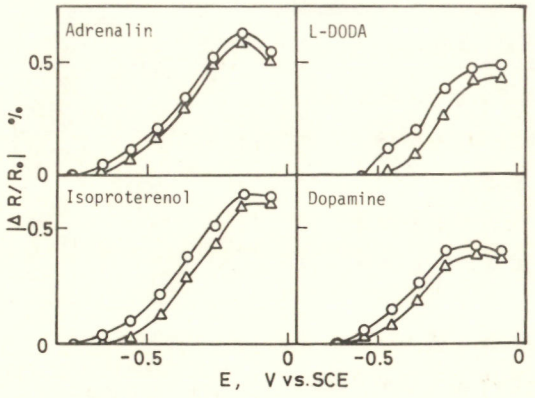
東京薬科大学　○楠 文代，伊藤国夫，高村喜代子

1．目的　先に我々は電極/溶液界面を受容体表面のごく単純なモデルと考え，神経化学伝達物質であるアセチルコリンの電気化学吸着を取扱った。[1] 受容体への薬物作用に関する理解を促す知見をさらに得るために，本報では別種の神経化学伝達物質としてアドレナリンを選び，これを含む交感神経作働薬の吸着を検討した。

2．方法　作用電極には金板を使用し，吸着測定は前報[1]と同様に光反射法により行った。交感神経作働薬として，アドレナリン，ノルアドレナリン，ドーパミン，イソプロテレノールおよびL-DOPAなどのカテコールアミン類(CA)の交感神経興奮薬，ならびにプロプラノロール，エルゴタミン，エルゴメトリンなどの交感神経抑制薬を用いた。支持電解質溶液にはリン酸塩緩衝液(KH_2PO_4-Na_2HPO_4，Na_2HPO_4-NaOHなど)を使用した。

3．結果と考察　pH 6.8 リン酸緩衝液中，CAを電解すると-0.1 V vs. SCE 付近より正電位でカテコール部分の酸化によりキノンを生じさらに後続化学反応によりアドレノクロムなどの呈色物を生成する。このためCAの吸着測定は-0.8～0 Vの範囲に限定した。各電位における吸着平衡到達時の反射率変化量を求め，Fig. 1 にプロットした。反射率変化量が吸着量に比例するとみなせば，いずれのCAも-0.15 V付近に極大を有する類似の吸着の電位依存性を示す。この電位は支持電解質溶液中の金電極の零電荷点よりも約100 mV正側であり，CAが中性有機分子の吸着挙動をとるものの，CAのカテコール核と若干正電荷を帯びた電極表面との相互作用が大であることを示唆するであろう。

上記の交感神経抑制薬の場合，pH 6.8においては-0.8～0 Vの全電位範囲にわたって吸着がみられた。Fig. 2 にはpH 11 で求めたエルゴタミンの吸着における反射率変化の電位依存性を示したが，エルゴタミンが興奮薬のCAに比べてより低濃度で吸着することがわかる。これらの点から，興奮薬よりも抑制薬の吸着力が明らかに大であると思われる。



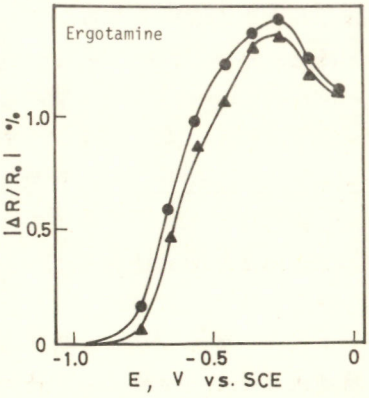


Fig. 1. Potential dependence of the reflectivity change
Concentration :
(△) 2.9×10^{-5} M;
(○) 1.3×10^{-4} M.

Fig.2. Potential dependence of the reflectivity change
Concentration :
(▲) 2.9×10^{-6} M;
(●) 6.5×10^{-6} M.

1) F. Kusu and K. Takamura, J. Electroanal. Chem., 161, 169 (1984).

F. Kusu, K. Ito, K. Takamura

A 222

バイオリセプターモデル

（東京農工大学工学部）○松岡英明・牟田篤史
武川征弘

1.目　的：嗅細胞，味細胞，神経細胞などの細胞表層には種々の化学物質に対するリセプターが存在していると考えられている．このリセプターを利用したセンサーの開発を目的として単分子膜の利用を考えた．単分子膜に特定の化学物質が吸着すると膜構造変化，表面圧変化，膜透過性変化などが生じると考えられる．しかし，これらを簡便に測定する方法がみあたらないためセンサーへの応用は困難であった．そこで単分子膜の膜透過性変化に着目し，これを検知するために香料トレーサーとヒトの嗅覚を導入した新しいシステムを創案し，これをバイオリセプターモデルと称することとした．本研究はバイオリセプターモデルのセンサーへの応用に関する基礎研究であり，リン脂質およびタンパク質の単分子膜について表面圧変化に伴う膜透過性変化を嗅覚により検知し得ることを明らかにすることを目的としている．

2.方　法：(i)タンパク質膜：図1のセルにベルサリド*)（図2）を飽和させたリン酸緩衝液（10 mM, pH 7.0）を満たし，これに牛血清アルブミン（BSA）（0.1 mg・mL^{-1}）を10 μlずつ添加して単分子膜を形成させた．膜の表面圧（F）は水位を上下させて制御した．嗅い強度（FI）は便宜上5段階で判定した．(ii)リン脂質膜：ジパルミトイルホスファチジルコリン（DPPC）の単分子膜について同様にしてFの変化に対するFIの変化を調べた．

3.結　果：(i)タンパク質膜：図1の(a)の位置（2 cm$^{\phi}$）に水位を設定し，これにBSA溶液30 μl加えたところ嗅いが消失した（FI=0）．次に水位を下げた（4 cm$^{\phi}$）ところ強い嗅いが感知された（FI=5）．これにBSA 10 μlを加えたところFI=3となった．さらにBSA 20 μl加えたところFI=0～1となったが，10分後にはFI=1～2となった．さらにBSA 10 μlを加えたところ10分後でもFI=0となった．(ii)リン脂質膜：DPPCの表面圧対一分子あたりの面積（A）の関係を求め，これから$A_{F\to 0}$=90～100 Å^{2}と推定された．A=13 Å^{2}およびA=102 Å^{2}の間で水位を繰り返し上下させたところ，それに伴って嗅いの発生，消失が認められた．(iii)ガスクロマトグラフィ（GC）：窒素ガスを図1のセルに連続的に移送し，これをベンゼンに通じて気相のベルサリドを補集した．この試料のGC分析結果を図2に示す．この結果よりベルサリドの気相濃度は10 ppb程度と推定された．

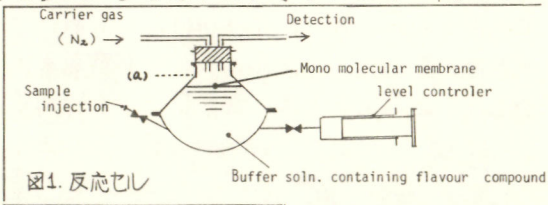


図1. 反応セル

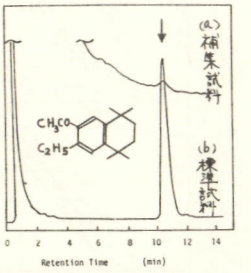


図2. ベルサリドのGC分析結果．測定感度は(a):(b)=1000:1.

以上により，タンパク質およびリン脂質の単分子膜について表面圧変化に伴う膜透過性変化を嗅覚により検知し得ることが示された．

*) 1,1,4,4-テトラメチル-6-エチル-7-アセチル-テトラヒドロナフタレン

H. Matsuoka, A. Muta, Y. Takekawa

A 223

導電性高分子を用いた神経シナプス前膜モデル

筑波大学物質工学系　相澤益男，°篠原寛明，白川英樹

1　演者らは情報分子の放出・受容を行うデバイスを目的として、神経シナプス前膜のモデルを考案した．その1つとして非水溶媒中で電解重合により合成したポリピロール薄膜が、シナプス前膜モデルとして水溶液中においてアニオン性神経トランスミッターを電気放出できることを示した．本報では水溶液中で電解重合したポリピロール薄膜をシナプス前膜モデルに適用し、その特性を明らかにした．なお神経トランスミッターを電気化学的に効率良く取り込み、放出するポリピロール膜を合成するためには、膜の内部空間の大きさを制御することが重要であると考え、電解重合時の電解質の効果を検討した．

2　0.1MのNaClあるいはp-トルエンスルホン酸ナトリウム($CH_3C_6H_4SO_3Na$)を含む0.1Mピロール水溶液中で定電位電解酸化を行い、Pt板電極(2cm^2)上にポリピロール薄膜を合成した．膜厚は電気量により1000分子層程度とした。水洗後0.1Mの L-グルタミン酸一ナトリウム水溶液(pH≒6.0)中に浸漬し、ポテンシオスタットおよびファンクションジェネレーターによって膜の電位を制御し、アニオン性神経トランスミッターであるグルタミン酸(pI=3.2)の電気化学的取り込み、放出を行わせた。測定は溶液を十分にN_2脱気して行った．

3　NaClおよび$CH_3C_6H_4SO_3Na$をそれぞれ電解質としたピロール水溶液においていずれも均質なポリピロール薄膜が電解合成された　これらの膜についてグルタミン酸ナトリウム水溶液中でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った結果を図1に示す．CVの結果$CH_3C_6H_4SO_3Na$を電解質として合成した膜の方がグルタミン酸を取り込み、また放出し易いことが示された．一方、−0.4Vと0.4V vs. Ag/AgClの間でポテンシャルステップクロノアンペロメトリーを行った結果、2種類の膜とも酸化状態と中性状態で色変化を示したが、電位ステップに伴う電流変化は$CH_3C_6H_4SO_3Na$を用いて合成した膜の方が大きく、神経トランスミッターのグルタミン酸を電気化学的に取り込み、放出するのに有利であると判断された。これは電解重合時に共存するアニオンの大きさが膜内部の空間の大きさを制御していることを示唆している。したがって大きなアニオン共存下で合成した膜は、グルタミン酸の電気化学的取り込み、放出の速度が増大したと推察される．以上の結果からシナプス前膜モデルとしての導電性高分子膜の内部空間の大きさを制御し、神経トランスミッターの取り込み、放出特性を制御する指針が得られた．

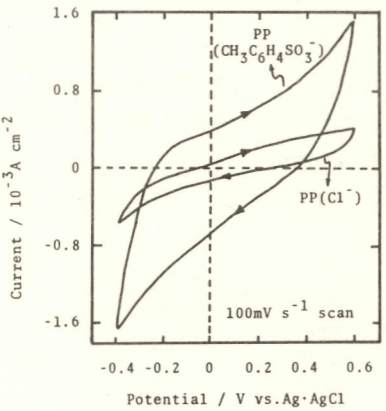


Fig.1 Cyclic voltammograms of polypyrrole membranes in a 0.1M sodium glutamate aqueous solution.

M.Aizawa, H.Shinohara, H.Shirakawa

A 224

車軸藻類節間細胞の液胞膜の興奮

菊山宗弘　新潟薬科大学薬学部薬品物理化学

車軸藻類は主に淡水に生ずる藻類である．高等植物に似た形をしているが，その主軸部分の節から節までは単細胞からなっている．これを節間細胞という．節間細胞は種類によっては直径0.7mm，長さ20cmにも達する円筒状の巨大細胞であるが，その体積の90%以上は中央液胞が占めている（図1）．細胞質は10μm程度の厚さで，細胞壁のすぐ内側に位置している．すなわち，細胞質は原形質膜を介して外液に，液胞膜を介して細胞液に接している．

節間細胞は電気刺激等によって活動電位を発生する．1本のガラス微小電極を節間細胞の中央液胞内へ，もう1本のガラス微小電極を細胞質層中へ刺入して，電気刺激に対する応答を見ることにより，原形質膜だけでなく液胞膜もまた刺激によって興奮することがわかっている．この，液胞膜の興奮の機構を明らかにすることを目的とした．

方法

1本のガラス微小電極を細胞質層中へ，もう1本のガラス微小電極を中央液胞中へ刺入する．両者の間の電位差として液胞膜電位（E_{vc}）を，外液中に置いた不関電極と前者との間で原形質膜電位（E_{co}），後者との間で液胞電位（$E_{vo} = E_{vc} + E_{co}$）を測定した．細胞外液は定速で灌流した．

結果

液胞から細胞外液に向ってなされた通電刺激により，原形質膜と液胞膜は興奮する（図2）．外液を10 mM KClに置換し，原形質膜のみを化学的に刺激した場合にも，原形質膜だけでなく液胞膜も興奮する．外液中のCa^{2+}をMg^{2+}に置換すると原形質膜の興奮性が消失すると，液胞膜の興奮性も失われる．これらのことから，原形質膜の興奮が液胞膜の興奮をひき起すような，何らかの機構が存在していると考えられる．この機能をになうものとしてのCa^{2+}の可能性を検討した．

節間細胞の細胞液は，適当な方法により人工液に置換できる．細胞液中のCl^-濃度をこの方法を用いて低下させると，原形質膜の活動電位にはほとんど変化が無いが，液胞膜のそれは著しく小さくなる．このことから，液胞膜は興奮時にCl^-に対する透過性が増すと考えられる．

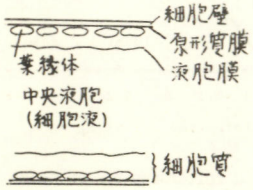


図1

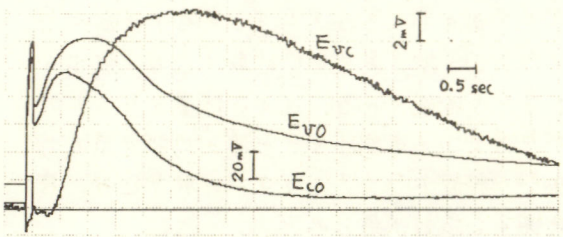


図2

A 225

電極表面における酸化還元酵素の電子移動制御

筑波大物質工学系

碇山義人，°矢吹聡一，相澤益男

1．近年電極と酵素との電子の直接移動，及びその制御が注目されている．これまで電極と電子授受を行なう酵素はごくわずかであると考えられてきた．しかし，電気化学的手法の発展に伴い，酵素が電極と直接電子授受を行なうことが可能であると考えられるようになった．本研究は，酸化酵素としてグルコースオキシダーゼを用い，酵素が電極と直接電子授受を行うことと，酵素活性の電気化学制御及び新しい酵素機能の発現の可能性を検討する．

2．酸化酵素としてグルコースオキシダーゼ(TOYOBO, GradeII, 120 unit/mg) [GODと略す]を用いた．実験は暗中・窒素気流下で行った．作用極は白金線(0.5mmφ，長さ5mm)と金線(0.5mmφ，長さ5mm)を用いた．また対極は，白金板或は金線とした．参照極は塩橋を介して銀塩化銀電極と接続した．

3．各種pHのクエン酸緩衝液(50mM)にGODを20mg/mlに溶かし，窒素気流下・暗中で白金電極のサイクリックボルタンメトリーを行った．その結果，pHが5.3～5.5で電位走査後5時間経つとGODの酸化と推定される電流が認められた．これに対応する還元電流は，水素還元電流が大きいため，観測することが困難であった．次にGOD(47mg/ml)を溶かしたpH 5.3のクエン酸緩衝液(50mM)の窒素気流下暗中における金電極のサイクリックボルタモグラムをFig.1に示す．電位走査開始後約3時間で，GODの還元及び酸化と推定されるピークを有するサイクリックボルタモグラムが得られた．

このサイクリックボルタモグラムをフラビンアデニンジヌクレオチド(FAD)のサイクリックボルタモグラム(Fig.2)と比較すると，GODの還元ピークはFADのそれよりやや負側にシフトしていることが判った．以上の結果から，グルコースオキシダーゼの酸化還元波は，補酵素FADの電子授受によるものと考えられた．ここで，GODの酸素存在下での酵素反応は，

$$\text{Glucose+Enz-FAD} \rightleftarrows \text{Enz-FADH}_2\text{+Gluconolactone},\quad \text{Enz-FADH}_2\text{+O}_2 \longrightarrow \text{Enz-FAD+H}_2\text{O}_2$$

但しEnz-FADは酵素中のFADである．一方，電極反応は，

$$\text{Enz-FAD} + 2\text{H}^+ \underset{2e^-}{\overset{2e^-}{\rightleftarrows}} \text{Enz-FADH}_2$$

と推察される．この反応系にブドウ糖が存在すれば，ブドウ糖によりEnz-FADはEnz-FADH$_2$に還元されるので，電極で反応によってEnz-FADH$_2$を酸化することができると考えられる．そこで，GOD溶液にブドウ糖を添加して，サイクリックボルタモグラムの変化を観察した結果，GODの酸化ピークはブドウ糖の添加により増大した．以上の結果，酵素活性が電極の電位により制御可能であることを示している．

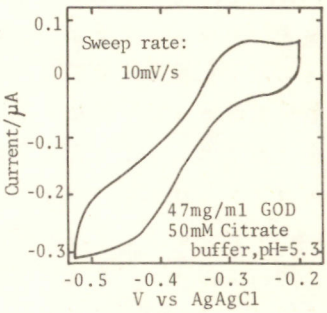


Fig.1 Cyclic voltammogram of glucose oxidase.

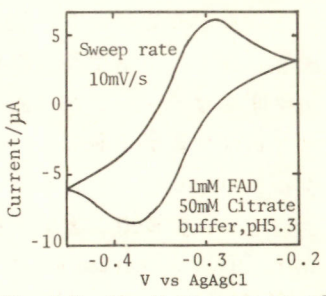


Fig.2 Cyclic Voltammogram of flavin adenine dinucleotide.

Y.Ikariyama, S.Yabuki, M.Aizawa

A 226　銀電極上のフェリおよびフェロチトクロムcの
Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)

(熊大工) ○谷口 功, 井関正博, 山口博子, 安河内一夫

1. 生体物質の電極面上での吸着挙動および電子移動反応は生体内における荷電膜上での生体物質のモデル系として興味深い。特に最近、表面ラマン法(SERS)は、共鳴ラマン条件下では1μM程度の希薄溶液中でも電極面に吸着した生体物質のSERSシグナルが得られ、また吸着物質に関する分子レベルの知見が得られることから、今後の展開が期待、注目されている。しかし、生体物質のSERS研究は、Cotton, Van Duyneらの報告[1]の他、若干の例があるにすぎない。そこで本研究では銀電極上での酸化型および還元型チトクロムc(Cyt.c)のSERS測定を行った。

2. 酸化型(ferri)Cyt.cは、シグマ社製(TypeVI)のものをカラムクロマト法により精製した。還元型(ferro)Cyt.cは、ferri-Cyt.cをBis(4-pyridyl)disulfide修飾金電極[2]で電解還元またはdithioniteで化学的に還元して得た。SERS測定は、日本分光R-800レーザーラマン分光装置を用いて行い、Ar^+レーザー514.5(30 mW)および457.9 nm(15 mW)を励起光源とした。測定は窒素雰囲気下、0.1 M NaClO4を含むリン酸緩衝溶液中(pH 7)で行った。

3. Horse heart ferri-Cyt.cのSERSシグナルは、Cottonら[1]によって得られたTuna ferri-Cyt.cのそれとほぼ同様である[3]。SERSシグナルは、−0.5 V (vs. SCE)付近で強く、それよりも貴および卑な電位になるにつれてシグナル強度が減少した。陽電位側でのシグナル強度の低下は、おそらく、電極表面の負電荷が減少するに伴い、Cyt.cのヘム部位近傍のリジン残基に基づく正電荷との相互作用が弱くなり、Cyt.cの吸着配向性が変化したことによると考えられる。ヘム鉄の酸化状態の指標とされている1360〜1375 cm^{-1}のラマンシグナルは、−0.5 V (vs. SCE)では1365(514.5 nm)および1360 cm^{-1}(457.9 nm)にみられる。Cyt.c溶液の共鳴ラマンスペクトルにおいてferri-Cyt.cでは1370(514.5 nm)〜1375 cm^{-1}(457.9 nm)、ferro-Cyt.cでは1360(457.9 nm)〜1365 cm^{-1}(514.5 nm)にピークがみられることや、ferro-Cyt.cの−0.5 Vでの SERSともよく一致することから、ferri-Cyt.c溶液中から吸着したCyt.cは、−0.5 Vではferro型になっていると考えられる。ferro-Cyt.cの1360 cm^{-1}のシグナルは、−0.4 V付近から電位が貴になるにつれて高波数側にシフトし、+0.1 Vでは1375 cm^{-1}に遷する。このシフトの中間点は、−0.2 V付近で、この値はCyt.cの標準酸化還元電位(+0.01 V vs. SCE)に比べてかなり陰電位側にシフトしている。この原因についてはさらに詳細な検討が必要であるが、ラマンピークのシフトが始まる電位が銀電極のpzcに近いことから、このシフトがCyt.cの配向性の変化と関連していることも考えられる。

Ref. 1) T.M. Cotton et al., J. Am. Chem. Soc., **102** (1980) 7960. 2) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., **140** (1982) 187. 3) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., in press

I. Taniguchi, M. Iseki, H. Yamaguchi, K. Yasukouchi

A 227　ＳＥＲＳによる電極界面におけるチトクロム、及び　4、4 -ビピリジルの吸着状態の研究

横浜国大（工学部）　川崎由明°　仁木克己

1.目的　硫酸還元菌より抽出精製した電子伝達蛋白質チトクロム C_3(Cyt.C_3) は、チトクロムC(Cyt.C) とは異なり、Mediatorなしで直接、電極と可逆な電子授受反応を行う。そこで、SERS (Surface Enhanced Raman Scattering)を用い、ヘム蛋白質と電極との間の電子伝達に及ぼす Promoter の効果を調べるため、Cyt.C_3 をプローブとして Cyt.C_3 と 4,4´- bipyridyl(bipy) 系について、電極近傍の状態を観測し、更に、それらの電気化学挙動と比較することを本研究の目的とした。

2.方法　Raman 測定には、JASCO R-800 を用い、Ar^+レーザー 514,5 nm (~ 50 mW)を励起光として使用した。SERS 測定には、先ず、試料を含まない緩衝溶液中に電極を入れ、初期電位を 0 V, 折返し電位を + 0.4 V (vs.Ag/AgCl sat.KCl) に設定し、その電位範囲で 50 mV/secの電位走査を行い、その後、測定溶液に電極を移し電位をかけながらスペクトルを記録した。

電気化学測定には、三角波ボルタンメトリーと位相弁別型交流ポーラログラフィーを用いた。すべて測定は 25°C で行い、試料溶液はすべて 30 mM リン酸緩衝溶液、pH 7.1 とした。

3.結果　Cyt.C_3 と bipy との混合溶液の電気化学挙動は α =[Cyt.C_3]/[bipy] によって異なる。α =1/80 の時は Cyt.C_3 の酸化還元波は全く確認できない。このときの SERSスペクトルにおいて、bipyに帰属されるシグナルの強度は Cyt.C_3 のものより大きくなっている。これは、電極をbipy が殆んど占有しており、Cyt.C_3 は吸着できない状態となっていることを示す。一方、α =1/8 の時は、Cyt.C_3の酸化還元波は現われるが、電位走査を繰り返すと、ピーク電流は減少し、ピーク電位 E_{pc}, E_{pa} は、各々、負方向、正方向にシフトしていく。また、SERSスペクトルにおいては、初め Cyt.C_3 のシグナルが bipy に比べ大きいが、時間と共に bipy のシグナルが増大してくる。つまり、これらのことから銀電極上での Cyt.C_3 の酸化還元は、bipy によって阻害されていると考えられる。

Cyt.C_3 の吸着した電極を10 mM bipy 溶液に浸漬すると、はじめ酸化還元のピークは確認できる。しかし、数回の電位走査の後、ピークは消失してしまう。一方、SERS スペクトルでは時間経過と供に Cyt.C_3 のシグナルが減少し、bipy のシグナルが増大してくる。これは、吸着していた Cyt.C_3 が脱着して、bipy が交換吸着していることを示唆する。

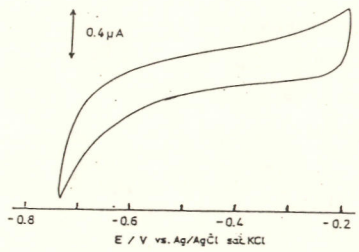


Fig.1 Cyclic voltammogram of 60 μM Cyt.C_3 and 500 μM 4,4'-bipyridyl solution : Scan rate = 100 mV/sec, Temp. = 25°C

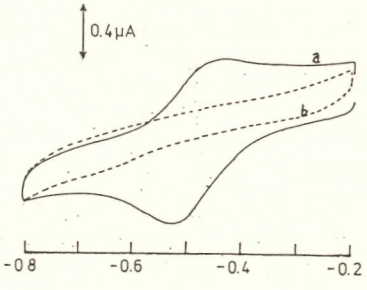


Fig.2 Cyclic voltammogram of 60 μM Cyt.C_3 and 5 mM 4,4'-bipyridyl solution: scan rate = 100 mV/sec, Temp. = 25°C a) first sweep ,b) 50 th. sweep

Yoshiaki KAWASAKI , Katsumi NIKI

A 228　Cytochrome Cの電気化学的性質 (1)

——Cytochrome Cの電極反応におけるその立体構造の役割——

東京農工大学　工学部　大道　高弘，由良　洋文，永田　良平，赤池　敏宏

職業訓練大学校　青柿　良一

1．目的　Cytochrome C(Cyt.C) は、電気に活性な酸化還元部位であるヘムCをたんぱく質のほぼ中心部に一つ持つ電子伝達系のkey補酵素である。このCyt.Cの電極過程は、昔から研究されており、Hg,Auなど通常の電極とほとんど反応しないことが報告されている。これらのことから、Cyt.Cの立体構造、特にヘムCの置かれている立体的な環境とその電極反応が極めて深い関係にあることが予想される。そこで本研究では、各種変性Cyt.Cの電極反応を解析することにより、Cyt.Cの立体構造とその電気化学的性質の関係を解析することにした。さらにCyt. Cの構造と機能の関係を明らかにすることは、Cyt.Cの固定化による機能制御を目指す上でも重要であると思われる。

2．実験　変性Cyt.Cとしては、酸およびアルカリ変性Cyt.Cを主に用いた。酸変性Cyt.C溶液は、各pHの0.05Mリン酸緩衝液を用い、アルカリ変性Cyt.Cは、各pHの0.05Mホウ砂緩衝液を用い調製した。各種変性Cyt.Cの構造は、円偏光二色性，紫外ー可視，自然蛍光スペクトルおよび^{1}H－NMRを用いて解析した。各Cyt. C溶液の電極反応は、SnO_2をドープしたIn_2O_3ガラス電極を作用極とし、三角波サイクリックボルタメトリーによって解析した。

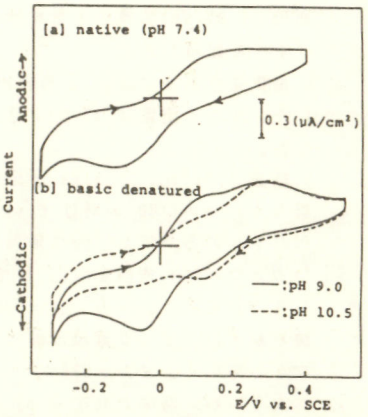


Fig.1 Cyclic voltammogram of basic denatured horse heart ferricytochrome C (500μg/ml) in 0.05M borate buffer, sweep rate 5mV/sec.

3．結果　nativeCyt.Cでは、Cyt.CのE_0'と一致する(Epa＋Epc)／2≒0.015Vvs.SCEを持つブロードな酸化還元波が観察されるだけであるのに対し、pHを高くしアルカリ性にするに従い、この酸化還元波は減少し、新たに(Epa＋Epc)／2≒0.20Vvs.SCEを持つ酸化還元波が観察されるようになった(Fig.1)。一方アルカリ変性によりCyt.Cは大きな構造変化をせず、ヘムCの第6配位子のみがpHを高くするに従いMet80からLys79へと変化することが構造解析の結果示された。上記の結果は、この結果ともよく対応している。一方pHを酸性側にシフトさせた時は、pH7.4よりわずかにpHを低下させただけで、Cyt.CのE_0'に対応する酸化還元波は観察されなくなり、新たに(Epa＋Epc)／2≒0.17Vvs.SCEを持つ酸化還元波が観察されるようになった。さらにpHを5.0以下にすると、電位走査速度とほぼ無関係にΔEp≒59mVをし、そのipは$v^{1/2}$にほぼ比例した(Fig.2)。この結果よりアルカリおよび中性領域ではかなり遅いものであったCyt.Cの電極反応速度が、pH5.0以下になると著しく増加し、その反応はほぼ可逆的な拡散律速の一電子反応となることが示唆された。一方分光学的な構造解析結果から、pH7.4～4.0の間ではCyt.Cに構造変化はほとんどなく、pH3.0以下でマクロな構造変化が起ることが判っている。以上のことよりCyt.Cは、そのヘムのリガンド状態を含めたヘム近傍のかなりミクロな構造変化によって、その電気化学的性質を著しく変化させることが示唆された。

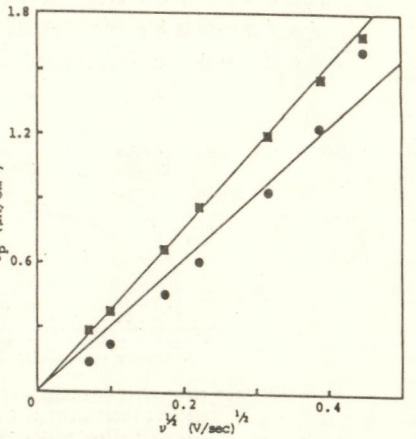


Fig.2 Plot of cyclic peak currents as a function of sweep rate (500μg/ml).
(●):pH 2.0,(■) pH 5.0

T.Daido, Y.Yura, R.Nagata, T.Akaike, R.Aogaki

A 229　Cytochrome Cの電気化学的性質 (2)

——修飾電極とCytochrome Cの相互作用——

東京農工大学　工学部　大道　高弘，　由良　洋文，　石田　正夫，
永田　良平，　赤池　敏宏

職業訓練大学校　　青柿　良一

1．目的　Cytochrome C(Cyt.C) を各種材料上に固定し、その機能を生かしたバイオマテリアルを設計する上で、各種材料とCyt.Cの相互作用を解析することは極めて重要である。一方Cyt.Cの電極反応が、その電極界面の性質、すなわちCyt.Cと電極との相互作用の性質により著しく変化することから、各種材料を被覆した電極上でのCyt.Cの電極過程を解析することにより、各種材料とCyt.Cの相互作用、さらにはCyt.Cの配向性などについての知見が得られるものと考えられる。そこで本研究では、各種修飾電極上でのCyt.Cの電極過程を解析し、各種材料とCyt.Cの相互作用について検討を加えることにした。

2．実験　電極被覆材料としては、親水性の各種高分子を用いた。その高分子としては、荷電なし[グルコースを側鎖に持つポリアミノ酸(Gulco－X)]，正荷電[ポリー(臭化 N－エチル－4ビニルピリジニウム) (PVP^+Br^-)]，負荷電[グルタミン酸を側鎖に持つポリアミノ酸(Gul－X)] 高分子を用いた。各種高分子はキャスト法によりIn_2O_3/SnO_2電極に薄膜コートし、C V法により各電極反応を解析した。

3．結果　電極表面に親水性のゲル層を形成する多くの高分子修飾電極上でのCyt.Cの電極反応は、未修飾電極と比較して促進することが見出された。しかし上記の親水性高分子修飾電極においても、その高分子材料とCyt.Cとの相互作用の種類および強さの違いにより、Cyt.Cの電極過程が著しく異なることが判った。たとえばグルコースを側鎖に持つポリアミノ酸のように、Cyt.Cと何の相互作用も働らかないような高分子修飾電極では、Cyt.Cはその電極とほとんど反応することができないが、正荷電および負荷電高分子修飾電極では、Cyt.Cとの静電的相互作用のために前者とは著しく異なる挙動を示した。Fig.1,2に示すように、正荷電(PVP^+Br^-) および負荷電(Gul－65) 高分子被覆電極では、ipの時間増加現象が観察された。しかしPVP^+Br^-被覆電極では、Cyt.CのE_0'よりかなりプラス側に酸化還元波が観察されるのに対しGul－65被覆電極では、Cyt.CのE_0'にほぼ一致する電位に酸化還元波が観察された。さらにGul－65の方がipの増加速度は速く、しかも非常に大きなip値が得られるが、高分子に固定化されたCyt.Cの安定性に関しては、PVP^+Br^-の方がよかった。しかしPVP^+Br^-に固定化されたCyt.Cの場合酸化還元電位のシフトからミクロな構造変化が、Cyt.Cに起っていると考えられる。以上のことよりCyt.Cをnativeな状態で固定化する材料として負荷電高分子が優れていることが示唆された。

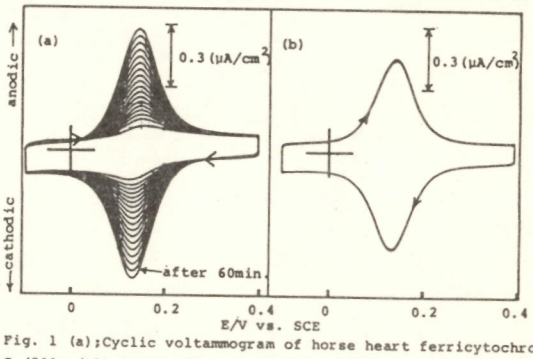


Fig. 1 (a);Cyclic voltammogram of horse heart ferricytochrome C (500μg/ml) in phosphate buffer (0.05M,pH 7.4),at PVP^+Br^- coated electrode,sweep rate 5mV/sec. (b);after(a),cyclic voltammogram at PVP^+Br^- coated electrode in phosphate buffer (0.05M,pH 7.4), sweep rate 5mV/sec.

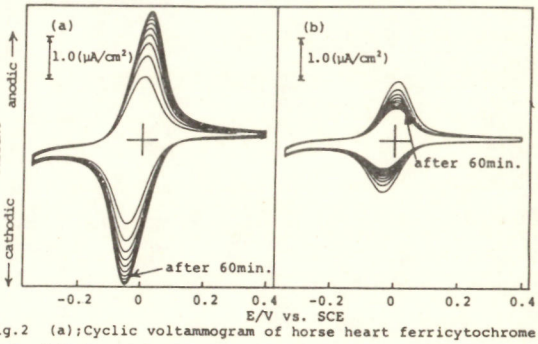


Fig.2 (a);Cyclic voltammogram of horse heart ferricytochrome C (500μg/ml) in posphate buffer (0.05M,pH 7.4), at Gul-65 coated electrode, sweep rate 5mV/sec. (b);after(a), cyclic voltammogram at Gul-65 coated electrode in phosphate buffer (0.05M,pH 7.4), sweep rate 5mV/sec.

T. Daido, Y.Yura, M.Ishida, R.Nagata, T.Akaike, R.Aogaki

界面現象解析

B101～B131

B 会 場

B101　FFTの適用による無電解めっき微量添加剤の濃度測定

東芝総研　°佐藤倫子、鈴木雅行、遠藤　璋

1. 目　的　無電解めっき浴の微量添加剤は浴の主成分に比べてその濃度が著しく低く、また構造の複雑な有機物が多いため適切な分析手法がなく、濃度コントロールが困難である。本研究では銅無電解めっき浴中の微量添加剤の濃度評価を目的として、高速フーリエ変換法を用いて電極インピーダンスの測定を行なった。

2. 方　法　0.02M硫酸銅、0.05M EDTA、0.05Mホルムアルデヒドから成る無電解めっき浴に2－メルカプトベンゾチアゾール（2－MBT）を0～12.5mg/ℓの範囲で添加し、浴中に白金電極を3本浸漬してそれぞれ試験極、参照極、対極とした。なお、浴はpH11.0、温度25℃とし、白金電極上へめっきが起こらない条件に調整した。電極インピーダンスの測定には、入力信号源としてクーロスタットパルスを、FFT処理には2ch. デジタルスペクトラムアナライザを用いた。[1)]

3. 結　果　図1にCole-Coleプロットの例を示す。2－MBTを添加しない浴では中心が実軸から外れた若干扁平な半円となったが（図1A）、2－MBTを添加した浴では実軸上に中心を有するほぼ完全な半円が得られ（図1B）、この半円の直径として得た分極抵抗R_pは、2－MBTの濃度に対応して変化した（図2）。一方、二重層容量Cdは2－MBTの濃度や電極浸漬後の時間に依存せず、ほぼ20μF/cm²であった。なお、白金電極を浸漬してから2－MBTを添加した場合は、図1Aと同様にCole-Coleプロットは扁平なままであり、またR_p値は2－MBTをはじめから浴中に添加した場合（図2）の1/10程度にしかならず、予め白金電極に吸着した浴成分と2－MBTとの吸着交換が遅いことを示した。以上のように、2－MBTの添加により白金電極の分極抵抗は著しく増大するが、二重層容量は変化が小さく、2－MBTの濃度にもほとんど依存しない。また、2－MBTの吸着挙動は予め電極に吸着した浴成分の影響を受けやすい。

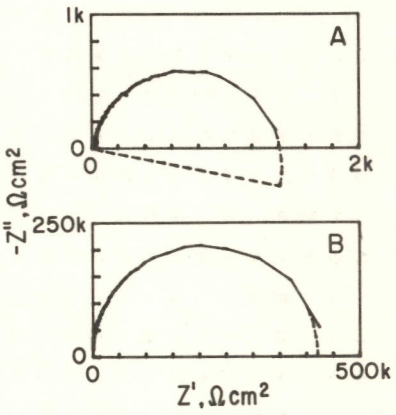


図1　Cole-Coleプロットの例
A：2-MBT 無添加浴
B：10mg/ℓ 2-MBT添加浴

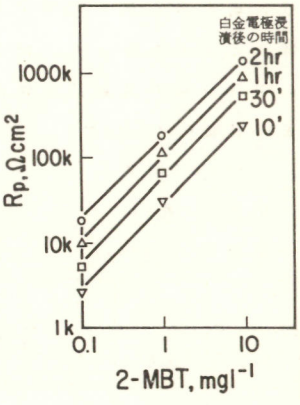


図2　R_pと2-MBT濃度との関係

これらの結果から、2－MBTの濃度は浴を非析出状態に保ち、白金電極浸漬後所定時間での分極抵抗値で評価できることがわかった。

（文献）　1）鈴木　他、腐食防食協会 '83春期学術講演大会予稿集、p.189.

N. Sato, M. Suzuki, A. Endo

B102　　高温水溶液中におけるＡｌの耐圧，耐食性

東京理科大学理工学部　小浦延幸，　○雨宮一仁

１．目的　中性水溶液中で得られるAlバリヤー型陽極酸化皮膜の絶縁破壊には，溶液の組成と電導度が大きく影響し，また微量のハロゲンイオンの混入も破壊挙動に影響することが知られているが，この耐圧，耐食性の向上が強く望まれている。そこで本研究では，$HOOC(CH_2)_nCOOH$（以後DC_nと略す）のアンモニウム塩及びアミン塩を添加した溶液について，イオン種ならびに電導度と耐圧，耐食性との関係について検討した。

２．方法　99.99%のAl箔を2cm×5cmの大きさに切り抜き、アセトン中で脱脂後風乾した。これを溶液に浸漬し，定電流で陽極酸化した。電圧は時間とともにほぼ直線的に上昇し，破壊電圧に達すると電圧が微小振動をおこしながら一定値を保つ。このときの値を耐圧として記録した。溶液は，エチレングリコール，水，及びDC_nの塩を所定量加えて作製した。浴温度は温度変化の実験を除きすべて85℃とした。耐食性の実験も上と同様に行った。

３．結果　ハロゲンイオンに対する耐食性についての結果の例を表１に示した。アンモニウム塩とアミン塩との間に明確な差異がみられ，アミン塩がアンモニウム塩に比べて耐食性にすぐれることがわかった。次に溶質濃度と電導度が耐圧に及ぼす影響について、DC_8のRNH_2塩（R：$(CH_3)_2CH-$）について調べた。結果は図１のように得られ、濃度依存性がより支配的であることが示された。これと同様のことが、DC_4のアンモニウム塩のアニオン濃度と耐圧についての報告[1]にもあり、われわれの結果がうらづけられた。次にDC_8について，アンモニウム塩とアミン塩の濃度と耐圧の関係について調べた。図２に一例としてアンモニウム塩を示したが，各アミン塩もアンモニウム塩とほぼ同様の傾向を示し，十分な耐圧を持つことがわかった。酸をDC_{10}とした場合も同様の結果が得られた。以上のことより、DC_nのアミン塩が高耐圧を保持し，かつ耐食性に非常にすぐれていることが示された。

表１．各酸のアンモニウム塩、アミン塩の耐食性

限界KCl量（g/l）

酸濃度　0.3mol/l

	DC_{10}	DC_8
NH_3	0.04	0.05
RNH_2	0.11	0.10
R_2NH	0.13	0.10

R：$(CH_3)_2CH-$

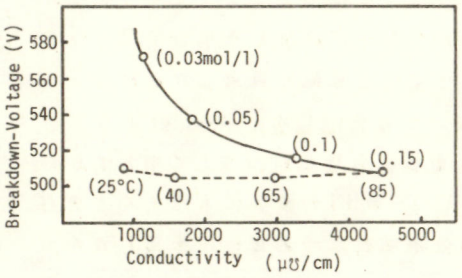


図１．耐圧と電導度との関係

温度一定（85℃）で濃度を変化

濃度一定（0.15mol/l）で温度を変化

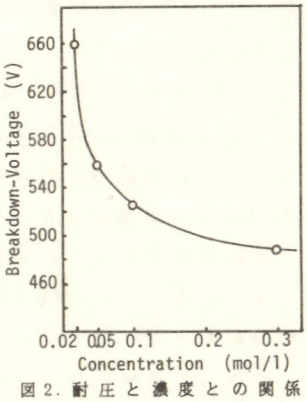


図２．耐圧と濃度との関係

（DC_8のアンモニウム塩）

１）加藤正義，金属表面技術第６９回学術講演大会要旨集，116(1984)

N.Koura，　K.Amemiya

B103

クーロスタット法による i_o 評価
** 溶融炭酸塩系への適用 **

（東北大工）°仁科辰夫，麦倉良啓，板谷謹悟，内田　勇

〈目的〉　溶融塩系は高温、高腐食性であるものが多い。このような系では、1）電極のマスキングができないため、電極面積を小さくできない（flag型電極等）　2）二重層容量が大きい　3）電極リードが長くなる　等の問題があり、キネティックパラメータの測定を困難にしている。i_o値は電極反応を評価する重要なパラメータであり、溶融塩系における信頼性の高いi_o値測定法を確立する必要がある。クーロスタット（CS）法は二重層容量や溶液抵抗の影響が少なく、溶融塩系でも信頼性のあるi_o値を測定できるものと期待できる。そこで、CS法を溶融炭酸塩系でのO_2還元反応に適用し、CS法の有用性を検討した。

〈方法〉　測定はLi-K2成分系(42.7:57.3 mol%)共晶組成融体中で行い、常法により精製した。動作極には Au-flag型(0.4cm^2)、参照極には(1:2)O_2/C O_2 | Auを使用した。クーロスタットは回路を簡単にするために、コンデンサに蓄た電荷をHgリレーによってセルに注入するタイプを自作して使用した。動作極の過渡応答は、自作アンプで10倍に増幅後、ニコレー4094デジタルオシロスコープに記録し、HP－85コンピュータでデータを処理した。

〈結果〉　Fig.-1 にO_2：C O_2＝9：1でのO_2還元反応の過渡応答を示す。電荷注入時では数 μS まで高周波振動が見られ、初期応答の測定を困難にしている。これは回路に存在するリアクタンスと電荷注入用コンデンサによる直列共振現象であり、現在の装置では避けられない。過渡応答の$\log\eta(t)$ vs tプロットでは明確な直線領域は見られず、拡散が影響しているのがわかる。このような場合、直線近似法にてi_oを求めるには早い時間領域で近似する必要があるが、電荷注入の影響も考慮して40-100 μs の領域を選択した。得られた結果をTable-1 に示す。CS法による結果はACインピーダンス法と一致しており、データの再現性も良いため、溶融炭酸塩系でのi_o測定法として有効である。ポテンシャルステップ法では二重層容量の影響が大きいため、i_o値の誤差が大きい。拡散の影響と再現性を確認するために、電極表面積を変えてCS法でi_oを求めたところ、良い直線関係が得られた。このことから40-100 μs の時間領域は電荷移動抵抗を反映しておりその再現性も高いことを示している。拡散の影響については、パラメータ・フィッティング法等によりさらに検討している。

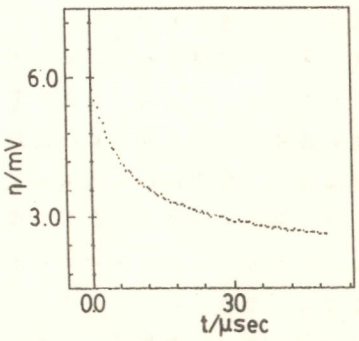


Fig-1. Transient response of the electrode potential after the coulostatic pulse injection.

Table-1　Measured j_0 and Cd values ,650°C O_2/CO_2=9/1 Au

Method	PS	AC	CS
j_0	9.55mAcm^{-2}	28.4mAcm^{-2}	27.0mAcm^{-2}
Cd	-------	105.0 Fcm^{-2}	111.3 Fcm^{-2}

T.Nishina,　Y.Mugikura,　K.Itaya,　I.Uchida

B 104

腐蝕性 n-GaP 電極のインピーダンス特性

九州工業大学 電気 ○白土竜一, 中村弘幸, 谷口弘志, 野上暁一

1. 目的　Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体であるn－GaPを用いた半導体電極の速度論的安定性に関して，多くの研究がなされてきた。特に，この系におけるインピーダンス測定は，電極界面の特性について，多くの情報を含んでいると思われる。そこで，この点について解析を行うとともに，この系のモデル化を試みた。

2. 方法　n－GaPは，住友電工．結晶軸(100)，Snドーピング濃度 5 ～ 7 × 10^{17} cm^{-3} のものを使用し，HNO_3 : HCl : $HClO_4$ = 6 : 1 : 1 でエッチングしたのち，Sn・In合金によりオーミック接触をとり，電極とした。インピーダンス測定は，Potemtiostatを用いた三電極法で，対極にPt，参照電極には，SCEを使用し，電解液は，HClまたはKOHとし，Dual Phase Lock in Amp. を用いたマイクロコンピュータによる計測システムによりなされた。

3. 結果　印加電圧 0 (V) におけるBodeプロットのpH依存性に関する実験結果を図1に示す。図よりpH 1と13で，傾き -1と -1/2 の部分にわかれ，それ以外のpHでは，-1/2 以下の傾きが見られる。これは，半導体の特性に加え，電解液の特性である，Warburgインピーダンスと電荷移動抵抗を示している。また，インピーダンス特性が，イオン濃度に著しく影響されることも示唆している。そこで図3(a)のように，n－GaPの空乏層容量C_Dと表面準位による緩和過程(C_S, R_S)を示す等価回路に直列に拡散容量C_W，拡散抵抗R_W，電荷移動抵抗R_tを入れる。この等価回路より，図の概形を求めると図1とほぼ等しい形を示した。

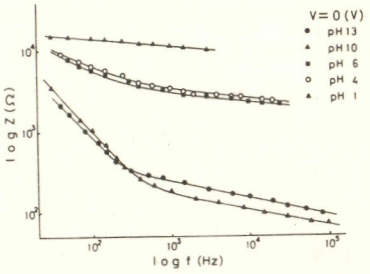


図1．Bodeプロット pH依存性

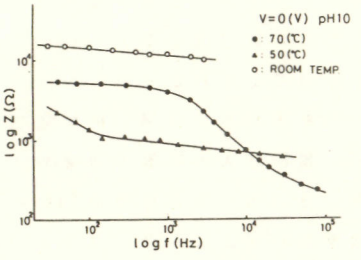


図2．Bodeプロット温度依存性

次に，印加電圧 0 (V)，pH 10 でのBodeプロットの温度依存性を図2に示す。図より，T = 70 (℃) で特性に著しい変化が見られる。これは，腐蝕によるもので，黄色の表面層を形成し，表面の緩和過程を示す抵抗が，増加したためと思われる。一般的に，半導体－電解液界面におけるインピーダンス特性は，電荷移動と誘電応答により決定されることから，図3(a)に加えて，誘電応答であるヘルムホルツ層容量C_Hと中間層の形成による容量C_oと抵抗R_oを考慮した図3(b)の等価回路で表すのが妥当であると思われる。以上のように，半導体電極において，腐蝕をともなう過程は，Bodeプロットにより解釈することができる。

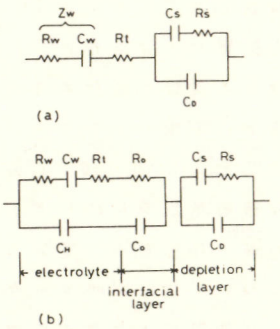


図3．等価回路

R.Shiratsuchi, H.Nakamura, H.Taniguchi and G.Nogami

B 105

チャンネル・フロー電極法による鉄-クロム合金のアノード溶解

東京工業大学 工学部 °水流 徹, 近藤義孝, 西村俊弥*
春山志郎

〔目 的〕 鉄-クロム合金のアノード溶解は、合金溶解現象の興味以外にステンレス鋼の腐食現象にも関連した重要な問題である。 また、チャンネルフロー電極法は回転リング・ディスク電極法と同等の電極反応解析法であり、同法に比較し雑音、電極作成、溶液の汚染などの点で格段に優れた方法である。 著者らはこれまでこの測定法により鉄、クロムおよびそれらの合金のアノード溶解機構を研究し報告してきたが、本報ではクロム量の異なる鉄-クロム合金の溶解機構について、純鉄、純クロムのそれと比較して検討を行う。

〔実験方法〕 試料は5,10,15,25 wt% のCrを含むFe-Cr合金で、検出極にはAuまたはglassy carbonを用いた。 溶液の流れるチャンネルは8×0.4mmの断面を持ち、流れに面して幅4または5mmの試料極と検出極を置き、流れをはさんで参照極を置いた。

溶液は精製窒素ガスで十分に脱気したH_2SO_4-Na_2SO_4混合液で、セル内の平均流速は5~350cm/secに設定でき、一度電極面を通過した溶液は系外に捨てられる。 Fe^{2+}イオンの検出には1.4V(SCE)、Cr^{2+}の検出には0.5Vの検出極電位を用いた。 測定は1~2mV/secの試料極の電位走査による分極曲線測定および電位ステップによる検出電流の応答から反応(吸着)中間体の測定を行った。

〔結果と考察〕 図1は15%Cr合金の分極曲線で、i_{diss}は検出電流から計算されたFe^{2+}とCr^{2+}の溶出電流である。 ともに腐食電位前後の活性域でTafel関係を満足している。
図2は10%Cr合金について、純Fe、純Crの分極曲線からその組成比に従って電流を計算したもので、溶出電流はほぼCrの溶出によって決定されていることがわかる。 この溶出電流~電位関係の他、Tafel勾配、pH依存性などもCrにより支配されてはいるが、溶出してくるイオンの比率は図3に示すようにほぼ合金組成に一致している。

合金においても、純金属と同様の反応中間体の吸着があることが電位ステップ法から確認された。 微分吸着量の比較から、Crの吸着量の比率は合金組成の約2倍となっているが、量的にはそれ程多く表面に濃縮していないことがわかった。

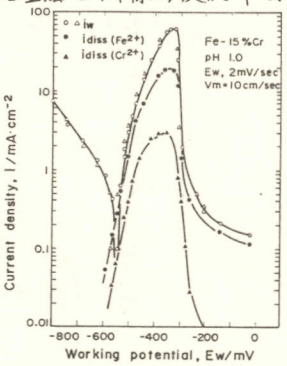


Fig.1 Polarization curve of Fe-Cr alloy (i_w) and partial dissolution Current of Fe and Cr.

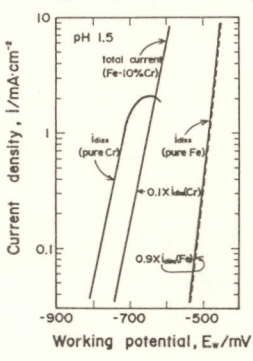


Fig.2 Total dissolution current and calculated partial current from alloy composition.

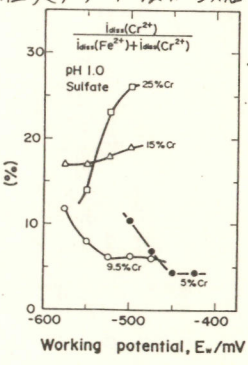


Fig.3 Ratio of Cr dissolution current to the total dissolution current.

Tsuru Tooru, Kondo Yoshitaka, Nishimura Toshiyasu*and Haruyama Shiro : *現在 日本鋼管(株) 技術研究所

B 106

チャンネルフローニ重電極における定電流ステップ法の理論

東工大総合理工　　青木幸一・徳田耕一・松田博明

（目的）　チャンネルフローニ重電極は、アノード溶解機構の研究に応用されている。図1にチャンネルフロー電極の模式図を示す。深さ２ｂ、巾ｄの溝の中を平均速度U_mで溶液を流し、作用電極（$0 \leq X \leq X_1$）にアノード電流を流して作用電極を溶解する。溶解した物質は対流拡散によって検出電極（$X_2 \leq X \leq X_3$）に運ばれ、溶解した量の一部がそこで検出される。その時、検出電極における電流時間曲線は、0から定常電流へと変化する。もし作用電極において生成物の一部が吸着するならば検出電極における電流時間曲線は、吸着量に相当する分だけ遅れるはずである。本研究では吸着量を求めるために必要な吸着の無い時の基準電流時間曲線を理論的に求めた結果を報告する。

（方法）　作用電極において、可逆的に溶解した場合と完全非可逆的に溶解した場合とについて、時間の項を含む対流拡散方程式を解いた。検出電極においては、限界電流となる条件に電位を設定した場合を考えた。解法には時間tおよびXについての二重ラプラス変換を用い、境界条件を代入し、複素数表示の電流を求めた後、複素関数論を用いて逆変換し、対流拡散律速の補促率Nを求めた。Nは電極形状パラメータ、$\mu=(X_3-X_2)/X_1$, $\delta=(X_2-X_1)/X_1$ および無次元時間$\theta=(3U_m\sqrt{D}/bX_1)^{2/3}t$の関数で表わされる。

（結果）　完全非可逆系における補促率のための解析解は次の式で表わされる。

$$N(\theta)=N(\infty)-1.094\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}(q_j'/\beta_n^{2/3})\int_0^{\mu}v^{(2j-1)/3}\left\{h\left(\frac{3}{2}-j,\ \theta,\ \frac{1+\delta+\mu-v}{\beta_n^{2/3}}\right)-h\left(\frac{3}{2}-j,\theta,\ \frac{\delta+\mu-v}{\beta_n^{2/3}}\right)\right\}dv$$

ここで、$N(\infty)$は定常補足率である。μ、δ、θのいくつかの値に対して$N(\theta)$を数値計算して得た無次元電流時間曲線を図1に示す。漸近解から求めた曲線（破線）となめらかにつながる。図1の曲線と測定した電流時間曲線との差に相当する電気量を求めれば、吸着量を知ることができる。

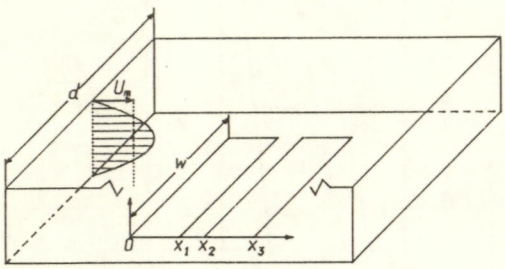


Fig. 1. Channel Flow cell.

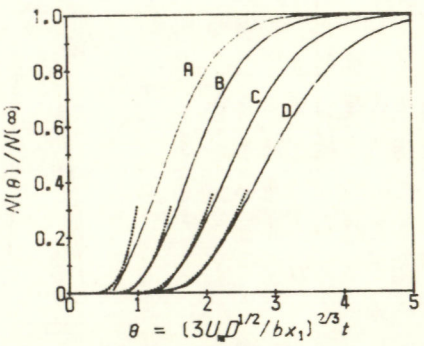


Fig. 2. Variations of normalized collection efficiencies with dimensionless time, θ when μ=1, δ= A: 0.2, B: 0.5, C: 1 and D: 1.5.

Koichi Aoki, Koichi Tokuda and Hiroaki Matsuda

B 107

カーボンファイバー円筒電極におけるクロノアンペロメトリー

東工大総合理工　　本田克哉・青木幸一・徳田耕一・松田博明

（目的）　最近、生体内反応の検出電極として近似的に円筒電極とみなすことのできるカーボンファイバー電極が注目されつつある。しかし、カーボンファイバー円筒電極におけるクロノアンペロメトリーについては、ほとんど報告されていない。そこで、ここでは白金線、及びカーボンファイバー円筒電極におけるクロノアンペロメトリーについて報告する。また、前回我々は、白金線を用いた円筒電極におけるサイクリックボルタンメトリーについて報告したが、それをカーボンファイバー円筒電極に適用した結果についても報告する。

（方法）　静止円筒電極における、電流と時間との関係は次のような近似式で表わされる。

$$i / nF = (C^* D / a)\, f(\theta) \tag{1}$$

$$f(\theta) = 1 / \sqrt{\pi \theta} + 0.422 - 0.0675 \log\theta \pm 0.0058 (\log \theta - 1.47)^2 \tag{2}$$

$$\theta = D t / a^2 \tag{3}$$

ここで、iは電流密度、C^*はバルク濃度、Dは拡散係数、aは電極半径である。図1に(2)式を数値計算して得られた理論電流時間曲線を示す。また、上式の実験的検証として、白金線、及びカーボンファイバーを用いた円筒電極を作用電極とし、定電位電解を行ない、得られた電流時間曲線から電流密度に対する電解時間、電極半径、拡散係数等の依存性について調べた。

（結果）　5種類の半径（$a = 10\,\mu m \sim 100\,\mu m$）の白金線を用いた円筒電極を作用電極とし、1 MKCl を含む 4.0 mM フェロシアン化カリウム水溶液で電流時間曲線を得た。Dが未知であると仮定し、C^* a、i、tの値を上の近似式に代入してθを求めた。図2にθとtとの関係を示す。5種類の半径についてそれぞれよい直線性を示している。

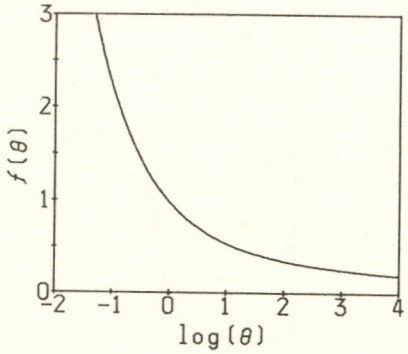


Fig.1 Variation of f(θ) with log(θ) calculated from eq.(2).

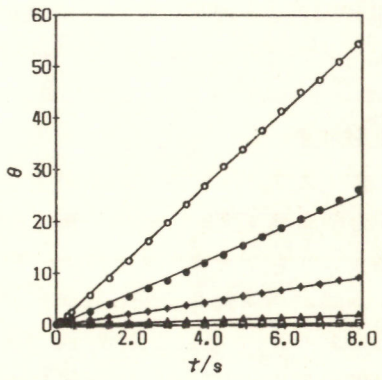


Fig.2 Dependence of θ on t for a=(○) 10μm,(●) 15μm,(◇) 25μm,(△) 50μm, and (□) 100μm.

K.Honda, K.Aoki, K.Tokuda and H.Matsuda

B 108　回転リング-ディスク電極法による金属溶解反応における捕捉率低下原因の実験的検討

小山工業高等専門学校　奥山 優、糸井康彦

1. 緒言

回転リング-ディスク電極法（RRDE）を用いた実験で、しばしば回転数に依存しないが、捕捉率が期待する理論値より低い値しか与えない場合によく遭遇する。こんな場合一般には中間体を介した枝反応等で処理し、あくまでRRDE条件が成立すると仮定して反応速度定数の測定や反応機構の解析に用いている。著者らは硫酸々性溶液中のCrの活性溶解実験に応用したところ、金リングを使用した場合0.052の捕捉率を与えた。これは理論捕捉率0.23の約1/4であり、この原因についてはCrの溶解が捕捉不可能なCr^{3+}で溶解するためとかあるいはCr^{2+}で溶けても捕捉可能な形と捕捉不可能な形の2種存在するためなどの考え方がある。この場合、リング電極反応が拡散律速であることが前提であるが、しかし一つの考え方としてリング電極反応速度がそれよりも著しく遅い場合には起りうるのではないかと考えられる。そこでリング電極の材質をいくつか変えてCr活性溶解における捕捉率を実験的に求め検討を加えた。

2. 実験方法

試料は99.99%のCr棒（東洋ソーダ製）で径3mmのディスク電極とした。リング部は外径4mm 内径6mmで、金、白金、炭素、SUS 304ステンレス鋼等を用いた。この場合の幾何学的捕捉率は0.47である。電極ホルダーは市販のテフロン製のものを使用した。溶液は1N H_2SO_4を中心に、pH変化はNa_2SO_4を添加し、SO_4^{2-}濃度を0.5 mol/lに保った。分極にはデュアルポテンシオスタットを使用し、主として電位スウィープ法を採用した。Crの溶解価数を調べる為にCr^{2+}, Cr^{3+}の化学分析を行なった。

3. 実験結果

Crディスクを−1.5V, 10分間カソード分極し、表面酸化物を還元した後、電位スウィープアノード分極し、リング電流応答をリング材料を変えて行なった。その結果をFig.に示した。リング電流は(従来より)材料によって変化し、活性はAu > C > ステンレス鋼の順位であった。Ptは発生する水素を酸化するので正しい応答が得られなかった。この結果、RRDEの水力学的条件以前にリング電極反応が恐らく化学的律速しているためではないかと考えられた。

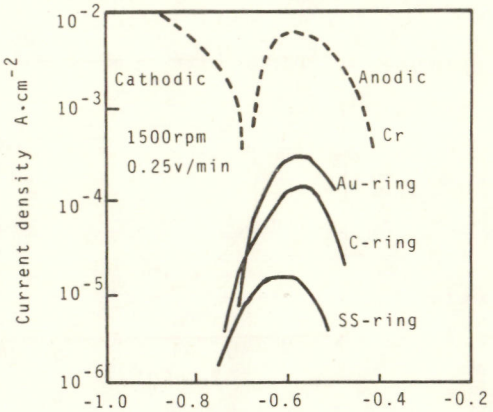


Fig. Polarization curves of Cr disk and responding ring currents on various ring electrode materials in RRDE measurement in 1N H_2SO_4.

M. Okuyama, Y. Itoi

B 109

液-液界面におけるパラメーター共鳴流動の研究-(I)

°脇田和則*, 牧野 徹**, 青柿良一*, 仁木栄次*

*職業訓練大学校 化学系, **エイ・エッチ・エス ジャパン(株)

〈目的〉 液-液界面においてしばしば見出される界面流動現象は平面水銀電極で極大電流を伴う対流パターンとして顕著に現われることを従来より我々は実験的, 理論的に確認してきた。 この対流パターンはゆらぎ成分の発達と共に規則性をもつセル構造をもつに至るが, 流動が著しいためこのようなセルを長時間維持することが困難であった。 ところが平面水銀極に周期的に変動する電圧パルスを印加することによって, この規則性をもつ対流パターンを長時間維持することができることが分った。 このとき水銀/水溶液界面には与えられた電位パルスの周波数に対応する対流セルが観察されたので, 走電位パルスの周波数を掃引しながらレーザー光を照射してこの対流セルからの散乱光を記録してみた。 その結果, 特定の周波数で対流セル発生に帰因する散乱ピークが生じていることが分った。 この散乱ピークは, 水溶液中のイオン種によって固有の位置に現われることが分ったのでこの点を中心として報告する。

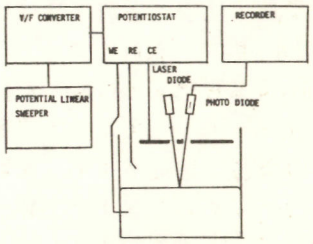


図1. 実験装置

〈実験方法〉 対流セルが形成されることに対応して生じる散乱ピークを得るために図1のような装置を用いた。 印加する定電位パルスの周波数範囲は 0Hz ~ 2kHz までである。

〈結果〉 図2は印加電圧 -0.5V, 周波数 100Hz の電位パルスを加えた場合の水銀/水溶液界面の写真である。 図2に示すように水銀/水溶液界面には対流セルのためにみかけ上静止状態にある凹凸が生じる。 この対流セルにレーザー光を照射することによって得られる散乱パターンを図3に示す。 図3で分るように散乱光のピークを与える電位パルスの周波数は特定の周波数値をもっていることが分ったので, 電位パルスの電位, 水溶液中のイオン種をかえて種々の散乱光パターンを測定した。

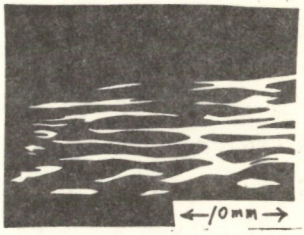


図2. 水銀/水界面に生じた対流パターン
印加電圧パルス -0.5V, 100Hz
1mM $H_3(NO_3)_2$

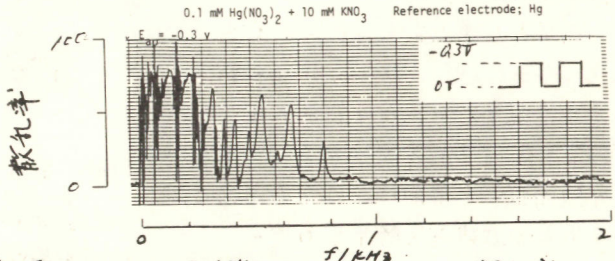


図3. 印加電圧パルスの周波数に対するレーザー光の散乱率

Kazunori Wakita, Tohru Makino, Ryoichi Aogaki, Eiji Niki

B110

液－液界面におけるパラメーター共鳴流動の研究－(II)

°牧野 徹**, 脇田 和則*, 青柿 良一*, 仁木 栄次*

*職業訓練大学校 化学系, ** エイ・エッチ・エス ジャパン(株)

〈目的〉 前発表に続いて水溶液中のイオン種をかえるときに得られる"散乱スペクトル"(印加電圧パルスの周波数に対してプロットしたレーザー光の散乱率を今後散乱スペクトルと呼ぶ)のイオン種依存性について調べた。測定された"散乱スペクトル"はイオン種が異なるとちがったスペクトルパターンを示し，又水銀界面への吸着物質の影響と考えられる特定の周波数でのピークの増減が観察できた。この結果，本方法が新しい界面情報をうる測定手段になりうる可能性をもっていることが分ったので以下に報告する。

〈実験方法〉 実験方法は前発表と同様の装置，方法を用いた。

〈結果〉 "散乱スペクトル"をとる前にまずKNO_3を支持塩とした各イオン種のポーラログラムをとった。そして半波電位，極大電流を与える電位を調べてこれらの電位を基準にして測定を行った。図1に水銀/水溶液界面に形成される定常的対流セルによる"散乱スペクトル"の例を示す。"散乱ピーク"はイオン種が同じならばピーク高の増減はあっても出現する周波数位置はほとんど変化しないことが分った。Ni, Hg, Feイオンについては図1のような"散乱スペクトル"が基本パターンになっている。次に同一の溶液を用いて"散乱スペクトル"の経時変化を調べた。その結果，特定の散乱ピークが時間に伴って増大，減少する現象が見出された。図2はNiイオンを含む水溶液で得られた"散乱スペクトル"の一部である。矢印の部分が時間と共に減少した。これにN_2ガスを混入すると初期状態(a)のスペクトルパターンにもどった。O_2ガスを混入するとピーク高さは(b)の状態になった。このことから水銀/水界面でのO_2の吸着又は反応は"散乱スペクトル"は敏感に影響を及ぼすと考えられる。本方法を用いて有機溶媒/水界面についても同様の効果が見出されたので現在実験中である。

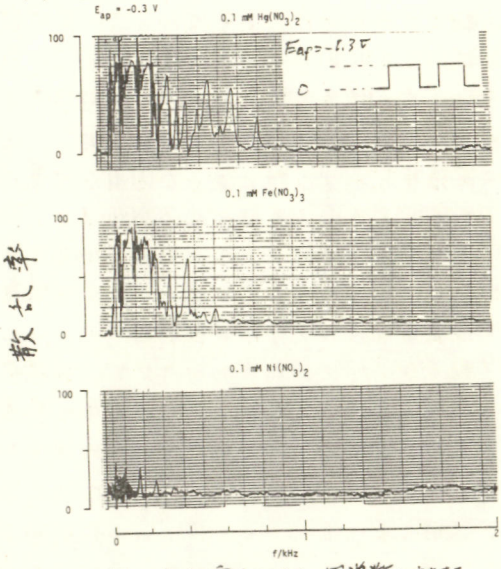


図1. 印加電圧パルスの周波数に対するレーザー光の散乱率

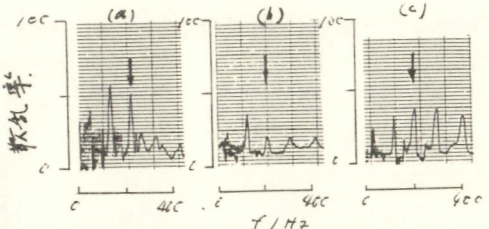


図2. "散乱スペクトル"の経時変化
0.1 mM $Ni(NO_3)_2$ + 10 mM KNO_3
(a) 反応開始後5分 (b) 20分後
(c) 反応開始後30分左ったら15分間N_2バブル

Tohru Makino, Kazunori Wakita, Ryoichi Aogaki, Eiji Niki

B111

イオン交換膜電気泳動法における泳動イオンの検出

神奈川県工業試験所　°川口明廣
山梨大学 工学部　鈴木喬
明治大学 工学部　竹内雍

1 目的 電気泳動で細管やポリアクリルアミドゲルなどを分離媒体とした等速電気泳動法により，水溶液中のイオンを分離定量する研究は盛んである．等速電気泳動法は試料イオンより速い移動度を持つ先行イオンと，試料イオンより遅い移動度を持つ終末イオンの中間に複数の試料イオンを入れ，一定時間通電して混合していた試料イオンが移動度の順に分離し互いに隣接した泳動帯を形成しながら同じ速度で泳動する原理を利用した定性定量分析法である．イオン交換膜を等速電気泳動の分離媒体として用いた場合，イオン交換膜は水溶液に比べ拡散速度が遅く，イオン選択性を有するため，短い泳動距離でイオンを分離できる可能性がある．ここではイオン交換膜の微小部分の電位差を測定し，K^+とLi^+を試料イオンとした時に，定性及び定量的な検出が可能かどうか，交換膜の幾何学的形状，泳動電流，導入時間，溶液濃度及びK^+とLi^+の濃度比を変えて検討した．

2 方法 硫酸溶液でH^+(先行イオン)形にした陽膜(セレミオンCMV)(Fig. 1のⓒ)の両端に電極室を設け，陰極室は 0.5 M H_2SO_4，陽極室は展開しようとするK^+,Li^+混合液を入れて，一定電流で泳動した後，0.5M$CuSO_4$にあけかえ終末イオンをCu^{2+}とし泳動を続ける．ここでは交換膜にイオン交換繊維(セレミオンAMV)を接触させ，それを白金板につないで陰極室との間(1mm)の電位差を泳動時に検出する方法を試み，泳動してくるイオンを電位差で検出する．初めに交換膜の出口幅W，入口長さl，泳動距離dを変え，検出しやすい交換膜の幾何形状を求めた上で，K^+,Li^+泳動量や泳動電流の影響を調べる．さらにK^+,Li^+濃度の影響を検討した後，K^+,Li^+の濃度比を変え，泳動帯の検出部通過時間を測定し，K^+とLi^+の通過時間におけるK^+通過時間比(R_K)と濃度の関係を検討した．

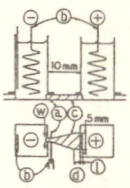


Fig. 1 Cell assemblies

3．結果 H^+形の交換膜に0.4M KOHと0.4M LiOHの1:1混合溶液を一定電流(0.8mA)で3min泳動させK^+とLi^+を交換膜に導入し，陽極室を0.5M $CuSO_4$に変えて泳動を続けた．検出部の電圧曲線の一例をFig.2に示す．交換膜の幾何形状は出口幅Wが狭い程鋭敏で，入口長さlや泳動距離dを変えてもK^+,Li^+泳動帯の検出部通過時間は変わらない．泳動帯の検出部通過時間は電流で異なるが，一定濃度比の溶液ではK^+とLi^+の全通過時間に対するK^+の通過時間比(R_K)は20%以内で一致する．試料導入時間は1min以上であればR_K値は一定である．K^+とLi^+の濃度比が一定で0.6mMから0.2Mの範囲ではR_K値は変わらない．試料溶液のOH^-濃度を0.4MとしK^+とLi^+の濃度比を変えた．R_K値はK^+濃度と直線関係が得られた．一方の濃度が極端に低いと，その泳動帯は判別できなくなるが，濃度比が1/5以上あれば定性，定量的な検出ができる．

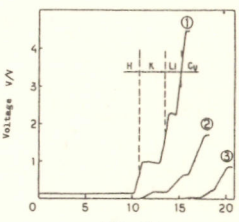


Fig. 2 Effect of the outlet width (w)
Sample:0.2 M KOH, 0.2 M LiOH;0.8 mA for 3 min
Displacing solution: 0.5 M $CuSO_4$; 0.8 ×

	Outlet width (w) ; mm
1	0.5
2	1.0
3	2.5

A. Kawaguchi, T. Suzuki, Y. Takeuchi

B112　　コンクリート中の塩分含有量測定器の開発

長岡技術科学大学　°山田明文、程内和範
(有)フロンテックス　本田哲夫
吉川産業(株)　橋田長一

〔目的〕　近年、塩分を含んだ海砂がコンクリート用細骨材として用いられ、それによる塩害が社会問題となっている[1]。演者らは、微少銀電極を用いたボルタムメトリックセンサーが練りコンクリート中の塩素イオン濃度に精度良く応答することを見出したので[2]、このボルタムメトリックセンサーを用いた塩分含有量測定器の試作を行った。

〔装置〕ボルタムメトリックセンサーは、指示電極に微少銀電極、参照電極に $Pb/PbSO_4$ 電極、対極にステンレスを用いたもので、詳細はすでに発表した通りである[2]。装置はマイコンを内蔵したポテンショスタットから構成されており、ブロック図を図1に示す。あらかじめ初期電圧、パルス電圧を調整しておき、デジタルスイッチより、サンプリング回数、サンプリング時間、サンプリング周期を設定する。測定はROM内のプログラムにより自動的に行われる。結果は、内蔵のデジタルプリンターに生の測定値とその平均が出力され、外部のX-Yプロッターには生データがクロノアンペログラムとして描画される。

〔結果〕　この装置は次の反応にもとづく電流を測定している。

(酸化過程)　$Ag + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow + e$　(1)

(還元過程)　$AgCl\downarrow + e \rightarrow Ag + Cl^-$　(2)

酸化電流、還元電流ともに塩素イオン濃度との間に定量的関係が認められた。

NaCl 溶液中では、酸化波は塩素イオン濃度が 180 mM までかなり良い直線関係が得られたのに対し、還元波では濃度の低い領域から曲がる傾向が見られた。セメントペースト(水/セメント比 56%)中に NaCl を添加した場合の検量線も 180 mM まで、NaCl 濃度が高くなると曲がる傾向がみられるが、良い定量的関係を保っていた。4社のセメントについて検量線をとったが、各社とも似たような挙動をとり大きな差異は見られなかった。連続して測定を行なうと、電流値にいく分ヒステリシスが認められたが、電極の活性化を行なうと改善されることがわかった。

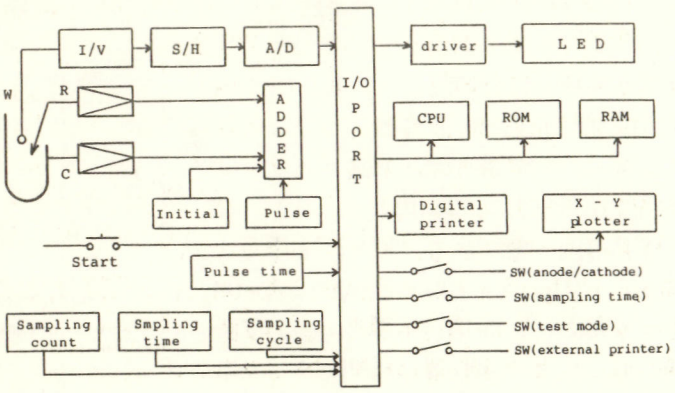


図1　装置のブロックダイアグラム

〔文献〕
1) 小林一輔他、コンクリート工学、22、2(1984).
2) 山田明文、程内和範、第3回化学センサー研究発表会要旨、H17、東京(1984年).

Akifumi YAMADA, Kazunori HODOUCHI, Tetsuo HONDA, Cyoichi HASHIDA

B114

銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトル
(5) 有機物質の影響(2)

立教大学理学部 松井光二、池澤泰成、斎藤宏、戸田亀松郎

<目的>混合吸着系のSERSスペクトルは、Bachackashvilliら[1]がピリジンとメチルレッドとの系で報告している。一方、前回の報告[2]でピリジンとシアノピリジンとの混合吸着系において、SERS active siteの性質は、Oxidation-Reduction Cycle (ORC)に強く依存しており、吸着質の性質がsiteの生成に大きく影響を与えている。また、Langmuirの吸着等温式が適用でき、この結果からシアノピリジンのシアノ基の置換位置の違いによってsiteへの吸着力が違うことを報告した。今回は、ピリジンと種々のピリジン誘導体を混合吸着させ、置換基の位置および性質によるsiteへの吸着力の違いについて立体的因子と電子的因子を用いて考察した。

<方法>50mM重水素化ピリジン(d_5-Py)溶液でORCをおこない、銀電極に電位をかけたままで50mMピリジン誘導体溶液と一部入れかえて、重水素化ピリジンおよびピリジン誘導体の濃度を変化させてラマンスペクトルを測定した。ORCは、+200mVで3秒間酸化し、測定電位(-600mV vs. SCE)で還元した。支持電解質は、0.1M KClを用いた。

<結果>右図は、重水素化ピリジンとメチルピリジン(Me-Py)の環格伸縮振動に着目し、そのバンド強度が吸着量に比例すると仮定して得られた吸着等温線である。これらの系は、Langmuirの吸着等温線によく合い、SERS active siteへの吸着力は、

3-Me-Py > 4-Me-Py > 2-Me-Py

となった。さらにエチルピリジン(Et-Py)およびクロルピリジン(Cl-Py)を用いて、ピリジンとの混合吸着に対する同様の実験をおこなった。この結果SERS active site への吸着力は、

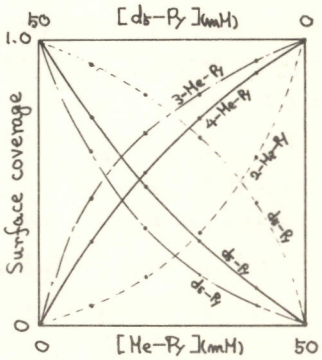
3-Et-Py > 4-Et-Py > 2-Et-Py

3-Cl-Py > 2-Cl-Py

となった。またすでに報告[2]してあるシアノピリジン(CN-Py)のSERS active siteへの吸着力は、

4-CN-Py > 3-CN-Py > 2-CN-Py

である。これらの結果からピリジン誘導体のsiteへの吸着力は、置換基の位置および性質によって違うことがわかる。このようなピリジン誘導体の挙動について、ピリジン環の窒素でsiteに吸着すると仮定して、立体的因子と電子的因子を用いて検討した。



------- d_5-Py と 2-Me-Py との系
—·—·— d_5-Py と 3-Me-Py との系
——— d_5-Py と 4-Me-Py との系

混合吸着系の吸着等温線

(1) A. Bachackashvilli, et. al., Chem. Phys. Lett., 94, 501 (1983)
(2) 松井、池澤、斎藤、戸田 日化 '83 秋季年会 3H09(札幌)

K. Matui, Y. Ikezawa, H. Saito, G. Toda

B115

銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトル
(6) 1025 cm^{-1} バンドの挙動(2)

立教大学理学部　鈴木雅博，斎藤宏，池沢泰成，戸田源治郎

〈目的〉銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトルにおいて，吸着ピリジンの振動ではない1025cm^{-1}バンドが出現することがある[1][2][3]。このバンドについて我々はOxidation-Reduction Cycleの時に生成した銀-ピリジン錯体の振動であると前報[4]で示した。そこで今回は 1025cm^{-1} バンド強度の電極電位による影響について詳しく調べ，銀-ピリジン錯体の性質および吸着状態について検討した。

〈方法〉装置・セルおよび実験操作は前報[4]と同じである。なお 支持電解質には0.1M KClを使用した。励起光はHe-Neレーザー(6328Å)を用いた。

〈結果〉ピリジン(Py)存在下でORC(還元・測定電位-400mV)を行うと1025cm^{-1}バンドが出現し，ピリジン濃度を減少させると異常に強度が増加することはすでに報告した[4]。[図1-実線] 尚 1006cm^{-1},1035cm^{-1}バンドは吸着ピリジンの骨格伸縮振動である。今回 測定電位はそのままで還元電位を-600mVにすると 1025cm^{-1}バンド強度変化は図1-点線の様になり1/4程度の強度しか得られなかった。また還元・測定電位を共に-600mVにすると 1025cm^{-1}バンドは観測されなかった。そこでこれらの現象について ORC時の錯体の生成量および錯体の吸着状態の点から考察した。

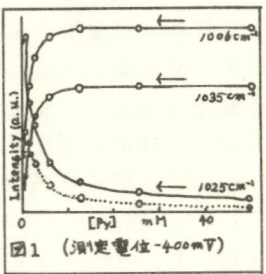


図1 (測定電位-400mV)

次に 1025cm^{-1}バンドが強く現われた所で 測定電位を-400mVからそれぞれ-200mV,-600mV,-800mVに変えた時の1006cm^{-1}および1025cm^{-1}バンド強度の時間変化を示す。[図2-(a),(b),(c)] 始めの急激な変化は，電位を変えたことによる吸着ピリジンおよび吸着錯体の散乱断面積の変化であると考えられる。その後の1006cm^{-1}バンド強度変化は (a):電位をORCの条件に近づけたことによるSERS-active siteの再生成 (b):SERS-active siteの保存 (c):水素発生電位に近づけたことによるSERS-active siteの失活 によると考えれる。また1025cm^{-1}バンド強度変化は (a):再生成したSERS-active siteへの錯体の吸着または電位をORCの条件に近づけたことによる錯体の再生成 (b):1006cm^{-1}バンドの挙動からsiteが保存されているのに1025cm^{-1}バンド強度が弱くなっていくことより，錯体のSERS-active siteからの脱離または分解 (c):siteの失活に伴なう錯体のSERS-active siteからの脱離または分解 によると推定される。

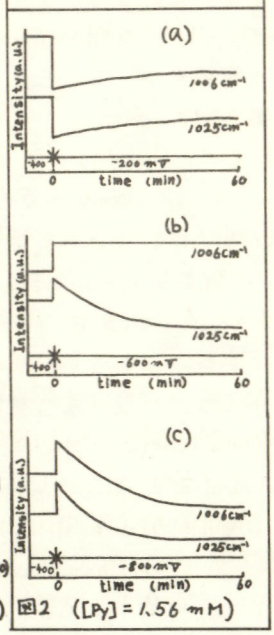


図2 ([Py]=1.56 mM)

以上の様なORC時に生成された錯体の性質および吸着状態を集団吸着サイトモデルを用いて検討した。

(1)M. Fleischmann, et.al., Chem. Phys. Lett., 26, 163(1974) (2)R.P. Cooney, et.al., J. Raman Spectrosc., 9, 218(1980)
(3)A. Regis, et.al., Chem. Phys. Lett., 92, 345(1980) (4)鈴木，斎藤，池沢，戸田 電化．'84 春季大会 A319(福岡)

M. Suzuki, H. Saito, Y. Ikezawa, G. Toda

B116

銀電極上でのアゾベンゼンの還元反応とSERS

化学技術研究所　西原千鶴子　新藤斉　平石次郎

〔目的〕 電極-溶液界面に存在する化学種を"観る"手法としてSERS(Surface Enhanced Raman Scattering)が注目を集めている。今までの多くの研究は、電極反応をうけない化学種について行なわれ、SERSの現象の解釈が中心であった。ここでは、SERSの電極反応解析の手段としての有用性を拡げるという観点から、電極反応活性種としてアゾベンゼンをとりあげ、電極反応の進行と界面の化学種との関連について調べた。

〔方法〕 テフロンに埋め込んだ銀板を作用電極とした三極式電解セルを用いた。試料溶液として0.1MKOH水溶液に飽和させたアゾベンゼンを用い、SERSの測定は定電位電解中に行った。

ラマン散乱の測定は、JASCO R-800Sによった。励起光としてアルゴンイオンレーザー514.5nm 50mWを用いた。

〔結果〕 アゾベンゼンのサイクリックボルタングラムを図1に示した。ピーク電位等からアゾベンゼン-ヒドラゾベンゼンの可逆な2電子酸化還元反応が進行していると考えられる。

-0.2V(vsSCE)から各電位にステップさせ、ラマン測定を行った。観測されたスペクトルの一部を図2に示した。a)は-0.7Vより負側で現われ、これをもたらす化学種をDと呼ぶことにする。-0.6Vより正側では、化学種AとA'が観測される。図2のb)、c)はそれぞれ主にA、A'によるものである。Dはスペクトルの形からアニリンの可能性も避けられないが、ヒドラゾベンゼンと考えられる。

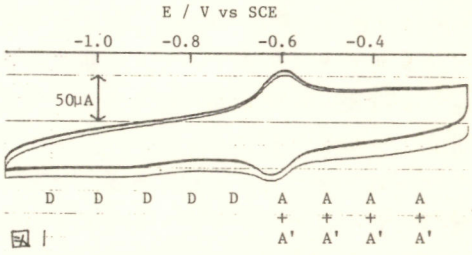


図1

AとA'の電位に対する挙動は同一であった。A'は溶液中に存在する場合のトランスアゾベンゼンのスペクトルとほぼ一致した。前処理として-2.0Vに数秒間保持する水素発生処理と酸化還元処理($Ag \leftrightarrow Ag^{+} + e$)を行いそのいずれの場合もスペクトルが観測されたが、-0.2Vから一度+0.5Vに数秒間保持し、直ちに所定の電位にステップする場合に強くなる。AとA'は時間変化等の点について異った挙動を示した。Aは電極表面に強く吸着しているが、A'は溶液相に存在すると思われる。

限界電流に達する前後で、それぞれ反応物と生成物が観測された。

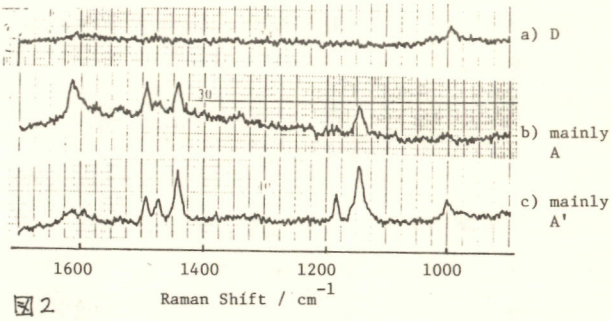


図2

C. Nishihara, H. Shindo, J. Hiraishi

B117 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
－SERSによる銀電極表面吸着種の観察－

化学技術研究所　西原千鶴子　新藤斎　平石次郎

〔目的〕 アルカリ性水溶液中、銀電極上でのニトロベンゼンの還元については既に報告した*。反応進行中に電極－溶液界面に存在する化学種についてSERSにより観察し、電極反応との関係について考察する。

〔方法〕 試料溶液は、1mMニトロベンゼンを含む0.1M KOH水溶液とした。その他は前報**と同様である。

〔結果〕 得られたサイクリックボルタングラムを図1に示した。1回目では2段の還元波のみが観測されるが、2回目から新しい酸化還元波の組が現われる。これは前報**に示したアゾベンゼンの場合と同一の電位であり、電極表面にアゾベンゼン－ヒドラゾベンゼンが徐々に蓄積していく事が分る。一方、回転リング・ディスク電極の実験によれば*、第一波は拡散律速であり、生成したフェニルヒドロキシルアミンはリング電極に到達するまでの間安定に存在する。また－0.8V付近に観測される第2波は、走査速度、走査方向に依存する性質を持つことが分った。

－0.2Vから各電位にステップしてラマン測定を行った所、前報**と同様にA, A', Dのスペクトルが観察され、ニトロベンゼンの還元反応進行中に、主な反応生成物はフェニルヒドロキシルアミンであるにもかかわらず、電極表面ではアゾベンゼンが生成し、その還元反応が並行していることが分る。

Dは－0.6V(vs SCE)より負側で現われ、AとA'は通常－0.5Vと－0.4Vの間で現われた。－0.65Vと－0.55Vの間では一度その電位に保持した後に、数秒間電極表面を酸化し、再び元の電位に戻した時にAとA'が観測されたがこれは時間と共に急速に減衰した。アゾベンゼンの溶液との電位依存性の差は、補給即ち拡散あるいは電極－溶液界面での反応と還元反応との収支で説明される。

この様にニトロベンゼンの還元中に、電極表面ではアゾベンゼンが生成し、－0.7Vではこれが完全にヒドラゾベンゼンまで還元されている。回転電極法におけるディスク電流の第2波およびそれより負側の挙動は、電極表面を覆っているヒドラゾベンゼンにより影響されていると考えられる。

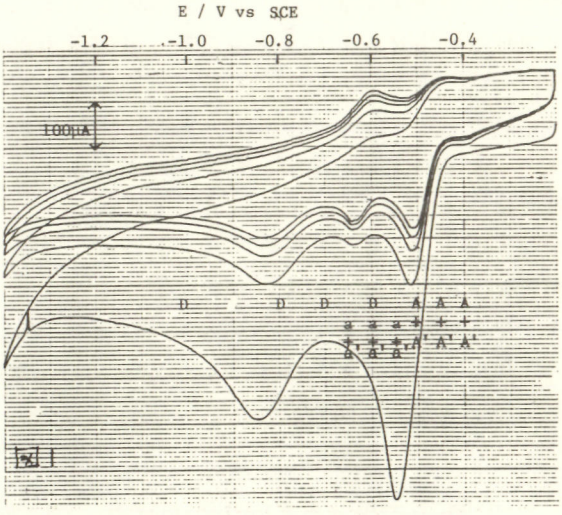


図1

*西原、新藤、平石，第51回電化大会、B203，　**西原、新藤、平石，本大会、B116

C. Nishihara, H. Shindo, J. Hiraishi

B118 光音響分光法を利用したメッキにおける光沢剤効果の検討

東京大学工学部 長江泰雄，藤嶋昭，京都大学工学部 本多健一

1.目的 近年光音響分光法を利用した固-液界面の観測が行われるようになった。例えば、演着らは、Au電極へのCuのメッキを取り上げ光音響信号の変化がメッキの状態により変化することを示した。図1に前回報告したCuの析出状態とそれに対応する光音響信号の変化を示す。電析電流密度が大きいときは光音響信号はA→Bのように変化し、小さいときはA→B'のように変化した。この現象は析出した粒子による表面の粗さの変化により生じることが電子顕微鏡を用いることにより解った。そこで、本発表でもAu電極へのCuのメッキを取り上げ、メッキの際に使用される光沢剤によりメッキの過程においてどのような変化が認められるかを光音響分光法を用いてin situに測定し、メッキの過程における光沢剤の役割についての検討を行う。

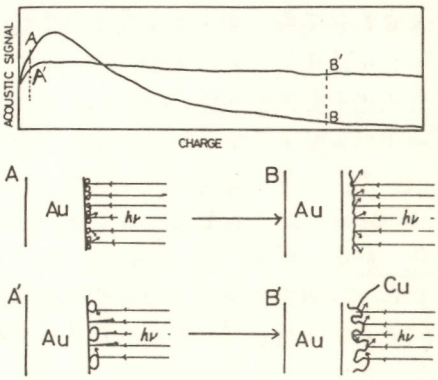


図1. Cuの電析状態と光音響信号の関係

2.方法 光音響セルには圧電素子を信号検出器として用いたものを使用した。作用極にはAu板，対極には溶液中のCu^{2+}の濃度を一定に保つためCu板を用い、参照極にはSCEを用いた。溶液には($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 177g + H_2SO_4 50g)/l のメッキ液を使用し、光沢剤として、ニュ-フッペライト(日本化学産業)を用いた。光源には溶液中での光吸収が少ないようにArイオンレ-ザ-488nmの光を用いた。

3.結果 図2は光沢剤を添加しない場合の電析電流密度と光音響信号の関係を示す。図3には、光沢剤を添加した場合の電析電流密度と光音響信号の関係を示した。2つの図を比較すると光沢剤を加えた場合には、5mA/cm²以上の電流密度においては最終的に同じ信号強度になっていることが解る。これは電極表面に均一なCuの層が形成されたことを示している。光沢剤を加えない場合に、このような均一な層を形成させるためには、電流密度は40mA/cm²程度でなくてはならない。以上のように光沢剤を入れることにより均一な面を析出させることができる電流密度の幅が広くなっていることが、このようなin situな測定によって示された。

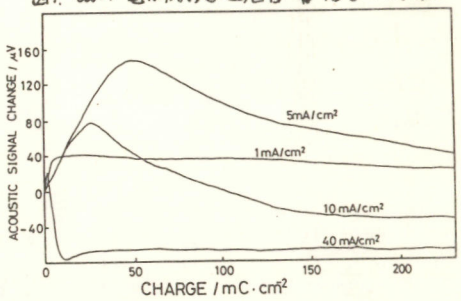


図2. 電析電流密度と光音響信号の関係

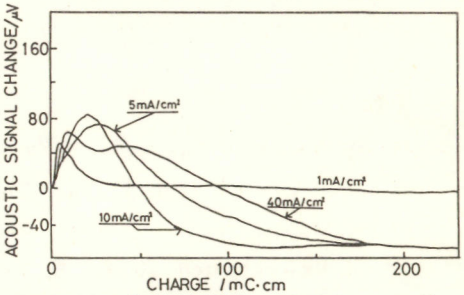


図3 光沢剤を添加した場合の光音響信号の変化

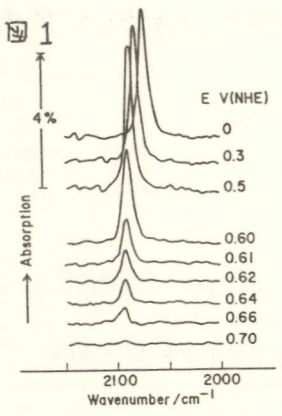
Y. Nagae, A. Fujishima, K. Honda

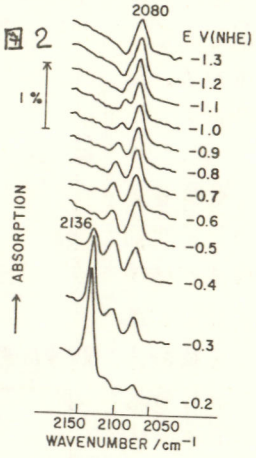
B119

偏光変調FT-IR反射分光法による電極～水溶液界面現象の研究 I. 測定原理及び2～3の測定例

(北大触媒研究所) 国松敬二
(IBM San Jose研究所) 関元, W. G. Golden

1. 目的 電極～水溶液界面現象の in-situ な観測のための赤外反射分光法はこの2～3年間に急速に進歩し、多くの研究室に普及しつつある。実験方法も、Bewick, Kunimatsuらによる EMIRS (1) から、Russellらによる偏光変調法 (2)、Kunimatsu による電位走査法との組み合わせ (3) 及び、Neugebauer (4)、Pons (5) らによる FT-IR の導入へと発展してきた。本研究の目的は、偏光変調法を FT-IR と結合し、その有効性が電極～水溶液界面現象に関与する表面吸着種、及び反応生成物の in-situ な観測にどう発揮されるかを検討することにある。 2. 方法 装置は IBM. Inst. の FT-IR/98 に偏光子及び、ZnSe 偏光変調器 (78 KHz) を取りつけて作製し、ガラス製及び Kel-F 製のセルに CaF_2 プリズム型窓を取りつけたものをセルとして使用した。測定は、白金電極上に吸着した CO 及び、金、銀電極上に吸着した CN^- について行なった。入射角は約 60°, 波数分解能は $4cm^{-1}$ で、各電位において 300 の Interferogram を加えて S/N 比の向上を計った。 3. 結果 図1, 2 に Pt/CO (0.5M H_2SO_4) 系及び Ag/10^{-1}N CN^- (0.5M K_2SO_4) 系の FT-IRRAS スペクトルの電位依存性を各々示す。図1で、CO は 0.4 V (NHE) で吸着し、約 0.6 V 以降における吸収強度の急激な減少は酸化反応による脱離のためである。





一方、図2で、最初負電位側では溶液中の CN^- によるバンド (2080 cm^{-1}) しか見えないが、正電位側に移行するにつれ、2100 cm^{-1} 付近の電位により位置がシフトするバンド、及び、更に正電位側では位置が電位によらないバンド (2136 cm^{-1}) が観測される。

図1でのバンドの位置の電位依存性からは CO(a) の酸化反応の機構が、更に、図2からは Ag/CN^- 系における表面吸着種、及び anodic な反応の生成物等が同定される。

文献

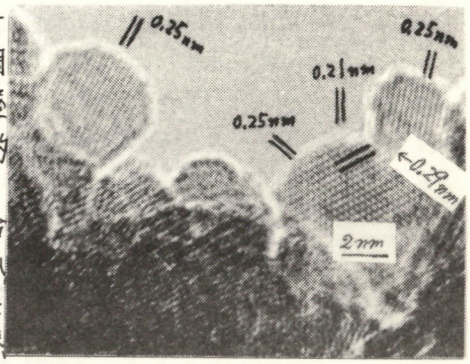
(1) A. Bewick, K. Kunimatsu, S. Pons and J.W. Russell, J. Electroanal. Chem., 160 (1984) 47.
(2) J. W. Russell et al. J. Phys. Chem., 86 (1982) 3066.
(3) K. Kunimatsu, J. Phys. Chem., 88 (1984) 2195.
(4) H. Neugebauer et al. J. Physique, 44 (1983) C10-517.
(5) S. Pons et al. J. Phys. Chem., 88 (1984) 369.

KEIJI KUNIMATSU, HAJIME SEKI, WILIAM G. GOLDEN

B120　5ナノ米粒径単結晶を有する鉄亜鉛酸化物電極でのイオン，電子の界面移動について

武蔵野研究所　日本電信電話公社

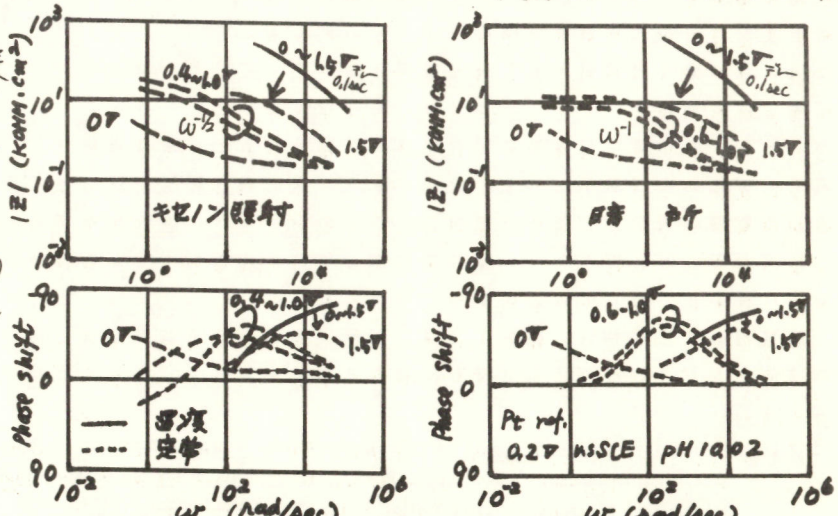
○矢野総一　関昌浩　佐藤寿彦



目的　大気開放下pH標準液(10.02, 9.02, 6.86)中で、5nm粒径単結晶の集合した鉄亜鉛酸化物電極の超低周波数分散(Aと略記する)の過渡状態・定常状態を把握することにより、酸化過程における界面構造の動的挙動を暗所・光照射下で検討した。

方法　電極は$ZnCl_2$, $FeCl_3$(モル比1:2)の0.1 mole混合液で共沈により作製して、100℃×30minの処理をおこない60℃×8hr in 0.1mmHgの乾燥により超微粒子が集合したものである(0.06cm²)。A評価　過渡状態の場合酸素発生電位に10sec間おき、この電位より卑側の電位に10μsec 鉄亜鉛酸化物の超微粒子のTEM像以内にうつし、0.1sec, 1sec, 10secデレー後のAを評価し(格子間隔0.21nm, 0.25nm, 0.29nmが観察される)た。定常状態の場合、30min.所定の電位においてA評価した。周波数範囲は10K～0.05Hzである。印加電圧は10mV(p-p)である。光照射はキセノンランプを用いた(25℃±0.1℃)。電極の構造はTEM, X-RAY, FTIRで評価した。

結果　電気化学的界面サイトをFTIR X-RAY. TEMにより推定し、六配位酸素と考えた。A評価　過渡平衡での検討。酸素発生電位は電流が零になる電位まで低下して、酸素ガスは水酸化物より生成したものと推定される。低pH液については検討中である。定常状態での検討。電位に対して応答・位相はブロードであるので、多数個所のサイトが独立に関与したMetal-OHの界面構造であると推定される。光照射効果は10^3～10^1 rad/secでみられる。又応答はω^{-1}から$\omega^{-1/2}$に変化して、電子の拡散があることをしめしている。



鉄亜鉛酸化物の超低周波数分散挙動(過渡状態・定常状態)

参考文献

(1) 1981年秋季大会 BG103, BG104　解析法 矢野

(2) 工化誌 65(1962) 1748 共沈法 佐藤ら

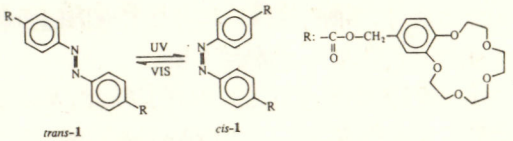
(3) JJAP. short note 投稿中 TEM 関ら

Soichi Yano, Masahiro Seki, Toshihiko Sato.

B121　　クラウンエーテル含有膜の膜電位の光応答性

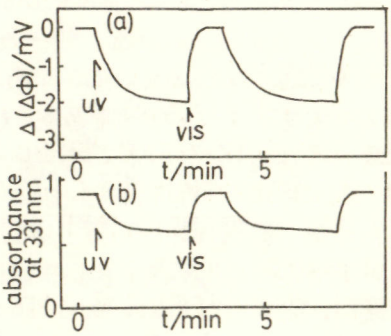
東北大学薬学部　　○安斉順一，佐々木洋，上野昭彦，長　哲郎

＜目的＞　アゾベンゼンにより架橋されたビス（１５－クラウン－５）（1）は、光応答的なカチオン結合特性を示す。光化学的に生成したシス－1のK⁺結合定数は、トランス－1よりも大きいことはすでに報告した。[1,2]　本研究では、1を包括固定した高分子膜を調製し、膜電位の光応答性を検討した。[3,4]



Azobenzen-linked bis(15-crown-5)

＜方法＞　ポリ塩化ビニル、フタル酸ジブチルおよび1をＴＨＦに溶解し、シャーレに流延し、溶媒を蒸発させて膜を得た。膜は暗所にて 10ｍＭのＭＣｌ（Ｍ：Ｎａ，Ｋ，Ｒｂなど）水溶液に一晩浸漬後に実験に供した。膜電位はガラス製Ｕ字管の中央に膜を固定し、膜の両側の水溶液に種々の濃度と種類の電解質をいれ、二本のＳＣＥを用いて測定した。光照射は、Ｘｅランプを光源として膜に対して垂直方向から行なった。



Photoresponse of PVC/1 membrane

＜結果＞　図１に膜中での1のシス／トランス異性化に伴う膜の吸光度変化（ｂ）とともに、膜電位の光応答性（ａ）を示した。図は厚さ0.1 ㎜の膜を用い両水溶液を 100ｍＭ ＫＣｌとした時の結果である。暗所または可視光照射下で膜電位が一定の値を示した後、膜に紫外光照射すると吸光度変化に対応して膜電位は負側にシフトし、約３分後に定常値に達した。また、この膜に可視光を照射すると膜電位はもとの値に復帰した。図示したように膜電位の変化および膜中での1のシス／トランス光異性化反応は可逆であった。本系での光誘起膜電位の発生は、紫外光照射による1のシス型への異性化率が膜の照射側と非照射側では異なること、即ちシス－1含量に関して紫外光照射下で非対称膜が生成したため界面電位に差が生じたことに起因すると考えられる。

膜電位の光応答性は、膜の1含量、膜厚、水溶液の電解質濃度と種類、膜を照射する光の方向、などの諸条件により著しく異なる挙動を示した。これらの点についても詳細に報告する。

（文献）1) J.Anzai, A.Ueno, H.Sasaki, K.Shimokawa, T.Osa, Makromol.Chem.,Rapid Commun., 4, 731(1983).
2) J.Anzai, H.Sasaki, A.Ueno, K.Shimokawa, T.Osa, Nippon Kagaku Kaishi, 1984, 338.
3) J.Anzai, H.Sasaki, A.Ueno, T.Osa, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., 1983, 1045.
4) J.Anzai, H.Sasaki, A.Ueno, T.Osa, Chem.Lett., 1984, 1205.

J.Anzai, H.Sasaki, A.Ueno, T.Osa

B 122　　半導体－液体接合での電子移動速度の理論的考察

長岡技術科学大学　　小林健吉郎　高田雅行　岡本祥一

1．目的　液体中の酸化体又は還元体中の軌道は非常に狭い空間に局在しているため，局在状態の電子は媒質のフォノンと強く相互作用する。Marcus と Levich は溶媒の配向振動と電子との相互作用を考慮することにより，外殻電子移動速度式を導いた。この理論は，大きな発熱反応過程において実験結果と矛盾することが均一系電子移動反応で発見された。（図1参照）。金属電極は中広い伝導帯を持っているので，大きな発熱反応を研究することができなかったが，高濃度にドープした半導体(SnO_2)を電極として用いることにより，その研究が可能となった。図2にトリス(2,2'-ビピリジン)鉄(II)の還元反応に対するバイアス依存性を示す。この電極上では，電極電位Vは近似的に自由エネルギー差に対応している。図2から明確な様に，大きな発熱過程での電子移動速度は理論予想値よりも大きい。この差異を説明するために Jortner は錯体の金属－配位子の対称伸縮振動($\hbar\omega \simeq 500\,cm^{-1}$)を考慮し，Marcus は電子励起状態の寄与を取り入れて電子移動理論を導いたが，満足すべき結果は得られなかった。そこで，我々は他の振動モードやフォトンの放出をも考慮して電子移動速度を検討した。

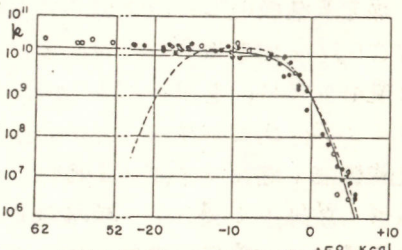


図1. 速度定数 k と自由エネルギー差 ΔF° の関係．実線は Marcus 理論，○と●は実験値．(S. ENRIMA and BIXON, Chem. Phys Lett. 25, 14 (1974).

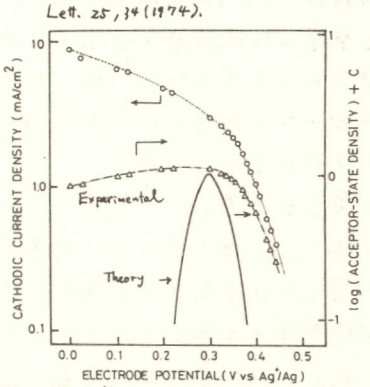


図2. $Fe(bpy)_3^{2+}$ の SnO_2 上での還元反応．

2．高エネルギーを持つ振動の寄与

半導体－液体界面での電子移動に関与する振動として溶媒の配向振動の他に，酸化体及び溶媒の分子内振動，更には半導体の格子振動が考えられる。2種類の高エネルギー振動を考慮した電子移動理論は次式の遷移確率を与える。

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(\frac{1}{4\pi kT\lambda}\right)^{1/2} \sum_{m_1=-\infty}^{\infty}\sum_{m_2=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(\Delta E - \lambda_s - m_1\hbar\omega_1 - m_2\hbar\omega_2)^2}{4kT\lambda_s}\right] \times |V_{ij}|^2 \times$$

$$\exp\left[-z_{c_1}\cosh\left(\frac{\hbar\omega_1}{2kT}\right) - z_{c_2}\cosh\left(\frac{\hbar\omega_2}{2kT}\right) + \frac{m_1\hbar\omega_1 + m_2\hbar\omega_2}{2kT}\right] I_{m_1}(z_{c_1})\, I_{m_2}(z_{c_2}) \quad , \quad \text{ここで } I_m(z_c) = \left(\frac{z}{2}\right)^m \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{2k}}{k!\,(m+k)!}$$

Jortner の理論よりも更に別の振動を取り入れた上式も，大きな発熱領域では実験結果と一致しない。

3．電荷移動型発光による機構

光を放出する電子移動過程では，電子移動を引き起す行列要素は電気双極子となる。電子に対するポテンシャルを関数として近似すると，均一系電子移動反応の系では（自由エネルギー差が1.0eV，溶媒の再配置エネルギーが1.0eV），発光を伴う電子移動速度は無輻射遷移に比較して 10^5 倍も大きくなる。

K. Kobayashi, M. Takata, and S. Okamoto

B 123　　転換電子メスバウアースペクトロメトリーによる
α-, γ-Fe_2O_3 ガスセンサーの in situ 分析

(東大工) °藤浪 真紀・氏平 祐輔

1. 目的　α-[1]、γ-Fe_2O_3[2]は、高温下可燃性ガス雰囲気中でその電気伝導度が変化するためガスセンサー材料として注目されているが、これらの感応機構の解明は、ほとんどなされていない。本研究では、100 nm レベルの表面分析法である転換電子メスバウアースペクトロメトリーによって、α-, γ-Fe_2O_3 ガスセンサーの化学的・物理的状態を in situ で分析し解析した。

2. 測定　高温用(≦600°C)比例計数管を試作し、計数管内のヒーター上に試料を置き γ線を共鳴吸収した後放出される電子を検出した。計数ガスは、酸化物に対して不活性なCO_2(10%)を混合したHeと、ガスセンサーの動作条件を実現するために i-C_4H_{10}(1%)を混合したHeを用い、in situ 計測を行なった。

3. α-Fe_2O_3センサー　α-Fe_2O_3は、硝酸鉄(III)、硫酸鉄(III)、硫酸鉄(II)+塩化すず(IV)の3種類の塩から各々合成され、加圧成形・焼結して得た。硫酸鉄から合成したα-Fe_2O_3は、ガス応答があり構造は微粒子化していた。特にすず(IV)を含んだα-Fe_2O_3の室温でのCEMスペクトルは超常磁性を示し、平均粒径は15 nm と推定された。Fig. 1 に各雰囲気下400°Cで測定した硫酸鉄と塩化すずから合成したα-Fe_2O_3のCEMスペクトルを示した。He-CO_2中では超常磁性Fe(III)のダブレットピークのみ見られたが、He-i-C_4H_{10}中では2価の鉄によるピークがわずかに現われ、これが電気伝導率増加の原因であると考えられる。

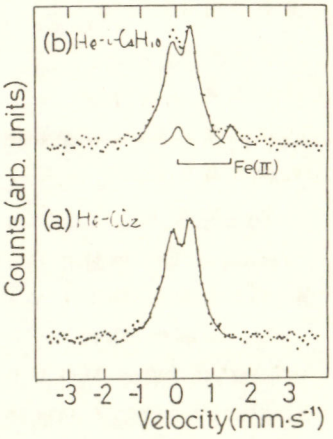


Fig. 1

4. γ-Fe_2O_3センサー　粉末Fe_3O_4を加圧成形・焼結し空気中250°Cで24h酸化して作製した。Fig. 2 に各条件下でのγ-Fe_2O_3センサーのCEMスペクトルを示した。He-CO_2中では室温・250°Cとも表面組成はγ-Fe_2O_3のみであったが、He-i-C_4H_{10}中250°Cでは電気伝導度の高い$Fe_{3-x}O_4$によるピークが観察された。これよりγ-Fe_2O_3粒子表面でのγ-Fe_2O_3と$Fe_{3-x}O_4$の間の酸化還元反応がガス感応機構の原因であることが確証された。

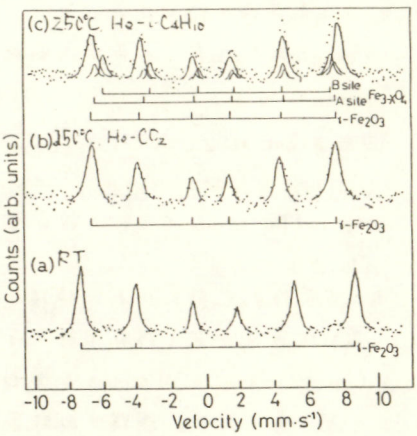


Fig. 2

(references)
1) Y. Nakatani et al. Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) 2758, 22 (1983) 912,　2) M. Matsuoka et al. Natl. Tech. Rep. 24 (1978) 461

M. Fujinami, Y. Ujihira

B124　ジルコニウムの水素吸収における表面域の影響

京都大学原子エネルギー研究所

・菊地　誠・内藤静雄・馬淵真人・端野朝康

1．目的

近年、遷移金属の水素吸収にたいして非常に多くの関心がもたれている。金属内での水素原子の拡散が吸収速度を支配するとした報告が、多く見られる。　しかし、表面での水素原子が吸収速度に影響を与えることに注目した報告は、少ない。　本研究では、水素原子の吸収を速度論的に取り扱い、この表面における影響を解析する。

2．方法

約10^{-10}torrに保持可能な超高真空を用いて、精製した水素が設定した定力になるよう瞬時に導入し、一定圧力に制御する。　試料は、交流加熱で一定温度にして、水素吸収量の時間変化を調べる。測定圧力・温度範囲は、各々10^{-6}～10^{-2} torr・673～873Kである。　試料には、表面での水素吸収の影響に比べて内部拡散のそれが無視できる、薄い金属ジルコニウム箔（25μm）を用いる。　金属内の水素濃度（＝H／Zr）の変化は、電気抵抗値変化（＝ΔΩ／Ω）の時間変化を測定し決定する。　実験は、解析が比較的容易な金属ジルコニウムのα相に対して行なう。

3．結果

Pick[1]らは、速度論的立場で、ニオブ箔についてガス－吸着－内部拡散の過程に対応する水素吸収速度式を導いた。ガス－吸着では、ラングミュアー型の速度式を採用している。本研究は、金属ジルコニウム箔にその速度式をあてはめ、低水素濃度における吸収量曲線が、実験のそれと一致するように、パラメーターを決めた。　しかし、このパラメーターを用いた高水素濃度での曲線が実験のそれと一致しないことが、明らかになった（図1）。ここで、水素吸収による表面での影響を考え、あらたに表面拡散の項を速度式に加えた。　この項は、金属表面上で、1つの吸着点に強く束縛された水素原子に弱く束縛された水素原子が存在し、それが空いている吸着点に移動することを考えたものである。

この表面拡散の項を含む速度式で作られる曲線は、実験曲線を再現出来た。表面拡散の吸収速度への影響が、Zr－H系では重要であることが判明した。

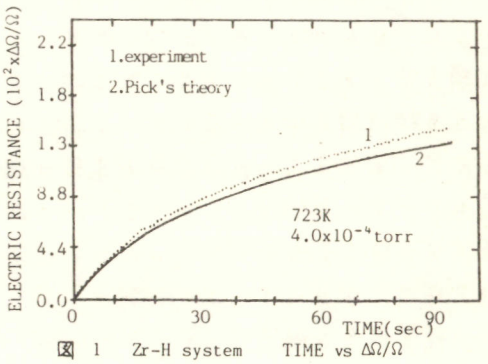


図 1　Zr-H system　TIME vs ΔΩ/Ω

（1）M．A．Pick：Phys．Rev B24，4287　（1981）

M. Kikuchi, S. Naito, M. Mabuchi, T. Hashino

B 125　ニッケル電極のひずみ面における吸着水分子の構造について

北海道大学触媒研究所　大森 唯義

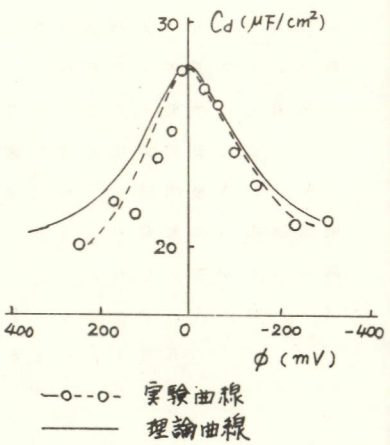
1. 目的　結晶ひずみを表面に有するニッケル電極で得た，電気二重層の微分容量対電位曲線には零電荷電位近傍に極大をもつ水分子吸着を示すハンプがみられる。今回は，このハンプの型をもとに，電極表面に吸着した吸着水分子種の構造について検討した。

2. 方法　galvanostatic transient 法で 0.1 N 硫酸ナトリウム溶液で測定した微分容量対電位曲線を，以下に示すダマスキン等[1]が導いた式を修正した理論式で計算した曲線とを対比し，吸着種の構造を調べた。

3. 結果　実験で得た二重層の微分容量対電位曲線のハンプの幅は 3.6 debye のダイポールモーメントをもつ水分子吸着種の存在を示している。しかしこの吸着種だけの考慮では理論式との一致は得られない。そこで，これと異なるダイポールモーメントをもつもう一種の水分子吸着種を考えた。二種の吸着種を考慮したため，ダマスキンの理論式は次の式に修正した。

$$C_D = D/4\pi d + \mu_1^2 N_1/d^2kT\,\mathrm{sech}^2(\mu_1\phi/dkT) + \mu_2^2 N_2/d^2kT\,\mathrm{sech}^2(\mu_2\phi/dkT) \quad \cdots ①$$

ここで，D は dielectric const.，d は溶液二重層の厚さ，N は電極の単位面積当りに吸着した水分子吸着種の数，μ はダイポールモーメント，φ は零電荷電位に参照した電極電位である。$D/4\pi d = 18\,\mu F/cm^2$，$d = 3.3\,Å$ とし，$\mu_1 = 3.6$ debye　$\mu_2 = 0.6$ debye とし，$N_1 = 2.2\times10^{13}$，$N_2 = 3.4\times10^{14}$ と選ぶと，下図に示すように①式で計算した理論曲線は実験曲線と良く一致する。（μ，N の下つきの数字は吸着種に 1，2 の番号を付けたものである）　N_1，N_2 の和から，1 個の水分子吸着種が占める面積が計算でき，$28\,Å^2$ となる。この結果は吸着種が 3 個の水分子からなるクラスターであると考えると説明できる。さらにこの結論から，3.6 debye のダイポールモーメントをもつ水分子クラスターは舟型であり，0.6 debye のダイポールモーメントをもつ水分子は椅子型であることが推測できる。従って，水分子吸着種の大多数は椅子型のクラスターであるが，少数の舟型のクラスターが二重層の微分容量対電位曲線のハンプの型を決定していると見做すことができる。これらの吸着水分子クラスターはエチルアルコール，ブチルアルコール，ヘキシルアルコール等のアルコール類や，臭素イオン，沃素イオンの特異吸着を阻害するが，アセトン，チオ尿素，酪酸等の表面活性物質が存在すると，これらの物質の吸着とおきかわることがみいだされた。



1) B. Damaskin, U. Palm and M. Salve, Elektrokhimiya, 12 232 (1976)

T. Ohmori

B 126

メソカーボンによるヨウ素の特異的除去

山梨大学工学部応用化学科

°後藤 修・初鹿敏明・鈴木 喬

1、炭素質メソフェズ小球体であるいわゆるメソカーボンの構造は未だ推定の域を出ないが、構成単位である多環芳香族系平面分子ミセルが極に対して垂直方向に比較的ルーズに配向している興味ある構造であると思われる。そのような分子により構成されているメソカーボン小球体の表面は他の化学種と反応しうるサイトのかたまりと見なし得る事、またそのルーズな配向特性より室温付近では分子運動が活発化しその結果として気相あるいは液相中からの吸着分子が小球体内に特異的に侵入して行く可能性がある事等このメソカーボン小球体の表面は個体表面化学の立場からきわめて興味あるものである。本報告ではイオン交換樹脂に代るかん水中からのヨウ素の吸着剤としての可能性、あるいは放射性廃棄物であるヨウ素－129の除去剤としての可能性をこのメソカーボンに求め種々基礎的に検討した。

2、実験に使用したメソカーボンはTYPE-C及びそれを500℃，700℃，1000℃，1000℃でさらに水素化などの熱処理をしたものである。I^-とI_2の比を種々変化させたKI～I_2水溶液100cm³中にこれらメソカーボンを0.1g入れ液温2℃，25℃，50℃の条件下で一定時間撹拌反応させた。液中からの吸着ヨウ素量の変化はチオ硫酸ソーダ滴定法により求めた。

3、表1にヨウ素100mg溶解させた0.1，0.04および0.1MのKI水溶液100cm³中から2，25，50℃で4時間後に0.1gの未処理メソカーボンに除去されるヨウ素の量（mg/g）を示した。表より温度の上昇と共に，またI^-/I_2の比が小さくなるにつれてヨウ素の吸着量が増加する事が判明した。温度の上昇と共に吸着量が増加しており通常の活性炭とは反対の温度特性を示しており興味深い。この結果はメソカーボンの構成分子の室温付近でのブラウン運動が活発で吸着質を粒子内にペネテレートしていく事に起因していると考えられる。表2に加熱処理の違いによる吸着の変化を示した。表より処理温度が高くなるにつれ吸着量が減少し、また1000℃，および1000℃でさらに水素化したものはほとんど同じ結果となった。これは加熱処理温度の上昇に伴う熱分解多環縮合の進行によるものと考えられる。これらの結果から明らかにようにメソカーボン小球体は特異的な吸着特性を示す興味深い吸着剤である事が判明した。

表1　（mg/g、mesocarbon）

KIの濃度(M)	0.01	0.04	0.1
I^-/I_2のモル比	2.5	10	25
温度(℃) 2	408	228	175
〃 25	457	291	251
〃 50	584	424	359

各溶液100cm 中のヨウ素量は100mg，メソカーボン量は0.1g，反応時間は4(hr)

表2　（mg/g）

KIの濃度	0.01	0.04	0.1
I^-/I_2のモル比	2.5	10	25
original mesocabon	599	460	374
500°C 熱処理	463	305	187
700°C 熱処理	95	64	60
1000°C 熱処理	23	15	15
1000°C 熱処理 および水素化	22	12	15

S. Gotoh , T. Hatsushika , T. Suzuki

B 127

合成水酸アパタイトの陽イオン交換特性（X）
各種合成水酸アパタイトと Pb^{2+} イオンとの反応

山梨大学 工学部応用化学科

○石垣恭市　三宅通博　鈴木喬

1．我々は従来から合成水酸アパタイト（$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$）の陽イオン交換特性を種々の角度から検討している。その結果、2価の陽イオンの内、特に水溶液中の Pb^{2+} が水酸アパタイト中の Ca^{2+} と常温で容易に陽イオン交換する事を見出した。[1] 今回はこの興味ある Pb^{2+} の陽イオン交換特性を、結晶性、表面積、組成比等の異なる数種のアパタイトを用い、それらの Pb^{2+} に対する除去能を比較検討することを目的とした。

2．使用したアパタイトはモンサント社製（以下Map）、セントラルガラス社製（以下 Cap-1, Cap-2, Cap-3）であり、表-1に各々の特徴を示す。25°Cの恒温槽中でpHスタットを用い一定pH値での鉛塩水溶液中の Pb^{2+} と各種アパタイトを交換反応させた。各イオンの定量分析はEDTAキレート滴定法、イオン電極法により行われた。また Pb^{2+} の取り込み前後のアパタイトの構造変化を粉末X線法により検討した。

表-1　各アパタイトの特徴

	Cap-1	Cap-2	Cap-3	Map
結晶性	良	良	—	—
Ca/P比	1.60	1.67	1.67	1.67
表面積	5	9	38	36

3．HClでpH3.0に調整した Pb^{2+} 水溶液（5.0×10^{-3}mol/100cm³）と0.5gの各種アパタイト（約 5.0×10^{-3}mol の Ca^{2+} を含む）とを反応させた場合の除去率等を表-2に示す。HCl系では、pH 3, 2時間で $Pb_8Ca_2(PO_4)_6Cl_2$ で示されるようにアパタイト中にほぼまでの Pb^{2+} が取り込まれることが判明しているが、[1] 表中の除去率が示すように、アパタイトの種類によりかなりの差を生じた。Cap-3, Mapの除去率は約90%に達したが、以下Cap-2, Cap-1の順に除去率が低下した。またpH 4, 2時間ではアパタイトの種類による差は認められなかった。HNO_3 でpH 3に調整し2時間反応させた系では、HCl系ほどの除去率は得られずアパタイトの種類による差異はあまり認められなかった。この系では、反応時間をかえることにより除去率をあげることはできるが、アパタイトは破壊され未知物質が生成された。このことはHCl系とは異なる。以上の結果より、鉛の除去剤としてのアパタイトを選ぶ場合、結晶性はそれほどよくなく、Ca/P比が1.67、表面積の大きいものが適しており、系の雰囲気としては、塩酸酸性系のように、交換可能なアニオンを含み、また H^+ イオンの効果も利用できる系が適していることが判明した。

表-2　HClでpH3に調整した鉛水溶液100cm³からバッジ法によりサンプル0.5g 25°C 2時間で除去される鉛の挙動

	Cap-1	Cap-2	Cap-3	Map
原液中の Pb^{2+} イオン濃度	1036mg/100cm³ (5.0×10^{-3}mol/100cm³)	1036mg/100cm³ (5.0×10^{-3}mol/100cm³)	1036mg/100cm³ (5.0×10^{-3}mol/100cm³)	1036mg/100cm³ (5.0×10^{-3}mol/100cm³)
アパタイトにより除去された Pb^{2+} イオン量	114.6 mg (0.55×10^{-3} mol)	703.4 mg (340×10^{-3} mol)	973.8 mg (4.70×10^{-3}mol)	924.1 mg (4.46×10^{-3}mol)
除去率（%）	11	68	94	89
液中に遊離した Ca^{2+} イオン量	21.2 mg (0.53×10^{-3}mol)	130.7 mg (326×10^{-3}mol)	185.4 mg (4.63×10^{-3}mol)	172.7 mg (4.31×10^{-3}mol)
$Pb^{2+}:Ca^{2+}$	1.04:1	1.04:1	1.02:1	1.03:1

1) T. Suzuki, K. Ishigaki & M. Miyake, J. chem. Soc Faraday trans. 1, 80 (1984) in press.

Kyoichi Ishigaki, Michihiro Miyake, Takashi Suzuki

B 128

合成水酸アパタイトの陽イオン交換特性(XI)
Sn^{2+} イオンによる非晶質化

山梨大学 工学部

°小林智雄，三宅通博，鈴木喬

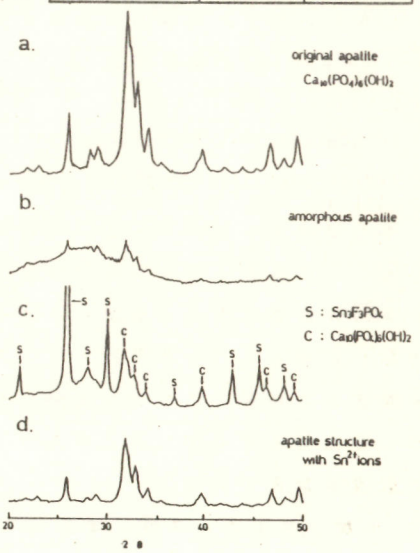
1．我々は従来から合成水酸アパタイト〔$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$〕の陽イオン交換特性を種々の角度から検討している。その結果、特にPb^{2+}が選択的にアパタイト中のCa^{2+}と交換反応することを見い出した。今回は、Pb^{2+}と同族イオンであり、ハンダメッキ等にPb^{2+}と共によく使用されるSn^{2+}のアパタイトに対する特異的挙動について検討した。

2．各種Sn^{2+}（$Sn(BF_4)_2$，$SnCl_2$，SnF_2）水溶液と合成水酸アパタイトとをバッジ法により25℃，2時間反応させた。この反応ではH^+の影響も考慮するために pH STATを使用した。各種イオンの定量分析は EDTAキレート滴定法，イオン電極法により行なわれた。また反応前後の水酸アパタイトの構造変化を粉末X線法により検討した。

3．pHを調整しなかったものについては構造変化が認められなかったが，図1に示すように pHを3.0に調整した$SnCl_2$水溶液（$2.5\times10^{-3}mol/200\,cm^3$）と 0.5g の水酸アパタイト（$5.0\times10^{-3}mol$ のCa^{2+}を含む）を反応させた結果、非晶質化がみられた（図1, b）。SnF_2水溶液では、アパタイトの一部が分解し$Sn_3F_3PO_4$を生成したが、多少非晶質アパタイトも含まれていた(図1, C)。$Sn(BF_4)_2$水溶液においては表1に示すように 除去率は低いが除去されたSn^{2+}と液中に出てきたCa^{2+}のモル比が1に近いことから陽イオン交換反応をしていることが判明した。また、$SnCl_2$水溶液においては除去率が高いがこれは加水分解によるコロイドがアパタイト表面に吸着されたためと思われる。 前回Pb^{2+}についてpH3.0で調整した液からは容易にきれいなPbアパタイトが生成される事を報告[1]したが、Sn^{2+}はPb^{2+}と同族イオンであり、イオン半径（Ca^{2+}: 0.99Å, Sn^{2+}: 0.93Å, Pb^{2+}: 1.20Å）はPb^{2+}よりCa^{2+}に近いにもかかわらずこのように非晶質化及び反応性が劣るという違いが現われた。この実験で生成した非晶質アパタイトをアルカリ(1N-NaOH)処理したところ、再びアパタイト構造(図1, d)をとった事からもSn^{2+}がCa^{2+}と陽イオン交換する際、H^+がアパタイト構造をルーズにし、このH^+及びアパタイト構造破壊性のあるSn^{2+}が相乗的に作用した結果、このような非晶質化が生じたものと考えられる。

表1.

スズ塩	$Sn(BF_4)_2$	$SnCl_2$
pH	3.0	3.0
Sn^{2+}の存在量 ($\times10^{-3}$mol/200cm³)	2.54	2.52
Sn^{2+}の除去量 ($\times10^{-3}$mol)	0.44	2.50
Sn^{2+}の除去量(%)	17.3	99.2
液中に出てきたCa^{2+}の量 ($\times10$ mol)	0.47	2.97
Sn^{2+} : Ca^{2+}	1 : 1.07	1 : 1.19
反応時間(hr)	2	2



1). 鈴木喬，石垣恭市，小林智雄，三宅通博 第51回電気化学協会講演要旨集 p320 (1984)

T. Kobayashi , M. Miyake , T. Suzuki

B 129

陽極溶解形態のコンピューターシミュレーション
－ピット形態モデルの検討－

東京理科大学理工学部　○井手本　康，　小浦延幸
職業訓練大学校化学系　　青柿良一

1．目的　Cl^-を含む水溶液中でAlを陽極溶解すると，種々のピット形態が得られる。そこで，これを予測するため，化学溶解理論ならびに局部陽極溶解理論に基づいてコンピューターシミュレーションを行ない，ピット形態変化について検討した。

2．方法　初めに，ゆらぎの理論を応用した理論式を用いて，コンピューターシミュレーションを行ない，初期のピット形態を予測した。次に，局部溶解のピット形態モデルを想定してピット深さを求めた。そして，実際の実験結果と対応させ，比較検討した。

3．結果　シミュレーションするための理論的考察として，まずピット発生段階（腐食反応を想定）について，ゆらぎの理論を用いて次の成長時間定数Pを求めた。

$$P=-\frac{\Omega^2\gamma Dm-Cm^*(z=Z^*)Pm-k^2}{z_mFGCm^*(z=Z^*)+RT}-\frac{\Omega^2\gamma D_{ad}C_{ad}{}^*k^4}{RT}$$

$$Dm-\equiv(z_mu_mD_--z_-u_-D_m)/(z_mu_m-z_-u_-),\ Pm-\equiv(k^2+P/Dm-)^{1/2},\ G\equiv(\partial E^*/\partial C_-{}^*)_{z=Z^*}$$

これを用い，初期の金属表面形態の時間変化を，前報[1]と同じく表面高さ変化$\zeta(x,y,t)$として求めた。このζを用いてシミュレーションした結果（断面図）が図1である。この場合，温度，時間によって特有な変化がみられた。このように，初期ピットは全面溶解を想定して考えたが，次に，実際の直流エッチングについては局部陽極溶解を考えた。すなわち，表面及びピット内の側面は不働態皮膜でおおわれていて底面のみが活性溶解するモデルを考え，底面で$Al \rightarrow Al^{3+}+3e$の溶解が起こっているとした。そして，これにGalveleの式[2]を応用して，次式を得た。

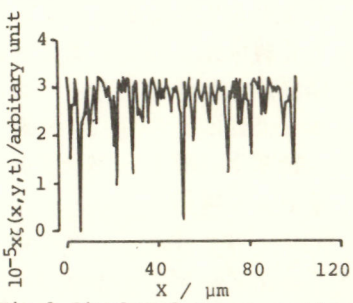


Fig.1 Simulated cross-sectional profile of Al electrode

$$z=C_0D_mF[(z_m+1)\exp(+\Psi)+(z_m-1)\exp(-\Psi)-2z_m]/J,\quad \Psi=F\Phi/RT$$

$$\phi=V-(RT/z_mF)\ln[(Cm^*(z=\infty)-2|J|\sqrt{t}/z_mF\sqrt{\pi Dm})/Cm^*(z=\infty)]+(RT/z_-F)\ln[(aJr/C_0z_mFD_m(1+|z_m/z_-|)]$$

ここで求まる深さzとピット内電位差φとの関係を図2に示した。この場合，ピット径rは固定し，各ピットについて深さ方向のみ成長を考え，場所によるピット深さの差はφ（rにも依存）によるものと考えた。ここで求まった深さと実験結果とを対応させたところかなりよい一致をみた。そこでさらに，同時に多数発生するピット全体をシミュレートすべく，この理論の改良を加えている。

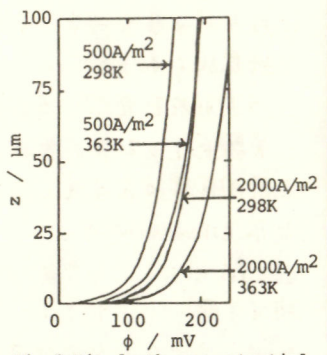


Fig.2 Pit depth vs. potential difference in the pit

1）小浦，井手本，青柿，電気化学協会第５１回大会講演要旨集，P.１（１９８４）
2）J.R.Galvele, J.Electrochem.Soc.,123,464(1976)

Y.Idemoto, N.Koura, R.Aogaki

B 130

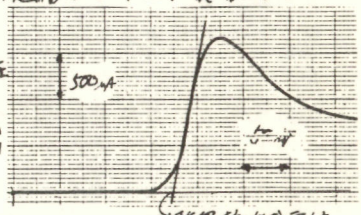
不安定核生成理論の研究－臨界核生成電位の測定と理論的検討

°牧野 徹**, 青柿 良一*, 仁木 栄次*

**エイ・エッチ・エス・ジャパン(株), *職業訓練大学校 化学系

〈目的〉 我々は不均一界面における核生成に伴う結晶成長を核生成ゆらぎ成分の成長による立場から，核生成条件と成長機構について理論的検討を行ってきた。電極界面はこのような立場に立つとミクロなレベルで析出イオンの溶解／析出を繰り返しており，この意味では電極界面は溶液中で常にゆらいでいると考えられる。つまり溶解速度よりも析出速度の小さい条件のときには電極界面は安定であり，核生成は進行しない。逆に析出速度の方が大きいときには電極界面は不安定化し核生成が進行する。このように核生成が発生するためにはある臨界条件が存在し，これを不安定性理論によって解析したところ溶液バルクを基準として外部ヘルムホルツ面の電位が負かつ，ヘルムホルツ層と拡散二重層中の電荷のもつ電気量をQ_1, Q_2としたときっ係数$dQ_1/dQ_2 > +$が核生成条件として求まった。そこで本報告では白金電極への銀の析出を例にとって上述の核生成条件が満たされたとき定義される臨界核生成電位を測定したので，測定結果を中心に報告する。

〈実験方法〉 支持塩に1M $NaNO_3$を用いて実験を行った。
臨界核生成電位は図1にあるように，掃引速度5mV/sで加電圧を自然電位から掃引し電流の急な立上り点よりもとめた。



臨界核生成電位

図1. 臨界核生成電位の求め方
50mM $HgNO_3$ + 1M $NaNO_3$

〈結果〉 図1のようにしてもとめた臨界核生成電位は核生成条件から理論的に(1)式のような形をとる。

$$E_{nuc} = \frac{RT}{2F}\left(\frac{dQ_1}{dQ_2}\right)_{C^*_{Ag^+(m)}} \ln C^*_{Ag^+(m)} + Const.,\quad \left(\frac{dQ_1}{dQ_2}\right) = -\left(\frac{dQ_1}{dQ_m}\right)/\left\{1+\left(\frac{dQ_1}{dQ_m}\right)\right\} \quad (1)$$

ここでdQ_1/dQ_mは析出イオン濃度を変化させたとき得られる臨界核生成電位の傾きである。図2より$dQ_1/dQ_m = 1.353$となった。これより核生成条件dQ_1/dQ_2をもとめると-0.575となり＋より大きく，核生成のための臨界条件を満していることが分った。次に核生成の結果得られる電流－時間曲線を理論的に計算した。図3は計算機シュミレーションによってもとめた電流－時間曲線で，実験によって得られる電流－時間曲線と良く似た傾向を示した。

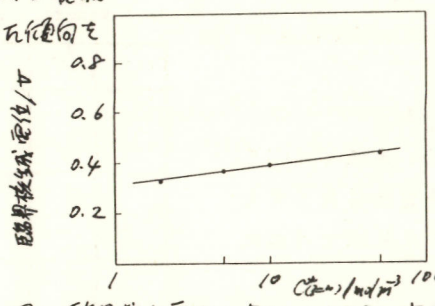


図2. 臨界核生成電位と銀イオン濃度の関係

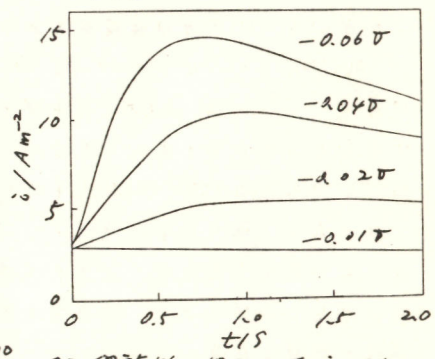


図3. 理論的に得られた電流－時間曲線

Tohru Makino, Ryoichi Aogaki, Eiji Niki

B131

金電析の速度論的解析

(関東学院大工)○高橋正樹　山下嗣人　(山王鍍金) 岩城泰彦　荒巻芳幸

1 目的

クエン酸浴による酸性金めっきの電着金は物性が特に優れているため、エレクトロニクスの分野で広く用いられている。金電析物の構造、物性に関しては調査されているが、一方、反応機構に関する知見に乏しい。したがってこれを解明し、界面の状態を理解できれば析出物に関する情報が得られる。そこで本研究では、酸性金めっき浴からの金電析反応を種々の電気化学測定法から調査した。

2 方法

溶液は $KAu(CN)_2$ (Auとして4～10g/l) を使用し、$C_6H_5O_7^{3-}$ 120g/l (K、NH_4、Na塩)、Co 0.2g/l、PH 3～5、液温30～50℃の条件で、電位走査、界面インピーダンス、カレントインタラプター、回転電極法によって解析した。

3 結果

図1にAu 4g/l溶液において、電荷移動過程が律速となった時のインピーダンス軌跡を示した。K、NH_4、Na浴ともに1～2種類の吸着種を含む電荷移動過程が律速となる。しかし低周波側の2種類目の吸着種は再現性に乏しい。また金電析の電荷移動抵抗Rcは、Na＞NH_4＞Kの順に小さく、すなわち電析反応速度はK浴で最も大であった。

カレントインタラプター法によって求めた金電析のTafel式は電流密度約10 mA/cm^2 以上で成立した。この領域において解析した各種パラメータを表1に示した。これよりTafel b係数約150 mV、通過係数α約0.4、化学量論係数ν約1となった。また、回転電極法により拡散過程の影響を除去した速度論的電流値を求めた。Tafel b係数約170 mV、α約0.4、ν約1、電気化学的反応次数約1となった。したがって、(1)式が律速段階であると推定された。

$$Au(CN)_2^- + e \longrightarrow Au + 2CN^- \quad (1)$$

吸着種については、$Au(CN)_2^-$ の中間生成物$(AuCN)_{ads}$が関与しているものと考えられる。

$$Au(CN)_2^- \rightarrow (AuCN)_{ads} + CN^- \quad (AuCN)_{ads} + e \rightarrow Au + CN^- \quad (2)$$ [1]

以上より、低電流密度領域からTafel領域では(1)式が、また電位走査法から求めた限界電流密度と電位掃引速度との関係より、限界電流密度領域では拡散過程が律速となる。

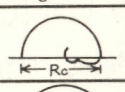
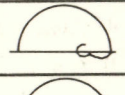
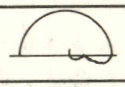
Cation	η(mv)	diagrams	Rc(Ω·cm²)
K	425		98.5
NH_4	425		161
Na	450		142

Fig.1 Impedance diagrams. Temp.40℃

Table 1 Kinetics parameters.Temp.40℃

Cation	Au (g/l)	b (mv/decade)	α	ν
K	4	150	0.46	1.11
	7	153		1.13
	10	150		1.11
NH_4	4	148	0.45	1.07
	7	145		1.05
	10	150		1.09
Na	4	145	0.41	0.96
	7	150		0.99
	10	150		0.99

1) E.T.Eisenmann; J. Electrochem, Soc., 125, 717 (1978)

M. Takahashi　T. Yamashita　Y. Iwaki　Y. Aramaki

分子機能電極

B201～B230

B 会 場

B 201　　電解重合薄膜(Ⅲ)

アミノピレン電解重合薄膜の電気化学的活性と構造

東京農工大学工学部
°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，カーボン電極表面上に電解重合膜を生成する。この電解重合膜は水溶液中で電気化学的に活性であり，本報ではこの生成膜の電気化学的挙動と構造について報告する。

実験　10mMのアミノピレンと10mMのピリジンと0.2MのTBABF$_4$を含むアセトニトリル溶液中で　+0.8V（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）を生成した。PAP膜の電気化学的特性はサイクリックボルタンメトリー（CV），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）によって調べられた。

結果　1－アミノピレンの電解重合反応のサイクリックボルタモグラムを図2に示した。電解液にピリジンを加えて電解すると，より均一でより厚い付着性のよい膜が得られ，走引速度が2V/s以上の電解サイクリックボルタモグラムに於いて変化がみられた。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。E_p^cは酸性領域においてpHに比例しpHの増加に従って負電位へ移行し，E_p^c－pHプロットの傾きはほぼ60mV/pHであった。弱酸性領域ではE_p^cはpHに依存せず一定であり，アルカリ性領域ではE_p^c－pHプロットの傾きはおよそ30mV/pHであった。CA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。そしてこのみかけの拡散係数をCA及びCCによって評価した。pH＝1.0の水溶液中でみかけの拡散係数（D_{app}）は酸化反応に対し$D_{app} = 1.2\times10^{-9}$ cm^2/s，還元反応に対し$D_{app} = 4.0\times10^{-10}$ cm^2/sであった。PAPのIRスペクトルは，ピレン[1]の1,6－，1,8－置換体のものと類似しているためPAPは1,6と1,8の位置で結合し，重合体を形成していると推測される。

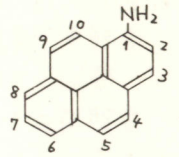


Fig. 1

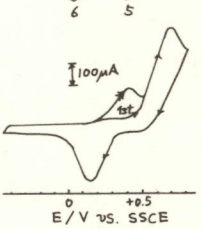


Fig. 2

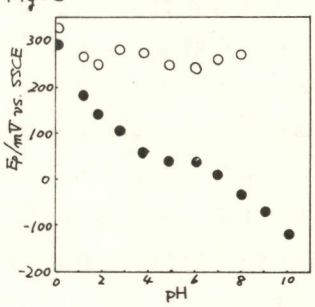


Fig. 3

Fig.1 1-Aminopyrene. Fig.2 Cyclic voltammogram of acetonitrile solution in containing 10mM 1-aminopyrene,10mM pyridine,0.2M TBABF$_4$. Fig.3 Plots of E_p vs. pH of PAP film at RPG electrode.(●):anodic peak potential,(○):cathodic peak potential.

文献　1) Poul Erik Hansen and Arne Berg, Acta. Chem. Scand., Ser B 1981, B35(2), 131－7.

K. Hirabayashi, T. Ohsaka, N. Oyama

B 202　電解重合有機薄膜(Ⅳ)　ポリ(アニリン誘導体)電解重合膜中に固定されたアニオン性レドックス化学種の電極反応

東京農工大学　工学部

°清水隆士・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に従い，また膜中での均一電子移動反応はFickの拡散則で取扱える，という事を我々は実証してきた。[1)~4)]　本研究では(N,N－ジメチルアニリン)(DMA)電解重合膜被覆電極に，アニオン性レドックス化学種($Fe(CN)_6^{3-}$)を静電的結合により集積・固定し，パーマルパルスボルタモメトリーにより，$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$の電極反応における膜中及び電極/膜界面での電荷移動反応の速度論的パラメータ(見かけの拡散係数：D_{app}，標準速度定数：k°，移動係数：α)を決定する。

(方法)　酸性電解液(0.1M DMA，0.5M Na_2SO_4 PH=1)及び，塩基性電解液(0.1M DMA 0.5M Na_2SO_4 PH=12)中で，1.0V(vs.SSCE)定電位電解し，ポリ(DMA)被覆電極を作製した。電気化学的測定はパーマルパルスボルタモメトリーを用いた。

(結果)　酸性電解液から生成したDMA電解重合膜は，電気化学的に不活性であり，広いPH範囲(PH=1～11)にわたって，$Mo(CN)_8^{4-}$ や $Fe(CN)_6^{3-}$ などのアニオン性多価電荷金属錯イオンを膜中に集積・固定できる(Fig.1)。その濃縮の程度は，浸せき溶液のPHで若干変化し，膜からの離脱速度はPHが高い方が速い。生成した膜の厚さは，電解時のクーロン数に比例した($4.8\mu m/10 c cm^{-2}$)。塩基性電解液から生成したDMA電解重合膜では，金属錯イオンの濃縮効果は観測されなかった。

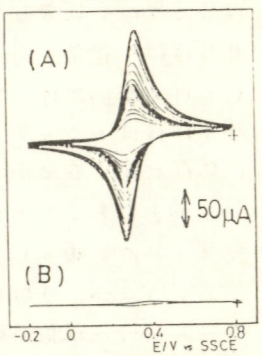


Fig.1 Incorporation of $Fe(CN)_6^{3-}$ into poly(DMA) film on electrode. (A) poly(DMA) film coated BPG electrode.(B) bare BPG electrode. Solution composition: 0.13mM $Fe(CN)_6^{3-}$, 1.2M CF_3COONa (pH=1.0). Scan rate: 50 mVs^{-1}.

膜中に固定された$Fe(CN)_6^{3-}$イオンの還元反応に対するパーマルパルスボルタモグラムは，通常の溶存化学種に対して得られるものと同様であった(Fig.2)。限界電流値 i_l vs $t^{-1/2}$ (t：サンプリングタイム)のプロットは原点を通る直線を与え，膜中での見かけの電子移動過程はCottrell式に従う拡散過程とみなすことができ，D_{app} は $9.6 \times 10^{-9} cm^2 s^{-1}$ と求められた。またパーマルパルスボルタモグラムの電流－電位曲線の波形解析[1)2)]から，k° および α はそれぞれ $(3.1 \pm 0.5) \times 10^{-4} cm s^{-1}$，$(0.32 \pm 0.02)$ と求められた。これらの値は，プロトン付加したポリ(ビニルピリジン)膜中に固定された $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 系に対して得られた値($k^\circ = 1.5 \times 10^{-4} cm s^{-1}$，$\alpha = (0.3 \sim 0.45) \pm 0.03$，$D_{app} = 6.6 \times 10^{-9} cm^2 s^{-1}$)[2)]とほぼ同じである。

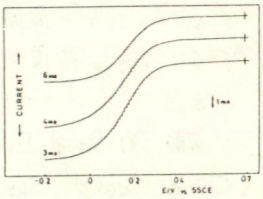


Fig.2 Normal pulse voltammograms for the reduction of $Fe(CN)_6^{3-}$ incorporated in poly(DMA) film on BPG electrode in 0.2M CF_3COONa (pH=1.0) solution. $C_{Fe(CN)_6^{3-}} = 5.0 \times 10^{-4}$ molcm^{-3}.

(文献)

1) K.Sato et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2004, (1983); 2) N. Oyama et. al., J.A.C.S., 105, 6003, (1983); 3) T. Ohsaka et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1844, (1984); 4) N. Oyama et. al., J. Phys. Chem., in press (1984).

T. Shimizu , T. Ohsaka , N. Oyama

B 203

導電性高分子被覆電極の機能化

(京大工)°彌田智一・大谷彰・清水剛夫

1. われわれは、ポリピロール(PPy)、ポリチオフェン(PTh)等の導電性高分子が電気化学的アノード・ドーピング特性を有することに着目し、負電荷を有する機能性分子・イオンを捕捉した各種導電性機能性薄膜(電極)を調製して、その機能について検討した。

2,3. Table 1 に PPy, PTh マトリックスに捕捉される負電荷を有する機能性分子・イオン(ドーパント)を例示した。これらを捕捉した PPy, PTh 膜は、これらの共存下にピロール, チオフェンを電解酸化重合することによって得られる。いずれのドーパントの場合も、部分酸化された導電性高分子マトリックスの正電荷とドーパントの負電荷による静電的相互作用によって捕捉が進行し、両者は当量関係にあった。得られた導電性機能性薄膜は、1~100 S/cm の導電性を有しており、以下に述べる種々の機能発現が示された。

a. $Fe(BPS)_3$ を捕捉した PPy　　$Fe(BPS)_3$-PPy-ITO電極を作用極に CH_3CN 中、電極電位を変化させた場合、<1.1 V vs SCE で赤紫色、>1.1 V vs SCE で青灰色に色調変化し、可逆的かつ安定な(>700 回)エレクトロクロミズム機能が観測された。色調変化を起こす電極電位は、$Fe(BPS)_3$-PPy-ITO電極の CV 測定より得られた半波電位 1.09 V に一致し、捕捉された $Fe(BPS)_3$ の $Fe^{II} \rightleftarrows Fe^{III}$ レドックス反応に帰属された。エレクトロクロミズム効率は 1.56×10^{-2} cm^2·C^{-1}、応答性は約100 msec であった。さらに、膜内電荷移動過程が拡散律速様(CV 測定において、$i \propto v^{1/2}$, v:電極電位走査速度)であること、応答性が膜厚に依存しないこと(10^3~10^4 Å)が特徴的であった。

b. $ZnTPPS_4$ を捕捉した PPy　　$Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 水溶液中、$ZnTPPS_4$-PPy-Pt 電極を可視光照射した場合、みかけの電流量子効率 0.1 % の光アノード電流が観測された。光電流の作用スペクトルは、捕捉された $ZnTPPS_4$ の吸収スペクトルにほぼ一致し、光電変換機能を有することを明らかにした。

c. アニオン性高分子電解質を捕捉した PPy　　PVSK あるいは PSSNa を捕捉した PPy 複合膜は、電極上で平滑に成長し、機械的強度に優れた特性を有していた。

以上、これらは導電性高分子を機能化する方法を提供するものである。

Table 1　A list of negatively-charged functional molecules to be incorporated by conducting polymer matrices.

electrolyte	ClO_4^-, BF_4^-, halide ions
organic molecule	AQβS, rose bengal, $C_4H_9SO_3Na$
metal complex	$ZnTPPS_4$, $CoTPPS_4$*, FePTS**, $Lu(PTS)_2$, $Fe(BPS)_3$, $Ru(BPS)_n(BP)_{3-n}$
inorganic metal ion	$PtCl_4^{2-}$, $AuCl_4^-$, $PdCl_4^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$***, RuO_4^-***, MnO_4^-
polyelectrolyte	PVSK, PSSNa

AQβS = anthraquinone-2-sulfonate, $TPPS_4$ = tetra(sulfophenyl)porphyrin, PTS = tetrasulfophthalocyanine, BPS = bathophenanthroline disulfonate, BP = bathophenanthroline, PVSK = potassium polyvinylsulfate, PSSNa = sodium polystyrenesulfonate.
* by A. J. Bard et al., ** by H. Tamura et al., *** by R. Noufi et al..
Functionalities are electrochromism, anodic photocurrent, ecl, highy-dispersed noble metal electrode (or membrane), electrolytic reduction of O_2, water oxidation, highly-tensile strength conducting polymer membrane, and so on.

T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, 投稿中 J. Electrochem. Soc. & Polymer. J.

Tomokazu Iyoda, Akira Ohtani, and Takeo Shimidzu

B 204

ポリアニリン膜電極の酸化的崩壊

阪大 工　小林哲彦　°米山宏　田村英雄

目的　演者らはこれまでに、電極上に析出したポリアニリン膜のエレクトロクロミズムについて、安定に繰り返し着脱色できる事を報告して来た。[1,2] しかしポリアニリン膜は、高電位に分極すると酸化反応により劣化し、エレクトロクロミズム特性が消失する。そこで本研究では、高電位領域におけるポリアニリン膜自身の酸化反応について検討した。[3]

方法　ポリアニリン膜は、1Mアニリンを含む2M HCl溶液から100$\mu A \cdot cm^{-2}$の定電流酸化により　白金電極上へ重合析出($90mC \cdot cm^{-2}$)させて用いた。電気化学測定は、N_2を通じた1M HCl中で行った。ポリアニリン膜の紫外吸収スペクトルは、白金を蒸着した石英板を光透過電極とし、膜を同様に析出させて　測定した。

結果　ポリアニリン膜は−0.2V~0.6V vs. SCEでの繰り返し電位走査に対しては　安定に色変化を繰り返し、ボルタモグラム波形も変化しない(Fig. 1. a)。しかし0.7V以上に分極した場合、酸化反応により膜の特性は著しく変化する。Fig. 1. bに0.9Vで5分間分極した後のボルタモグラムを示した。安定な状態の膜で見られた0.15V付近のRedox電流は消失し、新たに0.5V付近にRedox電流が現われている。また膜の色は黒ずんだ半透明となり、色変化がなくなる。紫外吸収スペクトルから、0.9Vに分極し劣化させた膜(Fig. 2. c)には、安定な状態の膜(Fig. 2. a, b)では見られない新たな250nm付近の吸収が認められ、またこの吸収は、0.9Vに分極する時間とともに増加する。Fig. 2. dにp-ベンゾキノンの吸収スペクトルを示した。劣化した膜に現われた吸収と類似している事が分る。そこでp-ベンゾキノンを含む電解液中で、安定な状態の膜のボルタモグラムを測定したところ、膜上でのp-ベンゾキノン／ヒドロキノンのRedox反応が0.5V付近に現われ、劣化した膜のボルタモグラムに見られたRedox電流の電位と一致した。以上の結果より、ポリアニリン膜は高電位に分極する事で　酸化反応およびそれに続く加水分解によりp-ベンゾキノンを生成し劣化するものと考えられた。

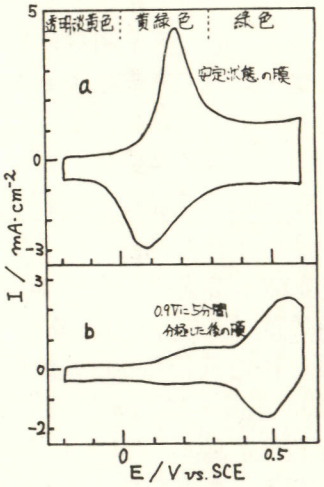


Fig. 1　ポリアニリン膜電極のボルタモグラム.
1M HCl中　$\frac{dE}{dt}$ = 50mV·s⁻¹

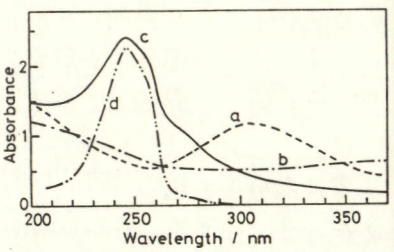


Fig. 2　ポリアニリン膜の紫外吸収スペクトル.
a: −0.2V 1M HCl中
b: 0.6V 1M HCl中　} 安定状態の膜
c: 0.9Vに5分間分極した膜. 1M HCl中.
d: 0.1mM p-ベンゾキノンを含む1M HCl溶液の吸収.

1) J. Electroanal. Chem., 161, 419 (1984). 2) ibid., in press.
3) ibid., in press.

T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura

B205　ポリアニリン被覆電極へのアニオンドーピング・脱ドーピング過程のインピーダンス法による検討

早稲田大学理工学部

谷ッ田　雄司、○酒井　浩志、平林　崇之、逢坂　哲彌

1．目的　高密度電池の電極材料として、ポリアニリンに注目し、ポリアニリン被覆電極へのアニオンドーピングおよび脱ドーピング過程を電気化学的測定法、特にインピーダンス法を用いて検討することを目的とした。

2．方法　ポリアニリン膜は、酸性溶液（ＰＨ＝１．０）中で白金電極上に１．０Ｖ（vs. Ag/AgCl）で定電位電解して合成した。電解液は、１Ｍ $LiClO_4$／プロピレンカーボネイト（ＰＣ）、１Ｍ $LiBF_4$／ＰＣを使用し、試料極にはポリアニリン電極を、対極には白金wire、参照極にはLi/Li^+を用いて測定を行なった。電気化学的測定は、電位規制法による電流～電位曲線の測定、ＦＦＴインピーダンス法[1]によるインピーダンス測定を行なった。

3．結果　上記溶液中でのポリアニリン被覆電極の電流～電位曲線をFig.1 に示した。アノード電流のピーク電位は、$LiClO_4$ が３．３４Ｖ、$LiBF_4$ が３．５６Ｖなり、これより ClO_4^- イオンのドーピングの方が容易であると思われる。Fig.2 は、重合通電量９００mC／cm^2 のポリアニリン被覆電極への ClO_4^- イオンのドーピング開始電位までのインピーダンス測定の結果である。インピーダンス軌跡は、ややつぶれた半円を示し、等価回路はFig.2 中に示したものが適当であると考えられる。電位上昇とともに半円の直径は減少しているが、このみかけ上の反応抵抗Ｒｒの変化は、ドーピング時の反応速度とポリアニリン膜の電導性の変化を敏感に示すと考えられる。ドーピング時におけるインピーダンス軌跡は、すでに報告したポリアセチレン電極[2]とは異なり一点に集中し、Ｒｒ値は、ドーピング時の反応抵抗のみになり、ポリアニリン膜は、ドーピング初期においてただちに電導性膜になったと考えられる。このように、ClO_4^- イオンのドーピング過程を、ＦＦＴインピーダンス法で解析していくことが可能である。

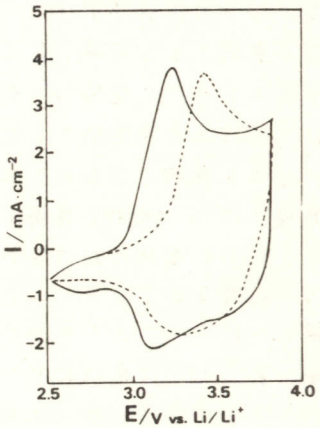


Fig.1 Current-potential curves of polyaniline coated electrode at doping-undoping process in various solutions at 10 mV/s.
——: 1M $LiClO_4$/PC
·····: 1M $LiBF_4$/PC

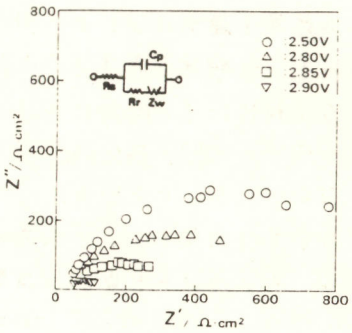


Fig.2 Impedance representations of polyaniline coated electrode (prepared using 900 mC·cm^{-2} of charge) at anion doping process, in 1M $LiClO_4$/PC.

1) T.Osaka and K.Naoi, Bull.Chem.Soc.Japan, 55, 36 (1982)

2) T.Osaka and T.Kitai, Bull.Chem.Soc.Japan, 57, 759 (1984)

Y.Yatsuda, H.Sakai, T.Hirabayashi and T.Osaka

B206

ポリアニリン電極の有機レドックス種に対する応答

(広島大学工学部) ○矢野 潤，木谷 晧，佐々木和夫

ポリアニリン(PA)電極におけるいくつかの溶存無機レドックス種に対する応答には，選択性があり，PA自身のレドックスがみられない不活性な電位領域では，PAが，応答しないということが示されている。[1] 先に演者らは，PA電極自身が活性な電位領域で，ヒドロキノンなどのいくつかの有機レドックス種に対し，無機レドックス種と同様に応答を示すことを報告したが，[2] 今回PA自身レドックスを呈さない不活性な電位領域においてもいくつかの有機レドックス種の応答が観測されたので報告する。また，PAと同様にそれ自身レドックスを示すポリ(o-フェニレンジアミン)(PPD)を被覆したPPD電極について溶存する無機および有機レドックス種に対する応答も調べたので併せて報告する。

PAおよびPPD電極は，先に述べた方法[3]でそれぞれ作製した。ボルタモグラム等の測定は，SCEを参照電極として用い，白金線($S \simeq ca.0.3\ cm^2$)を対極とし，それにそれぞれのフィルムを修飾したものを動作極として行った。溶媒には0.1M硫酸を使用した。

Fig.1にPA電極におけるP-ジメトキシベンゼンの応答を示す。PAの不活性領域において，明らかにP-ジメトキシベンゼンの酸化波が観測され，ピーク電位はやや正側にシフトした。P-メトキシフェノールなどについても，同様に不活性領域での応答がみられた。これらの結果からPAは不活性領域において，無機レドックス種に対しては応答しないが，有機レドックス種に対しては応答することがわかった。

この結果を確かめるため，PAに比較してより広い不活性領域を有するPPD電極の溶存レドックス種に対する応答について調べた。その結果，Fe^{2+}，Tl^{+}，$Fe(CN)_6^{4-}$などについては応答しなかったが，ヒドロキノン，カテコールなどに対しては応答した。また応答したものについては，そのカソード電流が抑制された。

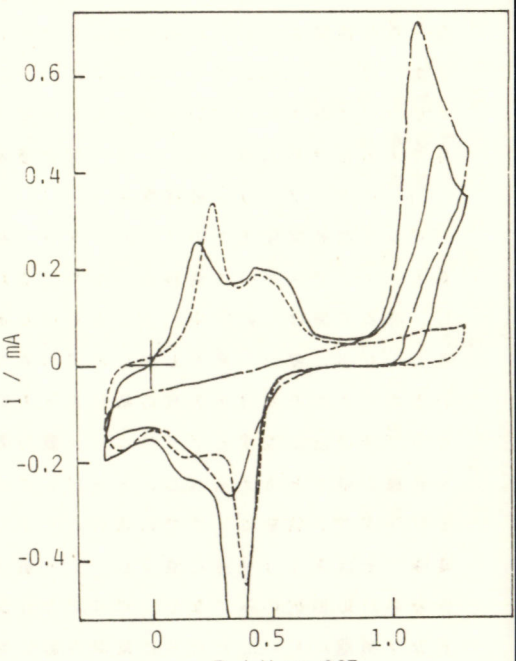


Fig.1 Cyclic voltammogram of p-dimethoxy benzene in 0.1M H_2SO_4
(——— ———):bare Pt
(——————):Pt/PA
(----------):Pt/PA background

1) N. Oyama, Y. Ohnuki, K. Chiba, T. Ohsaka, Chem. Lett., 1983, 1759

2) 木谷 晧，矢野潤，佐々木和夫，電気化学協会第51回大会講演要旨集 B114 (1984)

3) A.Kitani, Jun Yano and K. Sasaki, Rev. of Polarog, 29, 59 (1983)

J. Yano, A. Kitani, K. Sasaki

B207　電解重合有機薄膜 (II)　アニリン誘導体電解重合薄膜被覆電極の electrochemical diode 特性

東京農工大・工　°千葉 和幸、大坂 武男、小山 昇
東工大 総合理工　大貫 由紀夫、松田 博明

目的）我々はアニリン及びその誘導体の電気化学的に活性な重合膜が電子物動媒体として機能することを明らかにした[1]。酸性水溶液から炭素電極上に得られたポリ(o-フェニレンジアミン)(PPD)膜の酸化還元電位は、アニリンなどの重合膜と比べ著るしく負電位にあるため、溶存化学種の酸化還元反応に対するPPD膜の電子物動媒体作用とポリ(アニリン)膜のそれとの間に顕著な相違が認められると期待される。本報告では、PPD膜とポリ(N-メチルアニリン)(PMA)膜について対流ボルタンメトリー法によりその特性評価を行った。

実験）PPD被覆炭素電極は、o-フェニレンジアミンを含む酸性水溶液中で -0.8～1.2 V間(対飽和カロメル電極)の電位走査法によって，PMA被覆炭素電極はN-メチルアニリンを含む酸性水溶液から1.2 Vの定電位電解法によって作製された。溶存化学種として $Fe(CN)_6^{4-}$ など5種類のイオンを用いた。

結果）酸性水溶液から電解酸化重合反応によって電極上に得られたPPD膜は電気化学的に活性であった。図1-Aに支持塩のみを含む酸性水溶液中でのPPD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）をPMA膜のレドックス反応によるCVと比較して示した。PPD膜の酸化還元電位（$E^{0'}_{film}$）は -0.6～0.0 Vにあり、PMA膜の $E^{0'}_{film}$ より約500 mV負電位にあった。未被覆電極とPPD及びPMA被覆電極を用いて $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$ の酸化反応と $Fe(CN)_6^{3-}$ の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図1-Bにまとめて示した。$Fe(CN)_6^{4-}$ の酸化反応及び $Fe(CN)_6^{3-}$ の還元反応に対して，PPD被覆電極を用いた場合とPMA被覆電極を用いた場合に得られた対流ボルタモグラムの間に顕著な相違が認められた。$Fe(CN)_6^{4-}$ の酸化反応及び $Fe(CN)_6^{3-}$ の還元反応に対してPMA被覆電極上で得られた限界電流値の電極回転数依存性や対流ボルタモグラムから得られた半波電位値($E_{1/2}$)は未被覆電極の場合とほとんど一致した。これに対し、PPD被覆電極を用いた場合 $Fe(CN)_6^{4-}$ の酸化反応に対し、$Fe(CN)_6^{4-}$ の部分的膜透過によると思われる波高の小さな酸化波が得られた。PPD被覆電極を用いて得られた $Fe(CN)_6^{3-}$ の還元反応に対する対流ボルタモグラムは2段波となり、第2段波の限界電流値の電極回転数依存性は未被覆電極の場合とほぼ一致した。第1段波は $Fe(CN)_6^{3-}$ の部分的膜透過によるものであり、第2段波はPPD膜の電子物動媒体作用によるものであると考えられる。$Ru(CN)_6^{4-}$ の酸化反応に対してはこれらの膜被覆電極を用いた場合、$Ru(CN)_6^{4-}$ の部分的膜透過によると考えられる波高の小さな酸化波が観測された。以上の結果から、これらのアニリン誘導体膜被覆電極も溶存化学種の酸化還元反応に対して電位に依存した選択性を有することが明らかになった。

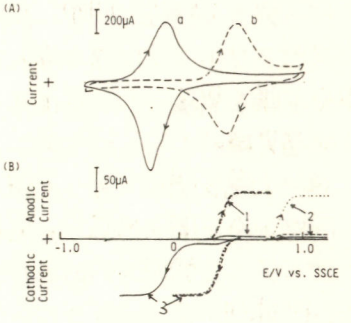


Fig. 1. (A) Cyclic voltammograms showing the electroactivity of poly(o-phenylenediamine) film (a) and poly(N-methylaniline) film (b) on the BPG electrodes in 0.2M $NaClO_4$-$HClO_4$ (pH=1.0) solution. Scan rate: 200 mV·s^{-1}. (B) Steady-state current-potential curves for the oxidation or the reduction of various redox species at rotating disk electrodes. At a poly(o-phenylenediamine)-coated BPG electrode;(——), at a poly(N-methylaniline)-coated BPG electrode;(– – –), at a bare BPG electrode;(——). Oxidation of (1) $[Fe(CN)_6]^{4-}$, (2) $[Ru(CN)_6]^{4-}$; Reduction of (3) $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Concentration of the redox species: 2 mM. Supporting electrolyte: 0.2 M $NaClO_4$-$HClO_4$ (pH=1.0). Rotation rate: 400 rpm. Scan rate: 1-2 mV·s^{-1}.

1) N. Oyama et al. Chem. Lett., 1759 (1983).

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

B 208

半導体表面の有機分子膜形成およびその電気特性

筑波大学物質工学系　相澤益男・°古木真・碇山義人

1．電子機能を有する有機超薄膜の合成および機能評価が重要視され，種々のアプローチが活発に行なわれるようになった。Langmuir-Blodgett（L.B.）法は分子膜の秀れた作成法であるが，液相に接した状態のL.B.膜の安定性についてはまだ十分に検討されていない。本報では，半導体表面のステアリン酸分子膜の多層化をモデルケースとして，多層分子膜の作成法および特性を明らかにすることとした。まず半導体表面との密着性を考慮し，第1層の分子膜形成は共有結合法によって行なった。次いで第2層以上の分子膜はL.B.法によって累積した。なお累積分子膜については，L.B.膜形成時におけるCd^{2+}などの金属イオンの効果を検討した。

2．SnO_2蒸着ガラスを基板として用いた。常法によりSnO_2表面を清浄化し，ステアリルトリクロロシランのトルエン溶液中で，ステアリルシリル基を表面に結合した。L.B.膜の調製には，協和科学製HBM-AP型の界面膜製造装置を使用した。交流インピーダンス測定により，SnO_2表面の分子膜の特性を解析した。これらの分子膜を10mM KCl水溶液に浸漬し，ヒューレットパッカード社製HP-4800A型ベクトルインピーダンスメーターにより5～500kHzの範囲でインピーダンスを測定した。

3．ステアリルシリル基を共有結合したSnO_2のインピーダンス特性をCole-Coleプロットで Fig.1 に示す。反応時におけるステアリルトリクロロシラン濃度がステアリルシリル基の導入に著しい影響を及ぼすことが，インピーダンス特性に明瞭に反映されている。

ステアリルシリル基を導入したSnO_2にステアリン酸単分子膜を累積した。表面圧20dyne·cm^{-1}，25°Cで10層累積時のインピーダンス特性をFig.2に示す。次に単分子膜展開液に種々の濃度の$CdCl_2$を添加し，上記と同様の分子膜を形成し，累積した。10層累積時のインピーダンス特性をFig.2に示す。分子膜形成時におけるCd^{2+}添加によってインピーダンスは著しく増大するとともに，膜が安定化した。さらに，これらの効果について，インピーダンス特性を中心に解析した。

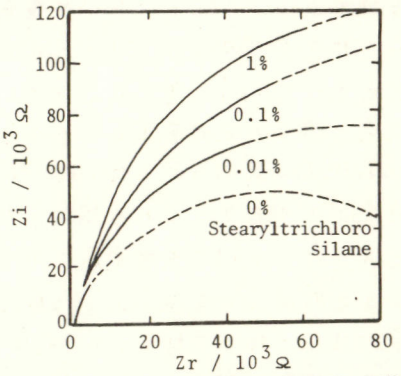


Fig.1 ステアリルシリル基結合SnO_2のインピーダンス特性。

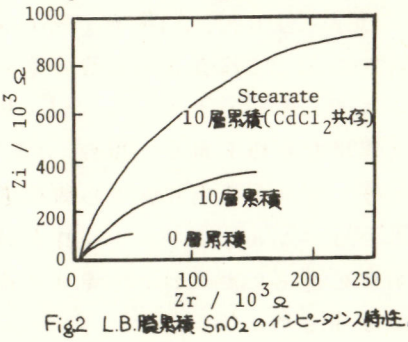


Fig2 L.B.膜累積SnO_2のインピーダンス特性。

M. Aizawa , M. Furuki , Y. Ikariyama

B 209

電気化学法による高分子薄膜の多層化およびその電気特性

筑波大学 物質工学系

°相澤 益男，山田 輝之，篠原 寛明，白川 英樹

1．演者らは電解酸化重合法により合成したポリピロール，ポリチエニレンなどの高分子薄膜について，電気化学ドーピング特性を明らかにし，これらが重要な電子機能薄膜であることを示した。ところで電子機能薄膜については，多層化し種々の接合を形成することが必要とされる。しかし上記のような高分子薄膜の多層化特性についてはまだ十分に明らかにされていない。本報では，電解重合法により異種高分子薄膜を累積多層化し，電気化学特性を中心として薄膜多層化の効果と接合特性を検討した。

2．本実験では，ポリピロール（PP）およびポリ-N-メチルピロール（PNMP）薄膜の多層化について検討した。PP および PNMP の電解重合溶液は、それぞれ 0.1 M ピロール，0.1 M Et_4NPF_6，AN；0.1 M N-メチルピロール，0.1 M Et_4NPF_6，AN であった。2種類の電解重合溶液を用いて順次電解重合を行い，Pt 上に薄膜を形成し，Pt/PP/PNMP あるいは Pt/PNMP/PP を得た。これらの多層膜について，0.1 M Me_4NPF_6, AN 中で電気化学ドーピング特性を測定した。

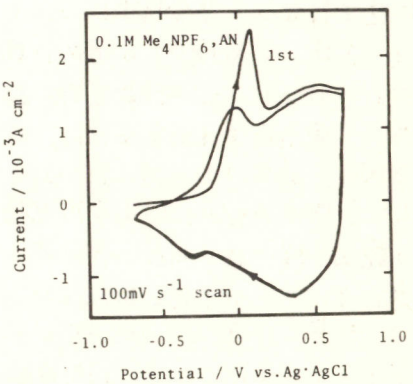


Fig.1 Pt/PNMP/PP のアニオンドーピング特性

3．0.1 M Me_4NPF_6，AN 中における Pt/PP，Pt/PNMP のアニオンドーピング開始電位はそれぞれ，−0.45 V および +0.1 V vs. Ag/AgCl であった。0.1 M Me_4NPF_6，AN 中に Pt/PNMP/PP を浸漬し，−0.7 V vs. Ag/AgCl に設定することにより，電解重合時にドーピングされた PF_6^- を脱ドープさせた。その後ポテンシャルスイープを開始し，−0.7 ～ +0.7 V の範囲で CV を測定した。Fig.1 に示すように，第1スイープとそれ以後のスイープに差があるが，−0.05 V および +0.5 V にアニオンドーピングピークが認められた。Pt/PP/PNMP についての同様条件下の CV を Fig.2 に示す。アニオンドーピングのピーク電位は −0.10 V，+0.53 V であり，Pt/PNMP/PP とほとんど差がなしが，2つのピークの関係が著しく変化した。Fig.1 と Fig.2 の比較などから，PP と PNMP 接合膜の特性について考察する。

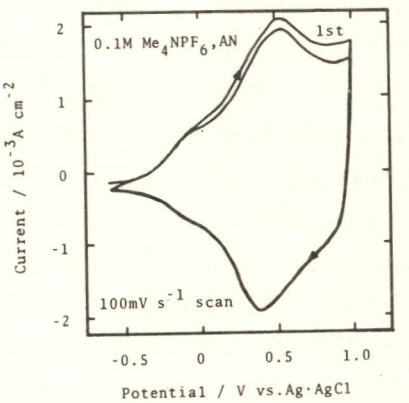


Fig.2 Pt/PP/PNMP のアニオンドーピング特性

M.Aizawa, T.Yamada, H.Shinohara, H.Shirakawa

B210

陽極酸化重合によるポリ－N－メチルフェノチアジンの合成

（阪大理）°森島洋太郎，秋原 勲，野崎俊一

1．緒言　演者らは，3－vinyl-N-methylphenothiazine（VMPT）のラジカル重合により，N-methylphenothiazine（MPT）を側鎖にもつレドックスポリマー（polyMPT）を合成し，種々の電気化学的性質をしらべてきた。[1~3] MPTは可逆的な一電子酸化還元を行ない，酸化体であるカチオンラジカル（MPT^+）は赤紫色の安定な化学種なのでpolyMPT膜は極めて安定なエレクトロクロミズムを示し，その際，ポリマー中での近接効果に基づくレドックス中心間相互作用が，電気化学過程において重要であることを報告した。[2,3] ところで，これら一連の研究の過程において，VMPTのアセトニトリル中におけるサイクリックボルタンメトリーを測定中に，このモノマーは，アノード分極下で電気化学開始重合を引き起すという事実を見い出した。本講演では，このことについてこれまでに得られた知見を報告し，重合機構についても若干考察したい。

2．方法　VMPTの合成は既報[1]の通りに行ない，カラムクロマトおよび再結晶を繰り返して充分に精製を行なった。電気化学開始重合には，作用極として白金平板電極を用い，通常は0.4M $LiClO_4$を含むアセトニトリル（ACN）中でAg/AgClを参照電極として電位を0～1.0Vの範囲で繰り返し掃引した。得られたポリマーはGPC測定によりその分子量を評価した。

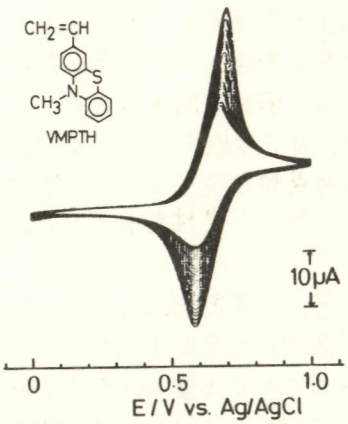


Fig.1. CV for 5mM VMPT in 0.4M $LiClO_4$/ACN recorded continuously for 5min (30 scans) at a Pt electrode (area, 0.005 cm^2).

3．結果　図1は200mV/sで5分間繰り返し掃引したときのCV変化を示す。掃引開始とともに電極にポリマーが付着し始め，その量は時間とともに増加する。しかし，さらに掃引を続けるとポリマーは電極から粉末状に脱落し始める。この重合はアノード電極上でのみ起り，トリエチルアミンの添加により完全に禁止されるが，酸素を吹き込んでも全く影響がない。これらの事実は，この重合がカチオン機構であることを強く示唆している。次に，polyMPTの良溶媒である二塩化エチレン中で同様な実験を行なったところ，電極上にはポリマーの付着が見られず，生成したポリマーは全てバルク相に溶解した状態で得られた。電解溶液をアセトン中に投じて得た白色ポリマーのGPCの一例を図2に示す。分子量は高くない（$\overline{Mw}$ = 6,200）が，狭い分子量分布を示した（$\overline{Mw}/\overline{Mn}$ = 1.19）。

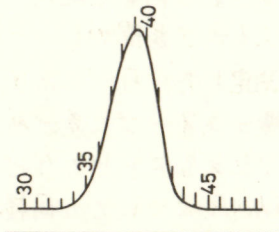


Fig.2. GPC for a polymer obtained in the electrochemical polymerization; 20mM VMPT/0.1M TBAP/ethylene dichloride; cycled, 0-0.1V at 200mV/s.

（文献）(1) Y. Morishima et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 953 (1983). (2) 森島，電気化学および工業物理化学 52, 64 (1984). (3) 森島ら，電気化学会同秋季大会 (1983) B218.

Y. Morishima, I. Akihara, and S. Nozakura

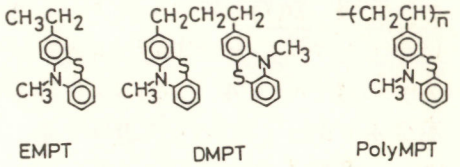
B211

高分子N-メチルフェノチアジンの中心間相互作用に基づく特異的レドックス現象

（阪大理） 森島洋太郎，○秋原 勲，野桜 俊一

1. 化学的に安定でかつ可逆的なレドックス種であるN-メチルフェノチアジン(MPT)を側鎖に含む高分子(Poly MPT)の電気化学的挙動及び膜のエレクトロクロミック現象については、既に報告した。[1] 我々は最近Poly MPT膜の電極酸化に伴なう吸収スペクトルを測定し、長波長領域にレドックス中心間相互作用を示唆する新しい吸収帯の出現を見出した。この現象を基礎的に研究するために、MPTのC3ダイマー(DMPT)を合成し、分光電気化学的な実験を行なったところ興味ある知見が得られた。

2. DMPTは、ホルミル化MPTとアセチル化MPTをアルドール縮合し、生成したビニレン結合を水素添加後、カルボニル基を還元して得た。電気化学測定は、0.4M $LiClO_4$ を含むDMF中でAg/AgClを参照電極として行なった。



3. Fig. 1.にモノマーモデル(EMPT)とDMPTのCVを示した。両者のレドックス過程は大きく異なり、EMPTでは可逆的に1電子酸化還元がおこるのに対し、DMPTではよりカソードな電位でまず2電子同時酸化がおこることがわかった。吸収スペクトルの測定から、DMPTでは酸化前の状態で既に2つのMPT間に相互作用があることがわかっており、この2電子同時酸化により ダイマー ダイカチオン $(MPT^+)_2$ が生成していると解釈できる。先にPoly MPT膜で見出した新しい吸収帯はこの$(MPT^+)_2$に基づく吸収と一致し、Poly MPT膜においてレドックス種の近接効果によりダイマー形成が有利におこることが確められた。今回新たに、DMPTの酸化に伴ない近赤外領域の1410nmに吸収が出現することを見出した。DMPTを酸化後、電位を開放して各吸収帯の経時変化(Fig. 2.)を観測すると、MPT^+に基づく吸収及び$(MPT^+)_2$に基づく吸収がともに減少し、それに対応して1410nmの吸収が増加した。これは、レドックス種間で自己電子交換がおこり、mixed-valence状態$(MPT\text{-}MPT)^+$が経時的に生成していることを示唆している。このmixed-valence状態の生成に基づく吸収はPoly MPT膜でも観測でき、膜の電導性とも関連している。この問題は、現在検討中である。

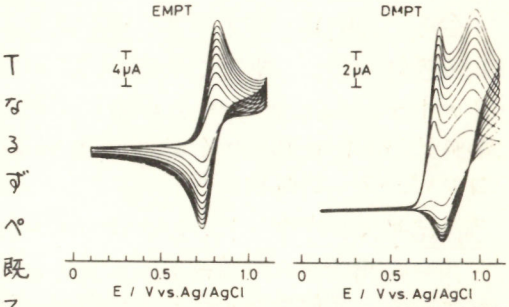


Fig. 1. Triangular wave voltammogram for EMPT (8mM) and DMPT ($[MPT]_{residue}$, 8mM) in 0.4M $LiClO_4$/DMF at Pt micro electrode: scan rate, 20,40,60,80,100,120,140,160,180,200mV/s.

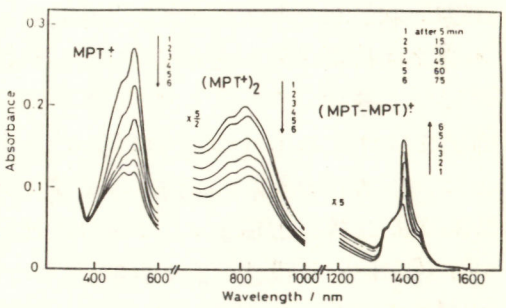


Fig. 2. Absorption spectra changes of oxidized DMPT.

Y. Morishima, I. Akihara, and S. Nozakura

1) Y.Morishima et al., J.Polym.Sci.,P.C.E. 21,953(1983).

B212 ビオロゲンポリイオンコンプレックス修飾電極

(東北大・工) ○板谷謹悟，高橋秀行，内田勇

1．緒言 演者等は，既に，カチオン性高分子であるポリビオロゲンとアニオン性高分子とからなるポリイオンコンプレックス修飾電極の挙動を報告し[1]，その応用も検討されている[2]。ポリイオンコンプレックスは，一般的に極めて難溶性である為に，非常に安定な修飾電極を与える。この特異的な高分子中に固定された，電子移動中心であるビオロゲン環の電子移動反応を解明する目的で，種々のポリビオロゲン修飾電極を検討した。

2．実験 試料；検討したポリビオロゲンはFig. 1に示したp-キシリルビオロゲンの他に，ビオロゲン環をメチレン鎖（n=3,4,5,6,8）で結合した一連の鎖状高分子である。これら一連のイオンコンプレックスの他に，参照高分子としてCMS（$\bar{M}_w$=6000，γ≃1.2）から合成した側鎖にビオロゲン環を有する構造（Fig. 1-b)も検討した。 測定；サイクリックボルタンメトリー（CV）及びポテンシャルステップ法を用い，データーはNicolet 4094デジタルオシロスコープ及びHewlett Packard 85マイクロコンピューターで解析した。

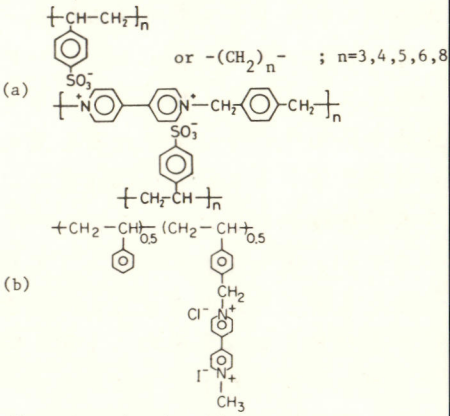


Fig. 1 ポリビオロゲンの構造

3．結果及び考察 Fig. 2には，p-キシリルビオロゲンを用いた場合のSnO_2電極上でのCVを示した。ビオロゲン系の修飾電極の最大の特徴は，薄膜と基板の密着性が良い場合には第1及び第2還元波ともほぼ可逆である点である。一方，溶存状態のビオロゲン類の還元は析出反応がともない非常に複雑である[2]。

ここで検討した一連のポリビオロゲンのCV挙動はFig. 2に示したものと，ほぼ類似しており，ビオロゲンラジカルカチオンに対応する還元第1波は-0.5 V vs SCE近傍に出現する。これはCMSから合成されたFig. 1-bの構造を有するポリビオロゲンについても同様であった。

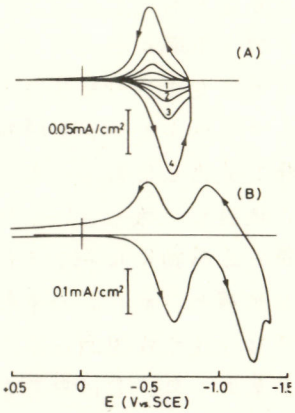


Fig. 2 p-キシリルビオロゲンイオンコンプレックスのCV

電子伝達の速度を一連のポリビオロゲンについてポテンシャルステップ法で検討した所，還元第1波についての還元方向と，再酸化方向とで，その速度が大きく異っていた。再酸化方向が非常に遅い。これらを，高分子の構造との関連で検討している。

文献 1) K. Itaya, et al., J. Phys. Chem., 85, 818 (1981). 2) T. Masumi, et al., 三菱技報, 56, 149 (1982).; K. Itaya, et al., 電気化学, 49, 400 (1981).

Kingo ITAYA, Hideyuki TAKAHASHI and Isamu UCHIDA

B214　電極上に被覆されたビオローゲンポリマーの電極反応 ── ビオローゲンユニットの導入率と電極反応の速度論的パラメータおよび膜内での見かけの電子移動反応に対する拡散係数

東農工大・工　°山本久生，大坂武男，小山昇
理研　金子正夫

目的　電極上に固定された各種ビオローゲン誘導体ポリマーの，電極反応における速度論的考察，及び支持塩の影響を報告してきた[1,2]。今回は，ビオローゲンユニットの導入率が異なるペンダント型ビオローゲンポリマー(PMV)[Fig.1]を合成し，これらを被覆した電極の電極反応における速度論的パラメータ，及び膜内での見かけの電子移動反応に対する拡散係数をノーマルパルスボルタモメトリー(NPV)により評価したので報告する。

実験　測定は0.2M KCl(pH=3.0)の溶液中で行なった。各導入率のPMV被覆量はすべて5.0×10^{-6}g/0.17cm^{2}とした。ビオローゲンユニットの導入率はIRスペクトルと元素分析から評価した。なお，NPVの実験方法は前報[1,2]と同じである。

結果　PMV被覆電極の電気化学的挙動をサイクリックボルタモメトリーで調べた結果，ビオローゲンユニットの導入率が9%以上のPMVで可逆的応答が得られたが，それ以下のものは応答がほとんど得られなかった。レドックス電位は導入率によって変化せず，またカソーディックピーク電流値を電位走査速度の平方根に対してとると，各導入率とも原点を通る直線が得られた。一定量(5.0×10^{-6}g)のPMVを被覆した場合，導入率が大きいもの程，膜中のレドックスサイトのうち電気化学的に活性な量と，膜厚の両者が大きくなった。膜内の見かけの拡散係数(Dapp)の値は，例えば導入率18%と12%の場合，前者が2.7×10^{-9} cm^2·s^{-1}であるのに対し，後者は4.6×10^{-10} cm^2·s^{-1}であった。このことから，導入率が高い(i.e. 膜内のレドックスサイト間の距離が近い)PMVほどDappの値が大きい(i.e. 膜内のレドックスサイト間を電子がより飛びやすい)，ということができる。同様に，電極/膜界面における標準電極反応速度定数(k°)も導入率が高い方が大きくなった。(18%：$k^\circ=2.1\times10^{-4}$cm·s^{-1}，12%：$k^\circ=8.8\times10^{-5}$cm·s^{-1})　次にTable 1のようなユニット比の，導入率12%と13% PMVを比べると，導入率ではほとんど差がないのにDappで約8.2倍，k°で2.0倍ほど，共に前者の方が大きかった。このことは，両ポリマーの親水性-疎水性ドメイン比率(Y/Z比)の違いが反映しており，親水性ドメインが多い前者の方が膜内での見かけの電子移動が速くなることが明らかになった。

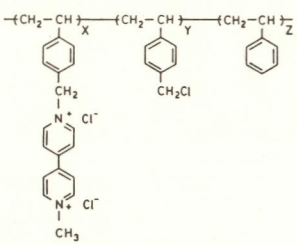


Fig. 1　Poly(methylviologen)　(PMV)

Table 1　各導入率の速度論的パラメータ

	ユニット比率 X	Y	Z	D_{app} cm^2·s^{-1}	k° cm·s^{-1}	α
Ⅰ	0.18	0.32	0.50	2.7×10^{-9}	2.1×10^{-4}	0.44
Ⅱ	0.12	0.38	0.50	4.6×10^{-10}	8.8×10^{-5}	0.46
Ⅲ	0.13	0.28	0.59	5.6×10^{-11}	4.3×10^{-5}	0.41

1) T.Ohsaka et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1844 (1984)
2) T.Ohsaka et al., J. Electrochem. Soc., submitted (1984)

H. YAMAMOTO, T. OHSAKA, N. OYAMA and M. KANEKO

B215

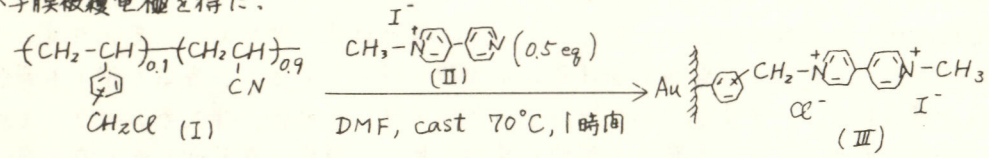
ビオロゲン誘導体によるアゾベンゼン類の還元

東京工業大学資源化学研究所

○南部洋子・五月女 靖・遠藤 剛

1．目的　すでに演者らはビオロゲンおよびその構造をもつ高分子を電子伝達触媒とし，亜鉛，亜ニチオン酸ソーダを還元剤として，異相系（固－固－液系，液－固－液系）においてアゾベンゼンがヒドラゾベンゼンに効率よく還元され、ビオロゲン類が相間電子移動触媒として機能することを報告した。[1] 本報告では、ビオロゲン構造をもつ高分子膜被覆電極を調整し、そのアゾベンゼン系色素還元反応における電解触媒作用について検討した。

2．方法　Au 電極上に高分子膜形成と同時にビオロゲン構造を導入し、ビオロゲン膜被覆電極を調整した．すなわち、製膜性コポリマー(I)および1－メチル－4－(4－ピリジル)ピリジニウムヨージド(II)を含むDMF溶液をAu電極に塗付し、70°C，1時間加温後電極をメタノールでよく洗浄して未反応の(II)を除き、ビオロゲンを側鎖に持つ高分子膜被覆電極を得た．



電極(III)を用い、0.1Mフタル酸カリウム緩衝液(pH 4.0)－メタノール(1：1)溶媒中，KClを支持塩とし，白金を対極にサイクリックボルタモグラムの測定およびアゾベンゼン系色素：メチルオレンジの還元を行った。

3．結果　電極(III)は $V^{2+} \underset{-e}{\overset{e}{\rightleftharpoons}} V^{+} \underset{-e}{\overset{e}{\rightleftharpoons}} V^{0}$ によるCVを示し、第一波のみのscanningの再現性は良好で、含メタノール溶媒中でも安定な膜被覆電極であった。(図1)

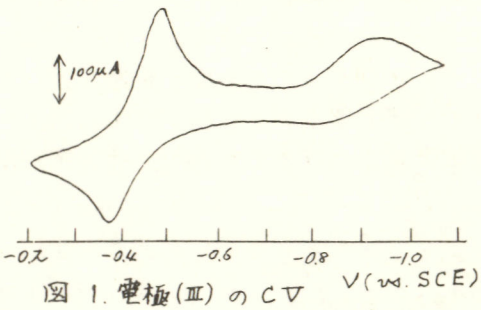
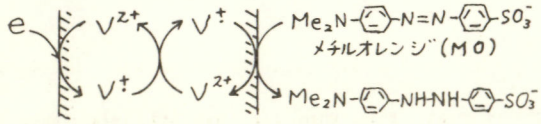


図 1. 電極(III)のCV
scan rate 2×10^{-2} mV/sec

一方メチルオレンジを共存させると図2に示すようにV^{2+}の還元電流が増大し，V^{2+}を経由するメチルオレンジの電解還元が示唆された。－0.6 Vで定電位電解を行い，さらにV^{2+}の触媒作用を考察した。



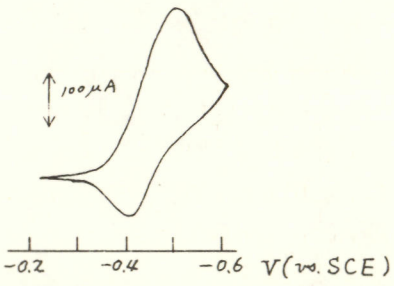


図 2. 電極(III)のMO溶液中のCV

1) Y. Saotome, T. Endo, M. Okawara, Macromolecules, 16, 881 (1983).

Y. Nambu, Y. Saotome, T. Endo

B216

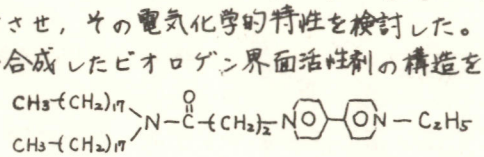
ビオロゲン単分子修飾電極

東京工業大学 工学部 化学工学科

○小倉仁志，佐治哲夫，藤平正道，青柳茂

<目的>本研究では、単分子膜に新たな機能を持たせるために2本の鎖状炭化水素の先にエチルビオロゲンを有する界面活性剤を合成し，その単分子膜を水平付着法により，HOPG(highly ordered pyrolytic graphite)電極表面に吸着させ，その電気化学的特性を検討した。

<実験>合成したビオロゲン界面活性剤の構造を下に示す。



この物質の1 mMのアセトニトリル溶液を作り①0.1 M KCl溶液②1 mM $K_4Fe(CN)_6$ + 0.1 M KCl 溶液③2 mM $Fe_2(SO_4)_3$ + 1N H_2SO_4 溶液，のそれぞれのN_2置換水溶液表面上に10μl滴下して膜を形成し，修飾電極作製に供した。

<結果>この膜で得られた興味ある特性を以下に示す。

1.速い電子交換速度（→Fig.1）

アントラキノンをヘッドに持つ単分子膜では，掃引速度の増加と共にピーク電位差が増大し、電子交換速度が比較的遅いことがわかるが、ビオロゲンをヘッドに持つ単分子の膜ではピーク電位差が掃引速度に依らずほぼ一定していることから，電子交換速度が速いことがわかる。

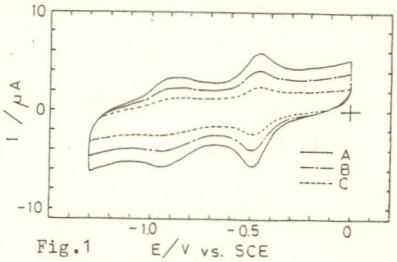


Fig.1 E/V vs. SCE

HOPG | 溶液①

A, 300 mV/s B, 200 mV/s C, 100 mV/s

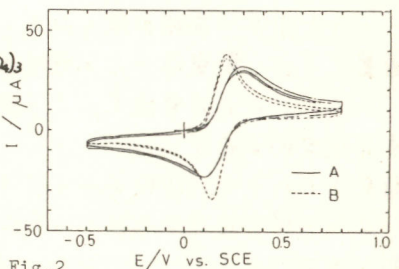


Fig.2 E/V vs. SCE

A：HOPG | 溶液②

B：HOPG | Monolayer | 溶液②

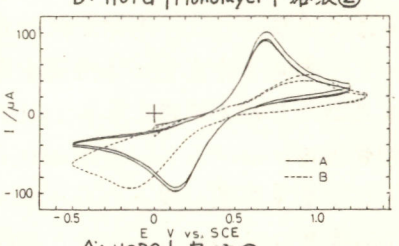


Fig.3 E V vs. SCE

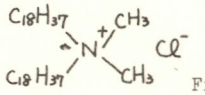
A: HOPG | 溶液③

B: HOPG | Monolayer | 溶液③

2.ビオロゲンの持つ正電荷を利用したイオン種の電極反応速度の制御（→Figs.2,3）

ビオロゲン単分子膜は、全体としてカチオン膜とみなせ，水溶液中のアニオン（$Fe(CN)_6^{4-}$）の電極における可逆性をより良好にし，そのピーク電流を増加させるが（Fig.2），カチオン（Fe^{2+}）に対しては、アニオンと逆の効果（Fig.3）を示すことがわかった。

また，上記の2.の機能を別のカチオン膜（DODAC膜）でも確めた。この膜での$K_4Fe(CN)_6$のサイクリックボルタモグラムから求めた拡散係数は文献値とよい一致を示した。（→Fig.4）



DODAC

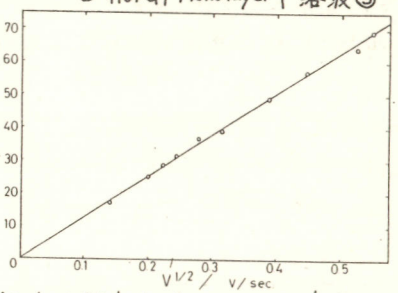


Fig.4 HOPG | Monolayer (DODAC) | $K_4Fe(CN)_6$ のサイクリックボルタモグラムの $i_p - V^{1/2}$ プロット

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

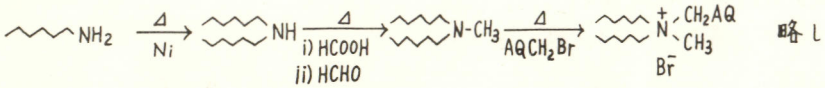
B217

アントラキノン単分子膜修飾電極の電極反応

東京工業大学 工学部 °荒木敏成 佐治哲夫
藤平正道 青柳茂

〈目的〉酸化還元部位を電極表面に対して一定の距離，d，に固定した単分子膜被覆電極を水平付着法により作成し，反応機構を検討するためpHをかえて電極反応速度のd依存性を調べた。

〈方法〉アントラキノンを酸化還元部位とする単分子膜用両親媒性化合物は次のスキームに従って合成した。



略して $(Cn)_2AQ$

dを制御する為にアルキル鎖の炭素数が8，12，16，18のものを合成した。これら膜物質について表面圧－面積曲線を測定した。このデータに基づいて膜物質の塩化メチレン溶液を適量テフロン製電解セルの酸性水溶液（pH＝0，1，2，3）上に滴下，単分子膜を形成しさらにHOPG電極を上より液面に接触させて単分子膜電極となし，そのままの状態で電気化学的測定を行なった。

〈結果〉Fig. 1に$(C_{16})_2AQ$のサイクリックボルタモグラムを示した。カソード波のピーク電位シフトの掃引速度依存性からFig. 2の如くLavironの方法によって速度定数kを求めた。前報[1]で指摘したようにpH 2に於てdの増大に伴う速度定数の指数関数的な減少がみられた（Fig. 3）が他のpHではこの傾向は顕著にはみとめられなかった。又Anson ら[2]は吸着キノンの還元過程について平衡定数の非常に小さいプロトン化を先行反応とするモノカチオンの一電子還元を律速とする機構を仮定し，kはプロトン濃度に対して一次の変化を示すことを見出したが本実験ではkのpH依存性はみとめられなかった。このことは正に帯電した膜物質近傍でのプロトン濃度がバルク中より小さいためとも考えられる。

一方二重層容量は膜の形成により減少することが期待されたが実際は変化しなかった。以上の事実はAnsonのモデルに再検討を加える必要性，さらに電極表面上での膜物質の配向状態を厳密に規制する方法の必要性を示唆するとともに測定された比較的遅い速度定数（$\sim 10^{-1}s^{-1}$）が二重層のどのような構造に由来するのかという興味ある問題を提起している。

1) 藤平ら，第51回電化大会要旨，P296 (1984)
2) F.C. Anson et al., J. Electroanal. Chem., 92 (1978) 133.

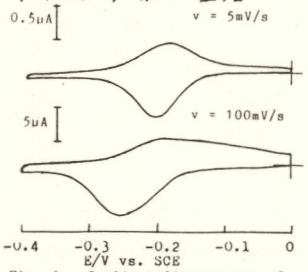


Fig. 1. Cyclic voltammograms of $(C_{16})_2AQ$/HOPG in 10 mM HCl(aq.) + 1 M NaCl.

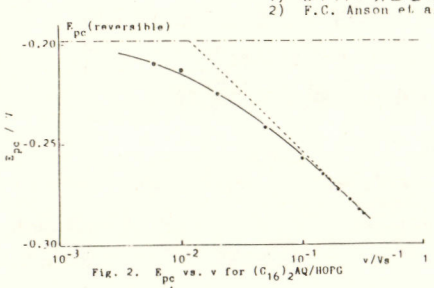


Fig. 2. E_{pc} vs. v for $(C_{16})_2AQ$/HOPG

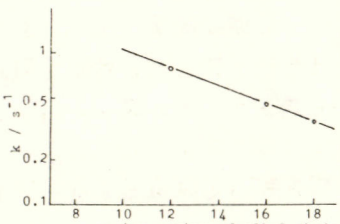


Fig. 3. Distance dependence of k

T. Araki , T. Saji , M. Fujihira , S. Aoyagui

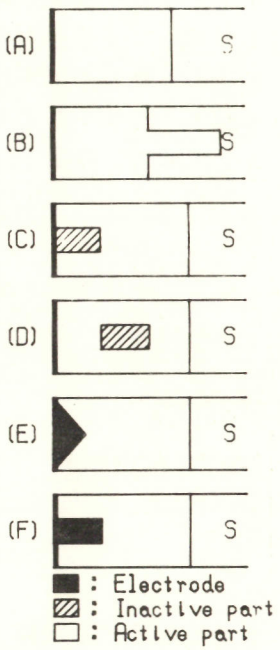
B218　　クロノアンペロメトリーによる高分子被覆膜の不均一性の評価についての理論的考察

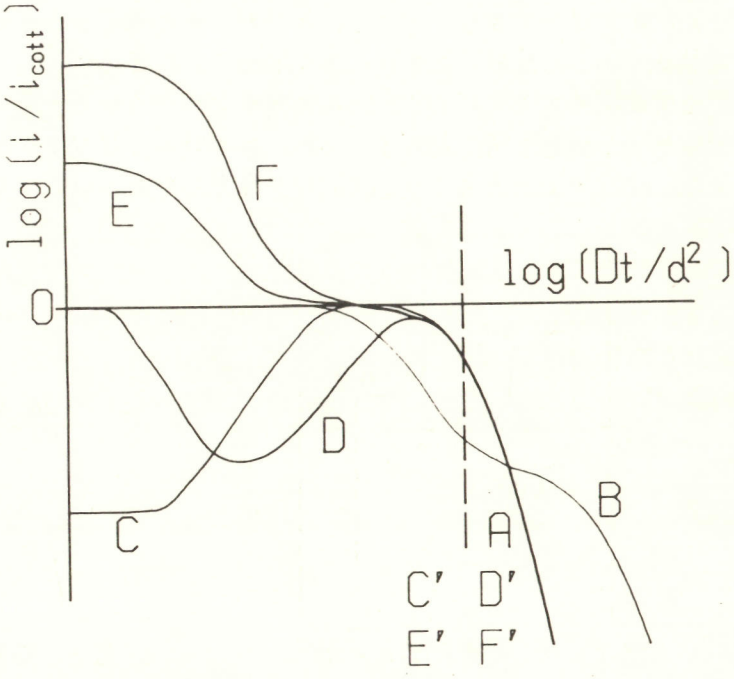
東工大総合理工　　松田博明・青木幸一・徳田耕一

酸化還元系を固定した高分子膜被覆電極における膜中の電荷の移動現象は見掛け上電荷の拡散過程として取扱うことができる。しかし、実際の電気化学的応答は拡散電流が単純な一次元有限拡散により規定されるとした理論式より大きくずれることがしばしば報告されている。本報告ではクロノアンペロメトリーの電流－時間曲線の挙動を例にとり、これ等のずれが膜の不均一性に起因するとして説明できるかどうかを検討する。

簡単のため、膜の不均一性は次の３つの因子に由来すると仮定する：(1)膜／溶液界面に凹凸がある (2)膜中に不活性部分が存在する。(3)電極／膜界面に凹凸がある。更に、これ等の凹凸あるいは不活性部分は周期的に存在すると仮定すれば、単位セルにおける拡散過程を考えればよい。

周知のように、一次元半無限拡散による拡散電流密度はCottrell式 $i_{cott} = nFc^{*}\sqrt{D}/\sqrt{\pi t}$ （c^{*}:電極活性物質の一様初期濃度、D: 見掛けの拡散係数、t: 電解開始後の経過時間、n: 電極反応に関与する電子数）によって表わされる。従って $i_{cott}\sqrt{t}$ は t に依存せず、$i_{cott}\sqrt{t} - \sqrt{t}$ 曲線は軸に平行な直線となる。被覆膜の厚さ d の有限性を考慮すれば、下図の曲線 (A)のように i は $\sqrt{Dt}/d \sim 1$ の点より急激に減少する。更に、下図左に示すような膜の形状、不活性部分の形状と位置、電極表面の形状の場合における $i/i_{cott} - \sqrt{Dt}/d$ 曲線の様子を下図右に模式的に示す。この図を基礎にしてクロノアンペロメトリーの電流密度－時間曲線の挙動を解析することにより、膜の不均一性についてどのような知見が得られるかについて議論する。





H. Matsuda, K. Aoki and K. Tokuda

B219

メタルフリーフタロシアニン／含水ポリビニルアルコール膜接合型サンドイッチ光電池

（大阪府立大学・工学部）°上原 赫・岩井孝・田中誠

1.目的：われわれはすでにクロロフィルa（chl a）層と含水ポリビニルアルコール（PVA）膜との接合界面が光電変換の場として有効であることを見出し先に報告した[1]。今回はchl aの代りに，化学的に安定な有機色素であるメタルフリーフタロシアニン（H_2PC）を用いたところ，光電変換挙動にかなりの相違があることを認めたので報告する。

2.方法：H_2PCは東京化成工業(株)製のものを濃硫酸に溶解した後，冷蒸留水中に注ぎ，再結晶させてα-結晶化して用いた。えられたα-H_2PCをメノウ乳鉢で粉砕したのち，エチルエーテル中に超音波照射により分散させ，基板上にスピンナーを用いて滴下して自然乾燥させて膜とした。基板としてダイセル化学工業(株)から提供された透明導電性フィルムCelec® G-A（Au）を用いた。この上に，既報[1]で述べたように含水PVA膜（膜厚75μ）を重ねてAu／H_2PC／PVA／Auなるセルを作成した。

3.結果：セルの光応答の一例を図1に示す。光照射により対極（PVA極）に対して正の光起電圧を生じた。光電流の向きはH_2PC被覆電極から電流計を通り対極へ流れる方向（正の向き）に流れることが認められた。光ONおよびOFFの際に瞬間的に非常に大きなスパイク電流がそれぞれ正および負方向に流れるのが観測された。光OFF時の負方向のスパイクが大きいこと，光強度を小さくしてもこれらの一時的なスパイクが観測される点はchl aの場合と異なっている。光照射の方向を変えて光応答を見たところ，表側（PVA極側）から光照射した方が，裏側（H_2PC被覆極側）から照射した場合よりも光起電圧，光電流とも大きいが，chl aの場合と比べるとその差は小さい。このセルの暗所におけるV-I特性を図2に示す。chl aの場合と異なり，整流性が得られなかったことよりH_2PC／PVA界面ではSchottky障壁は形成されていないと考えられる。

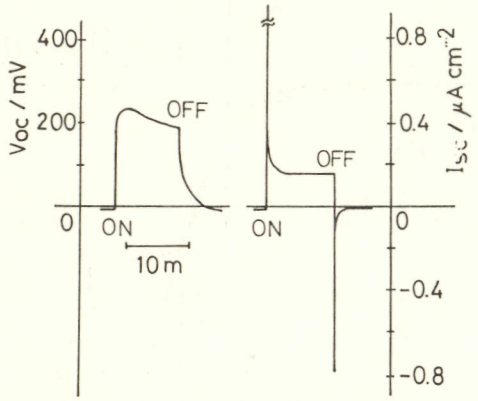


図1 セルの光応答の一例

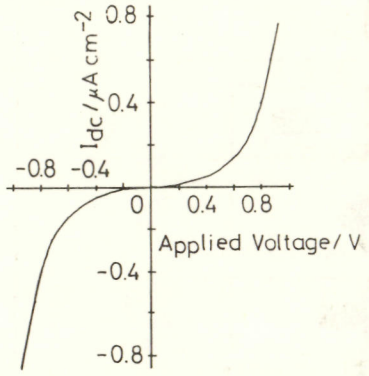


図2 暗黒下でのセルのV-I曲線

1) K. Uehara et al., Chem. Lett. 1984, No.9, 1499.

K. Uehara, T. Iwai, M. Tanaka

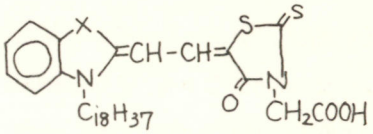
B 220

メロシアニン混合膜被覆電極における吸収変化と光電気化学的挙動

繊維高分子材料研究所

°水谷 文雄, 飯島 誠一郎, 田辺 義一, 津田 圭四郎

1. 目的 …… 我々は、これまで右に構造式を示すメロシアニン色素薄膜を中性水溶液中に浸漬すると、色素のカルボキシル基の解離に引き続いて色素アニオンが会合し、右表のような会合体を形成すること、さらにこの会合体形成が薄膜被覆電極の光カソード電流量子効率の向上に寄与することを報告してきた。[1-3] これら色素の混合膜を用いて、隣接分子が必ずしも同一分子でない場合、会合挙動にどのように影響し、さらにそれが光電極としての特性にどのような影響を与えるかを調べることは興味深い。そこでここでは、先ず混合膜のスペクトル挙動および光カソード電流効率について報告する。



(X = O, S, or Se)

X	会合数 n	会合体吸収ピーク (nm)
O	>3~4	480
S	4*, 6**	595*, 630**
Se	(4*), 6**	(595*), 630**

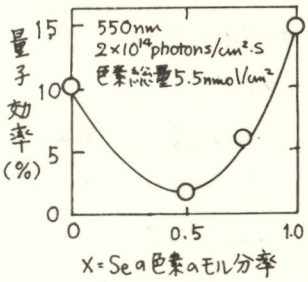
2. 実験 …… 使用した色素は全て日本感光色素研究所(株)より入手したものである。混合色素膜は、それぞれの色素の $CHCl_3$ 溶液を混合、キャストするか、色素を真空下、融解、混合させた後蒸着させることにより作製した。光電気化学測定において、基板電極は SnO_2 (フルウチ化学)とした。使用した溶液の組成は pH=7 のリン酸緩衝溶液 + KCl (イオン強度 0.05 - 0.5) である。特記せぬ実験装置、条件は既報[1,2]の通りである。

3. 結果

3.1. 吸収スペクトル …… 下表に各種混合膜(混合モル比 1:1)を pH 7、イオン強度 0.1 の溶液中に 24h 浸漬後出現する可視吸収スペクトルピークを示している。大略として個々の色素の会合体ピークに近い波長に吸収ピークが観測されるが、ピーク強度は X=S 及び Se の混合膜での 630nm のピークを除いて単一色素の膜の場合より小さく、ピーク成長速度は小さく、同一分子の会合は抑制される傾向を示している。

混合膜	吸収ピーク (nm)
X=O及びX=S	480 (Strong), 580 (weak) 595 (weak)
X=O及びX=Se	490 (Strong), 620 (weak)
X=S及びX=Se	595 (weak), 630 (Strong)

3.2. 光電流 …… いずれの混合膜も、それぞれの単一膜と同様、光カソードとして作用したが、カソード光電流量子効率は、混合する色素の組合せと相互のモル比により変化した。特に興味深いのは、X=S 及び Se の混合系である。この系では 630 nm の吸収ピーク強度は、それぞれの単一膜での場合よりむしろ大きいにも拘らず、光電流量子効率は右図のように小さく、混合により何らかの quenching の過程が新たに出現したことを示している。



今後、ピークが二つの色素の混合体によるものか否かを(特に S-Se 系の 630nm のピークについて)検討する必要がある。

1) F. MIZUTANI ET AL. BER. BUNSENGES. PHYS. CHEM., 86, 907 (1982), 2) 水谷ら. 日化誌, 1983, 933.
3) 水谷ら, 投稿準備中

FUMIO MIZUTANI, SEI-ICHIRO IIJIMA, YOSHIKAZU TANABE, KEISHIRO TSUDA

B 221　ポルフィリン／ポリピロール電極のメタレーションと酸素還元特性

（株）　豊田中央研究所　°岡林克明　後藤文夫　阿部勝司　吉田仰

1．目的　ポルフィリンのような巨大分子でも、アニオンドーパントとして、ポリピロール膜内に導入することが可能であり、しかも、これらの膜は、電極触媒として有効に働くことが発表されている。[1，2]

これらのポルフィリンを含んだポリピロール膜（以下ポルフィリン・ポリピロール膜（ＰＰＰ膜）と略記）を高活性でしかも安定な酸素還元触媒として応用する為に、後からＰＰＰ中のポルフィリンをメタレーションする新しい金属ＰＰＰ膜の合成法を開発した。

2．方法　2-1.ＰＰＰ膜の合成：電析液として、テトラフェニルポルフィリン・トリスルホン酸（$TPPS_3$）１mM、ピロール０．１Mを含む水溶液を調製した。この液に、基体電極として、グラシィカーボン電極（ＧＣ）、対極としてＰｔ板を浸し、電流密度５００μＡ／ｃ㎡で３０秒間通電し、ＧＣ上に$TPPS_3$をドーパントとして含むポリピロール膜を形成させた。

2-2.ＰＰＰ膜のメタレーション：先の方法で得られたＰＰＰ膜を、Co、Ni、Cu、Zn等の金属イオンを０．１M含む温水中に約１分間浸し、ＰＰＰ膜内の$TPPS_3$をメタレーションした。

2-3.電気化学測定：得られた金属ＰＰＰ膜電極の酸素還元活性を、酸性（0.05M H_2SO_4）、中性（リン酸緩衝液）アルカリ性（0.1M KOH）の各水溶液中で調べた。対極にはＰｔ板、照合電極にはＳＣＥを用いた。

3．結果　本方法により、例えばＣｏ－ＰＰＰを酸素還元触媒として用いた場合、予めＣｏをメタレーションしたポルフィリン（Co-$TPPS_3$）から形成したＣｏ－ＰＰＰに比べ、次の様な利点が生まれた。

(1) 合成が容易：金属ポルフィリン合成の繁雑さを省ける。

(2) ＰＰＰ膜合成用電析液の劣化を防げる：Ｃｏポルフィリンはそれ自体がピロールのポリマー化を促進させる触媒となり、電析液を劣化させてしまうが、ノンメタルのポルフィリンならばこれを防げる。

(3) 高活性である：触媒として用いる直前に、Ｃｏをメタレーションして活性を与えてやった方が、Ｃｏポルフィリンを最初からポリピロール膜中にドーピングするより活性が高い。（図１）

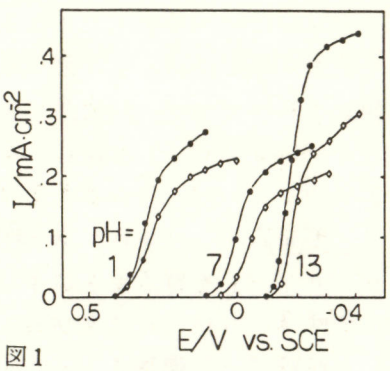


図１
Ｃｏ－ＰＰＰの酸素還元分極曲線
●　Ｃｏを後からMetalationしたＣｏ－ＰＰＰ
◇　Ｃｏを先にMetalationしたＣｏ－ＰＰＰ

1)　K.Okabayashi,O.Ikeda,and H.Tamura,J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,1983,684

2)　岡林克明、池田修、田村英雄、第４７回日本化学会予稿集　P.308（1983）

°K.Okabayashi, F.Goto, K.Abe and T.Yoshida

B 222

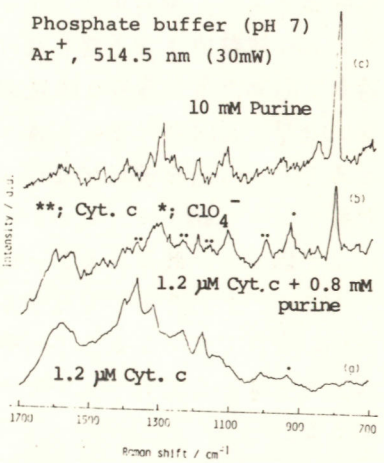
チトクロムCと速い電子移動が可能な分子機能修飾電極

熊本大工 °谷口功, 井関正博, 梅北和英, 山口博子, 安河内一夫

1. チトクロムC(Cyt.C)の様な生体巨大蛋白質の電極上での直接かつ迅速な電子移動が、ある種の修飾電極上で可能である。修飾電極は、いわば生体内でのCyt.Cのphysiological partnerとしての役割を有する分子機能電極といえる。最近、この種の電極と蛋白質との間の相互作用の本質を解明しようとする研究が急速に進展している。本研究では、我々の開発したpromoter－修飾電極について、Cyt.Cとの相互作用について検討した。

2. 実験は、既報[1-3]の通りで、電気化学的手法、表面ラマン分光法等によった。Bis-(4-Pyridyl)disulfide(PySSPy)のpkaは、自動滴定装置を用いた電位差滴定法によって算出した。データー解析はACBA法[4]によった。

3. Cyt.Cと速い電子移動が可能な分子機能電極としてPySSPy修飾金電極は、極めて安定に動作する[1]。この電極上で、Cyt.Cは吸着PySSPy層を通して電子移動することが、SERS測定から結論された。[3]一方、この電極は、pH6以下では溶液のpHが小さくなるに伴い急速にCyt.Cとの電子移動が不能になり、pH5ではほとんどCyt.Cの酸化還元波が消失する。Cyt.C自体はこのpH領域で目立った構造変化を示さないことから、修飾電極側の変化が考えられる。このpH領域でPySSPyのPy環N原子へのH⁺付加による修飾電極の変化が考えられるので、PySSPyのpkaを測定したところ、$pka_1 = 3.685$, $pka_2 = 4.925$ の値を得た。Cyt.Cの酸化還元波の減衰から予想されるpkaの値は、pka_2の値より約0.5大きいが電極上に吸着したPySSPyのpka値が溶液中のPySSPyのそれとは若干異るであろうことを考慮すればPy環へのH⁺の付加がCyt.Cとの相互作用妨害の因子と考えられる。ここで、pH6以下でのCyt.Cの酸化還元電流の急速な減少は、Cyt.CとPySSPyとの相互作用が1:1のものではなくCyt.Cのヘム部位の正電荷数点とPySSPyのPy環N原子数個との相互作用と考えられる。静電相互作用の重要性は、ポリーL-リジン存在下での$Fe(CN)_6^{3-/4-}$系の反応によってモデル的に示された。一方、purine存在下でのCyt.Cの電子移動速度の増大の場合のように、promoter－Cyt.C共吸着下での反応(Fig.1)もあり、この場合、必ずしもPySSPy修飾電極と同様の議論ができない。最近の他のグループの報告等を考慮すると、電極面の親水性も重要な因子と考えられる。



SERS spectra of Cyt. c and purine

Ref. 1) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., **140** (1982) 187. 2) I. Taniguchi et al., ibid., **164** (1984) 385. 3) I. Taniguchi et al., ibid., in press. 4) G. Arena et al., Talanta, **26** (1979) 1. 5) E.g., E.F. Bowden et al., J. Electroanal. Chem., **161** (1984) 355; H.A.O. Hill et al., ibid., **170** (1984) 369; J. C. S. Chem. Commun., (1984) 976.

I. Taniguchi, M. Iseki, K. Umekita, H. Yamaguchi, K. Yasukouchi

B 223　　グルコースオキシダーゼ固定化電極におけるバイオエレクトロカタリシス

京都大学農学部　池田篤治．片所功．亀井麻直．浜田博一．
三木功次郎．千田貢．

オキシダーゼ酵素あるいはデヒドロゲナーゼ酵素などを電極表面に固定化し、図1に示すような酵素機能を有する電極(バイオカタリスト電極)を開発することを目的として、これまでに電極に吸着固定化したいくつかのオキシダーゼ酵素について、その電気化学的挙動および各種電子伝達メディエーター存在下での基質のエレクトロカタリティックな酸化反応の検討を行なって来た。またカーボンペースト電極を用いた各種メディエーター固定化の検討も行なっている。今回はグルコースオキシダーゼ(GOD)とp-ベンゾキノン(BQ)を固定化したカーボンペースト電極におけるエレクトロカタリティックな挙動について述べる。

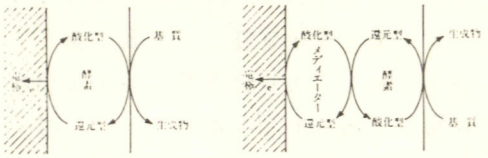


図1　バイオカタリスト電極

電極の作成：一定量のBQをねり込んだカーボンペースト電極上にGOD溶液を添加し、溶媒を蒸発させた後その表面をコロジオンで被覆する。この電極(GOD-BQ-CPE)をpH5.0の酢酸緩衝液中一夜放置後に電気化学測定を行なった。

図2Aに示すようにこの電極は明瞭なサイクリックボルタンメトリック酸化還元波を与えた。この波はカーボンペースト電極表面と被覆膜との間に溶出したBQの電気化学的応答によるものと考えられる。溶液中にグルコースが存在すると図2Bに示すように酸化電流が大きく増加した。この限界酸化定常電流I_sは電極のGOD量及びBQ量にも依存して増加した。一方BQを含まない電極では図2C,Dに示すように上記のような応答は示さない。以上の結果からI_sはBQを電子伝達メディエーターとするグルコースのエレクトロカタリティックな酸化にもると結論される。溶液中のグルコースがこの電極で酸化されるためには被覆膜中を透過しなければならない。従ってI_sは酵素反応の速度と基質の膜透過速度の両方に依存する。GOD含量及び膜厚の異なる種々のGOD-BQ-CPEを用いて、これら二つの速度過程がなぼすI_s-グルコース濃度曲線への影響について調べた。I_sのpH依存性及び温度依存性についても調べた。膜厚が大きい場合広い濃度範囲(例えば～100 mM)にわたってI_sはグルコース濃度に比例し、溶液のpHに依存しなくなる。この電極は一週間以上安定でありO_2を必要としないグルコースセンサーとして用いることができる。

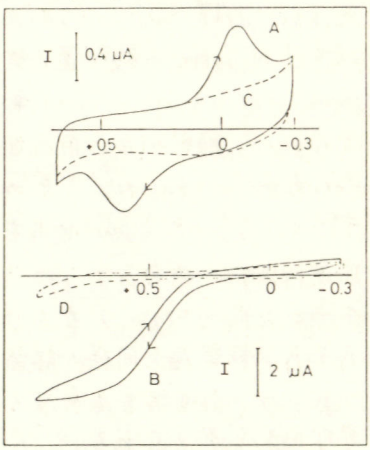


図2　GOD-BQ-CPEのサイクリックボルタンモグラム。A:酢酸緩衝液，B:A+41 mM グルコース，C,Dは BQを含まないGOD-CPEで記録。v=50 mV/s. 溶液は撹拌。

T. IKEDA, I. KATASHO, M. KAMEI, H. HAMADA, K. MIKI, M. SENDA

B 224

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ーその2

神奈川県工業試験所　　分銅良直

1. 目的　前回に作製したクロム酸イオン選択性電極は、クロム酸濃度10^{-2}～10^{-4}Mの範囲で定量可能であったが、今回は、更に低濃度の範囲でも測定可能な電極を作製するために、種々の検討を行なった。

2. 方法　前回と同じ方法で電極を作製し、同じ装置でクロム酸イオン選択性電極の電極電位を測定した。今回は電極の作製条件として、クロム酸を抽出するニトロベンゼン溶液中のトリーnーオクチルアミン（TnOA）濃度を変化させた場合、電極の電導度を増すためにフェニルアルキルアルコール類を加えた場合についても検討した。そして、各々の電極について、種々のクロム酸濃度の試料溶液についてpHを変化させた場合の電極電位を測定して試料溶液の最適pH条件を検討した。

3. 結果　前回はイオン会合体濃度2×10^{-4}Mのニトロベンゼン溶液5mlとポリ塩化ビニル（PVC）0.9gを混合して作製した電極を使用して、10^{-2}Mクロム酸濃度の試料溶液のpHを硫酸あるいは水酸化ナトリウムを用いて変化させ、pHの電極電位におよぼす影響を調べた。今回は、10^{-2}Mの他に10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}Mのクロム酸濃度の試料溶液のそれぞれについて、pHの電極電位におよぼす影響を調べた。その結果は図1のように求まった。クロム酸濃度によって一定な電極電位が得られるpH範囲は違うが、共通して一定な電極電位が得られる範囲はpH3.0～3.5であった。この事は、低濃度のクロム酸を測定するには試料溶液のpHを3.0～3.5に調整すれば、再現性の良い測定結果が得られることを示している。

前回は試料溶液のpHを4.5～5.0に調整してクロム酸濃度と電極電位の関係を求めたが、今回は、その他にpHを3.0～3.5に調整した場合のクロム酸濃度と電極電位の関係を求めた。イオン会合体濃度2×10^{-5}Mのニトロベンゼン溶液5mlにPVC 0.9gを混合して作製した電極を使用して、試料溶液のpHを3.0～3.5に調整して測定した結果を図2に示す。よって、イオン会合体濃度2×10^{-5}Mの電極を使用して測定すれば、クロム酸濃度10^{-2}～10^{-5}Mの範囲で定量可能な再現性の良い測定結果を得ることが出来る。

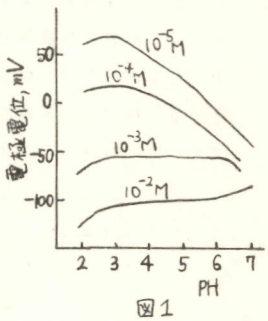


図1

前回はクロム酸を抽出するのに使用するTnOA量はクロム酸量の5倍であったが、今回はTnOA量を増加した場合を検討した。TnOA量が増加するとネルンスト式に従う直線範囲が狭くなった。水に難溶性のPVCの可塑剤であるフェニルアルキルアルコール類を電極に加えた場合についても検討したが、良好な結果は得られなかった。

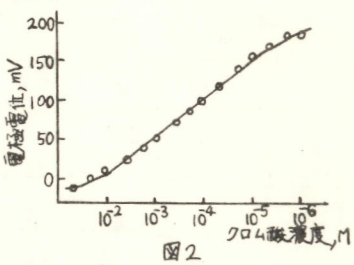


図2

Yoshinao Bundo

B225　化学修飾ガラス膜イオン選択性電極の研究

前田浩平、　岡崎　敏
（京都大学理学部）

4級アンモニウム塩をイオン交換体として用いる陰イオン選択性電極は、膜中にイオン交換体をいかに安定に保持させるかが大きな課題となってきている。特にＰＶＣマトリックス中にオクチルトリメチルアンモニウム塩を保持させたイオン交換膜は陰イオン選択性電極として広く利用されてる。

今回演者らは、多孔質ガラス膜にイオン交換体を化学修飾により固定した機能性ガラス膜電極を開発し、その基礎検討を行なった。

固定化イオン交換体としては、2種の4級アンモニウム塩（長いアルキル鎖を有するものと短いアルキル鎖を有するもの）について検討した。また比較のため、ヘキサメチルジシラザンを用いて、ガラス膜表面をメチル基で覆ったものについても検討した。

Fig. 1. に、今回作成した化学修飾ガラス膜電極のCl^-イオンへの応答曲線を示した。未処理ガラス膜（◑）及びＨＭＤＳ処理ガラス膜（◐）間の応答挙動の差異は、化学修飾の効果をよく表わしている。未処理ガラス膜で陽イオン応答がみられるのは、ガラス表面のシラノール基（Ｓｉ－ＯＨ）が陽イオン交換体の役割を果しているためであると考えられる。

Table 1. に、修飾ガラス膜の選択性を Capriquatを用いたＰＶＣ膜イオン電極と比較して示した。アルキル鎖がトリメチルの場合には無機イオン間の選択性にほとんど差がみられないのに対して、オクタデシル鎖ではほぼＰＶＣ膜と類似の傾向を示すが、陰イオン間の選択性の順序に一部相違がみられた。オクタデシル鎖修飾ガラス膜は、$SO_4^{2-} << Cl^- << Br^- < NO_3^- << ClO_4^- < SCN^- < pTS^- << C_8H_{17}SO_3^-$ の順に高い選択性を示した。

化学修飾ガラス膜は、液体イオン交換膜を単純化したものと見なし得るので、応答特性、選択特性に対するイオン交換対の性質や、有機溶媒効果等についての考察がより明確に検討できるものと考えられる。

また、これまでの液膜型電極では、膜の材質が侵されるために、非水溶媒中のイオンの測定が困難であったが、化学修飾ガラス膜は安定であり、非水溶媒中のイオン活量の測定にも適用できると考えられる。

その他、種々の官能基を固定化することが可能であり、さらに筒状多孔質ガラスに同様の修飾をほどこしてフロー系におけるセンサーとして利用できるなど、広範囲の応用が期待される。

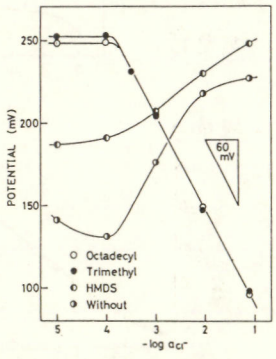


Fig.1.Response Curves of Modified Glass Membranes

K. maeda　and　S. okazaki

Matrix	Ion-exch.site	Sensitive to	log Kij Cl^-	Br^-	NO_3^-	SCN^-	ClO_4^-
Glass	$-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3$	Cl^-	0	−0.01	−0.01	−0.1	−0.1
Glass	$-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-C_{18}H_{37}$	Cl^-	0	0.65	1.10	2.48	2.24
PVC	$CH_3-N^+(CH_3)_2-C_8H_{17}$	Cl^-	0	0.74	1.17	2.82	3.58
Glass	$-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3$	ClO_4^-	−−0.03	−−0.02	−−0.01	−+0.02	0
Glass	$-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-C_{18}H_{37}$	ClO_4^-	−2.14	−1.56	−1.20	+0.11	0
PVC	$CH_3-N^+(CH_3)_2-C_8H_{17}$	ClO_4^-	−3.72	−3.09	−2.39	−0.96	0

Table 1. Selectivity Coefficients of Modified Glass Membranes

B 226

キノノイド修飾電極を用いた重金属イオンセンサー

神奈川大学 工学部　藤井 明　新井五郎　安盛岩雄

1　目的　キノノイド修飾電極にメルカプト基を導入し、これに目的とする重金属イオンを反応させメルカプチドを作る。そして、このようにして得た修飾電極を用いて、重金属イオンセンサーとしての機能性および耐久性を検討する。

2　方法　キノノイド修飾電極をチオ硫酸ナトリウム溶液に浸し、キノン環にチオ硫酸イオンを求核付加させた。次にこの電極を電解還元してジスルフィド結合(−S−SO$_3^-$)の還元開裂を行ないメルカプト基を生成した。そして、この電極を重金属イオン(Hg^{2+}, Ag^+ Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+})を含む溶液中に浸しメルカプチドを形成させた。目的とする重金属イオンの濃度測定は、この修飾電極と飽和甘コウ電極との電位差を求めることにより行なった。また、このようにして作製した修飾電極の耐久性テストは、目的とする重金属イオンを含む溶液にこの電極を数週間浸して放置した後、測定値の再現性を確かめることにより行なった。さらに、妨害イオンの影響についても若干の検討を行なった。

3　結果　0.1 mol·dm^{-3} の KNO_3 溶液中に目的とする重金属の硝酸塩を溶解し、1×10^{-3} mol·dm^{-3} から 1×10^{-7} mol·dm^{-3} の濃度範囲でイオン活量と電極電位の関係を求めた。Hg^{2+} イオンの場合(Fig.1)，1×10^{-6} mol·dm^{-3} まで直線関係が得られた。また、妨害イオン(Ag^+ イオン、Cu^{2+} イオン、Cd^{2+} イオン、Pb^{2+} イオン)の影響は、約十倍濃度まで全く認められなかった。Ag^+ イオンの場合(Fig.2)，1×10^{-6} mol·dm^{-3} まで直線関係が得られた。また、妨害イオン(Cu^{2+} イオン，Cd^{2+} イオン，Pb^{2+} イオン，)の影響は全く認められなかった。しかし、Hg^{2+} イオンが共存すると、百分の一の濃度までも、影響が認められた。

また、耐久性テストをした結果、両電極とも極めてすぐれた性能をもつことが確かめられた。この他に、Cu^{2+} イオン、Cd^{2+} イオン、Pb^{2+} イオン、$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ イオンでもこの型の電極が優れたセンサー能力をもつことがわかった。

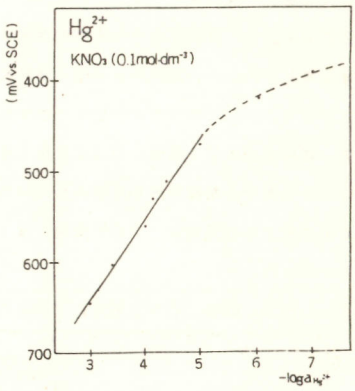


Fig.1

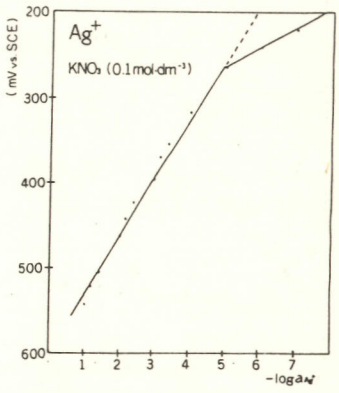


Fig.2

A·fujii　G·arai　I·yasumori

B227　イオン注入による鉄表面の着色（II）

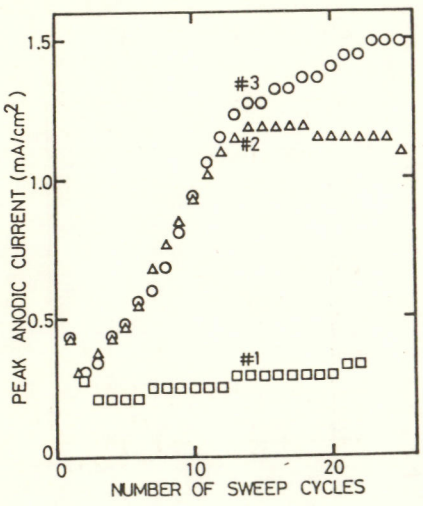
埼玉工業大学　岡部芳雄
理化学研究所　高橋勝緒　岩木正哉

はじめに　鉄中への$Ti^+ - O^+$二重イオン注入において、イオン注入した金属イオンの酸化状態へ影響を及ぼすO^+イオン注入の効果を調べている。　この二重注入試料を酢酸緩衝溶液中でのサイクリックボルタムメトリによる処理の後、試料表面が濃青色や茶色に着色されることが見出され、この現象のTi注入量、O注入量依存性を報告した［1］。　本研究では、注入試料の電極挙動と着色表面の状態との関係について述べる。

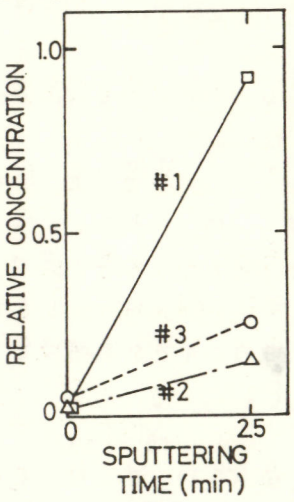
実験　純度99.9%の純鉄にTiを1×10^{17} Ti^+/cm^2，150keVで注入した後、Oを$1\sim2\times10^{17}$ O^+/cm^2，50keVで注入し、試料を作成した。　試料＃1はTi注入試料（1×10^{17} Ti^+/cm^2，150keV）、試料＃2および＃3は$Ti^+ - O^+$二重イオン注入試料（＃2；1×10^{17} Ti^+/cm^2 150keV＋1×10^{17} O^+/cm^2 50keV，＃3；1×10^{17} Ti^+/cm^2 150keV＋2×10^{17} O^+/cm^2 50keV）のものである。　各試料をpH5の0.5M酢酸緩衝溶液中でサイクリックボルタムメトリにより処理した。　電極電位掃引範囲および電位掃引速度はそれぞれ、－0.7～＋1.0V vs. SCEおよび50mV／sであった。

結果　図1に各試料電極の鉄のピークアノード溶解電流値と電位掃引回数との関係を示す。　二重注入した試料電極は、Ti単独注入と比較し、ピークアノード電流値が大きいことが分る。　試料＃1は無着色、＃2は茶色、＃3は濃青色に着色された試料である。　各試料のアノード電流による電気量は、試料＃1では91mC／cm^2、試料＃3では191mC／cm^2、試料＃2では205mC／cm^2であった。　XPS測定から得られた鉄の試料表面での深さ方向濃度分布を図2に示す。　試料表面での鉄の残存量は、最表面では著しい差は認められない。　然しながら、図から分る様に、アノード電流電気量の小さい試料＃1では、試料表面層の鉄の残存量は多く、電気量が大きくなると、鉄の残存量が少なくなっていることが分る。　これはサイクリックボルタムメトリにより、試料電極表面の鉄が選択的に溶解していると思われる。　その結果、電極表面のTi濃度が相対的に高くなっていることが認められ、試料の色彩変化と対応づけられた。　また、試料＃3を－0.25Vで定電位電解した場合も同様の結果が得られた。　この場合、サイクリックボルタムメトリで発色した色で着色するのに要する電気量は、定電位電解のほうが少なく、色の均一性はサイクリックボルタムメトリで発色したほうが良好であることが分った。

［1］　岡部、高橋、岩木；電気化学協会第51回大会講演要旨集、4月、福岡（1984）198。



← 図1．各試料電極のピークアノード電流値と電極電位掃引回数との関係。



→ 図2．試料表面での鉄の深さ方向濃度分布。スパッタ時間，3～4 nm／min.

Y. Okabe, K. Takahashi, M. Iwaki

B 228

キャスティングおよびプラズマ重合法により作成した高分子修飾電極の電気化学的挙動

茨城大学教養部
○本田克典・永本明・長田義仁

1)クシ型電極上に各種有機化合物のキャスティング膜(C-膜)及びプラズマ重合膜(P-膜)を作成しサイクリックボルタンメトリー(CV)より求めたフェリシアン酸イオン($[Fe(CN)_6]^{3-}$)の透過性の変化から膜表面における相互作用並びにメカノケミカル収縮機構を考察した。

2)クシ型電極は日立化成(株)を使用した。コーティングしたポリマーはポリメタクリル酸(PMAA),ポリアクリル酸(PAA),ポリビニルピリジン(PVP)であり,C-膜はグリセリンを含むポリマー溶液に浸した後110℃で乾燥して,P-膜は13.56MHzのプラズマ装置を用いて作成した。CVは$K_3[Fe(CN)_6]=10^{-2}$M,$[KCl]=10^{-1}$M,掃引速度10^{-2}mV/sで行なった。

3)図1に各ポリマーのC膜,P-膜のpHに対するピーク電流値を示す。C-PMAAがpH増大と共に透過性が増大するのに対し,P-PMAAでは変化が見られないのはカルボキシル基の解離による膜の膨潤性が小さいためであろう。これに対しPAAがPMAAとは逆にP-膜の方がC-膜よりもpHの効果が大きいのは極めて興味深い。C-PVPは他とは逆に低pHで膨潤するため,pHの減少と共に透過性が増大したがP-PVPはその傾向が小さい。

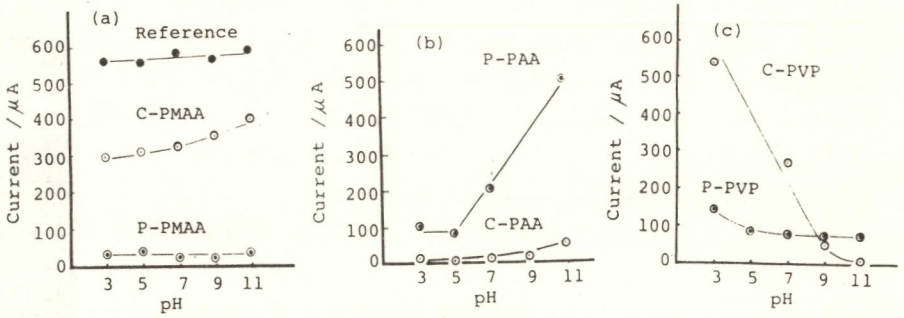


Fig.1 pH dependence of current in $K_3[Fe(CN)_6]$ solution.

次にC-PMAAと異種高分子との高分子間コンプレックス形成による透過性の変化を調べた。0.1wt%の各高分子溶液に浸した電極を取り出しそのCVから求めたピーク電流値を経時的にプロットしたところ図2のようになった。コンプレックス形成後しばらくはPMAAのみのものより透過性は小さいが,次第に透過性を増し遂にPMAAのみの値を超える。これはコンプレックス形成による膜のメカノケミカル収縮が透過性の増大をもたらしたためである。したがってPMAAのみの値を超えるのに要する時間は収縮の大きさを示しているものと思われる。PEGとのコンプレックス形成が他に比べ特異的に大きな収縮をもたらしていることがわかるが,これはPenetration Mechanism[1]に一致する。

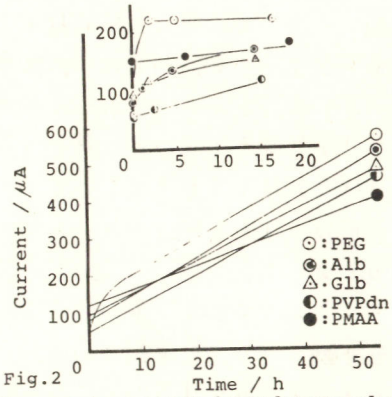


Fig.2 Changes in current by polymer-polymer Complexation of PMAA membrane with time.

文献 1) Y. Osada, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 18, 281(1980).

K. Honda, A. Mizumoto and Y. Osada

B 229　プラズマ重合法による結晶性アントラセン薄膜の作成とその特性

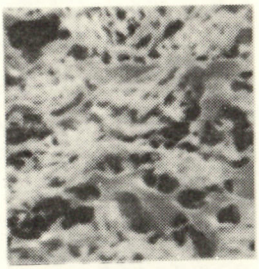
茨城大学教養部　°水本 明・長田義仁

1)分子結晶性が良いと思われるアントラセンを用い、高周波および低周波プラズマにより結晶構造を保持した重合膜の作成を試み、その構造並びに光学的・電気的特性を蒸着膜と比較した。

2)プラズマ重合は、高周波(13.56MHz)および低周波(90 kHz)電源により、内部電極型反応器を用いて行なった。モノマーは反応器内に実存させ、ヒーターにより加熱・昇華した後、プラズマと接触させ重合した。

3)高モノマー濃度での重合(イオン蒸着:ID)では不透明な堆積物の膜が得られ、光学顕微鏡・電子線散乱より結晶性であることがわかった。ID膜は蒸着膜(VD)と異なり、10^{-5} torr の高真空下に数時間放置しても全く昇華せず安定であり、SEMによる表面構造観察が可能である。図1(a)に高周波,(b)に低周波によるID膜のSEM写真を示す。高周波では一片10数μmの板状結晶が生成しているが、低周波ではion bombardmentにより結晶構造が壊されていることがわかる。低モノマー濃度では、透明で表面平滑なプラズマ重合膜(PP)が得られた。ITO上に作成したPP膜のSEM写真を図1(c)に示す。図中左側は未被覆ITO,右側は重合膜である。


(a) ⟼ 25μm


(b) ⟼ 2μm

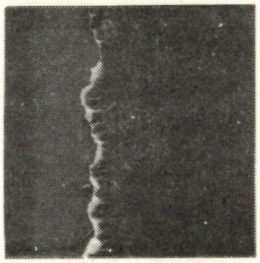

(c) ⟼ 25μm

Fig.1 SEM of Anthracene films

図2(a)-(c)にIDおよびVD膜のI-V特性を示すが、特異的な差異は認められなかった。アントラセンに対し、10^{-3} molのアントラキノン(AQ)をドープすると、いずれも導電性の上昇が見られたが、プラズマのドーピング効果は、蒸着よりも小さかった。図2(d)にPP膜・(e)にAQドープしたPP膜のI-V特性を示すが、ドーピングにより導電性の低下が見られた。(e)では1V以下と1~5V付近とではその導電機構が異なることが示唆される。

VD膜は青色螢光であるのに対しID膜は緑色を呈しており、そのスペクトルはいずれもRedシフトしたものであった。

また、エレクトロルミネッセンス発光挙動についても検討を加えたのであわせて報告する。

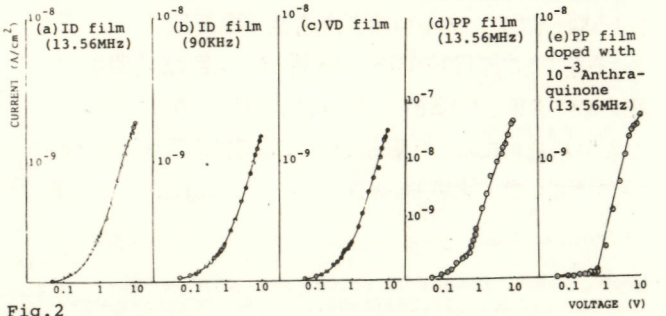


Fig.2 I-V characteristics of ITO-Anthracene-Au systems

A. Mizumoto and Y. Osada

B 230

液晶膜被覆電極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　°岡島武義，広川友明，大坂武男，小山　昇

（目的）　我々は、これまで高分子膜被覆電極の様々な機能性について報告してきた。[1-3] ここでは、高分子／液晶複合膜被覆電極を用いて、溶存レドックス化学種に対するこの複合膜のイオン透過性を検討した結果、液晶が本来持つサーモトロピックな性質が膜透過に反映する電気化学的応答が得られたので報告する。[4]

（方法）　複合膜材料として、液晶物質にN-(4-etoxybenzylidene)-4'-n-butylaniline（ＥＢＢＡ）、またその支持高分子にPolycarbonate（ＰＣ）を用いた。ＥＢＢＡ／ＰＣの重量混合比が50／50，60／40，70／30，および80／20のＥＢＢＡ－ＰＣ溶液（0.5wt%）を調製した。マイクロシリンジを用いて，これらのＥＢＢＡ－ＰＣ溶液の一定量を炭素電極上に取り、自然乾燥させることによって複合膜被覆電極を作製した。この電極を用いて、液晶の転移温度（31℃；結晶－ネマチック）の前後（25℃及び50℃）で、サイクリックボルタンメトリー及び対流ボルタンメトリーにより、複合膜のイオン透過性を調べた。

（結果）　図１は、25℃及び50℃において、ＥＢＢＡ－ＰＣ(70/30)複合膜被覆電極で得られた溶存化学種$Fe(CN)_6^{3-/4-}$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示す。ＥＢＢＡが結晶状態である25℃のときは(1-A)、酸化還元応答が見られなかったが、液晶状態にある50℃のときはその応答が見られ、ピーク電流値(i_p)は電位走引回数と共に増加し、約10分後に定常状態に達した。膜厚が同じ場合、i_pの値は複合膜のＥＢＢＡ含量が多くなるにつれて増加した。またＰＣのみを被覆した電極では、25℃及び50℃で酸化還元応答は観察されなかった。図２は、ＥＢＢＡ－ＰＣ(70/30)複合膜被覆円板電極で$Fe(CN)_6^{3-}$の還元反応に対して得られた対流ボルタモグラムを示す。25℃のときは、限界電流は得られなかったが、50℃のときは、限界電流が得られた。この限界電流値は、膜厚の増加と共に減少した。これらの事実により、電極被覆膜として用いたＥＢＢＡ液晶のサーモトロピックな性質が、この膜の$Fe(CN)_6^{3-}$イオン透過に反映されていると考えられる。さらに、膜厚及び$Fe(CN)_6^{3-}$濃度を変え、$Fe(CN)_6^{3-}$の還元反応の限界電流値の回転数依存性の解析（Koutecký－Levich解析）に基づいて、膜中での$Fe(CN)_6^{3-}$の拡散過程について詳しく検討した。

1) Y.Ohnuki, H.Matsuda, T.Ohsaka and N.Oyama, J.Electroanal.Chem., 158, 55 (1983).
2) N.Oyama, Y.Ohnuki, K.Chiba and T.Ohsaka, chem.Lett., 1759 (1983).
3) 千田貢，相沢益夫，小山昇 高分子機能電極 学会出版センター (1983).
4) N.Oyama, T.Ohsaka, T.Okajima, T.Hirokawa, T.Maruyama and Y.Ohnuki J.Electroanal.Chem., Submitted.

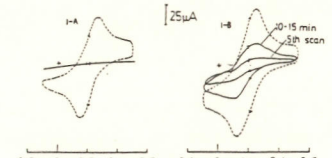


図1 Cyclic voltammograms obtained at both a bare and an EBBA/PC composite membrane-coated graphite electrodes in an aqueous solution containing 1.0 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ + 0.2 M Na_2SO_4 + H_2SO_4 (pH = 2.6) at potential scan rate 200 mV s^{-1} at the temperature of 25.0°C and 50.0°C.
(1-A) at 25.0°C (1-B) at 50.0°C
(----) at a bare graphite electrode;
(—) at an EBBA/PC composite membrane-coated graphite electrode (EBBA of 70 wt %)

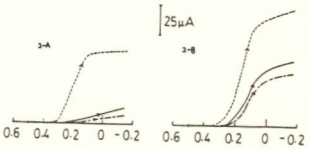


図2 Typical steady-state current-potential curves for the reduction of $Fe(CN)_6^{3-}$ ion at both a rotating disk bare graphite electrode and a rotating disk graphite electrode coated with the EBBA/PC composite membranes. (A) at 25.0°C; (B) at 50.0°C. (----) at a bare graphite electrode; (—) at a graphite electrode coated with the 70/30 (EBBA/PC wt %) composite membrane (the total amount to EBBA and PC: 5.06×10^{-5} g); (— · —) at a graphite electrode coated with the 70/30 (EBBA/PC wt %) composite membrane (the total amount of EBBA and PC: 7.59×10^{-5} g). Electrode rotation rate: 400 rpm. Scan rate: 5 mV s^{-1}. Solution composition: 1 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ + 0.2 M Na_2SO_4 + H_2SO_4 (pH 2.6).

T.Okajima, T.Hirokawa, T.Ohsaka, N.Oyama

真空技術と低圧・高圧化学

C101～C112

C　会　場

C 101

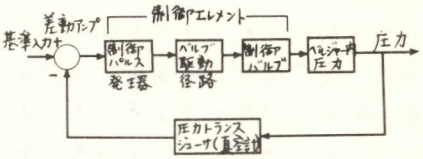
高真空下における電磁バルブによるガス圧制御

(電気通信大学) 坂田 明、和田節子、水谷孝男

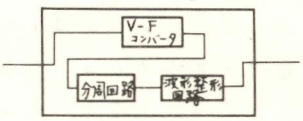
(目的) 低圧(10^{-2}～10^{-3} Pa)のガス圧・ガス流制御のシステムは高価である。筆者らは簡易で廉価である自動車燃料の噴射バルブに着目し、その真空系への応用の可能性を検討した。

(実験) 実験は(1)真空系へバルブを装着するためのアダプターの選定。(2)バルブの駆動条件と真空系へのガス(空気)流量の関係。(3)圧力制御のためのアナログ、フィードバック回路の設計、の三項目にわたりおこなった。

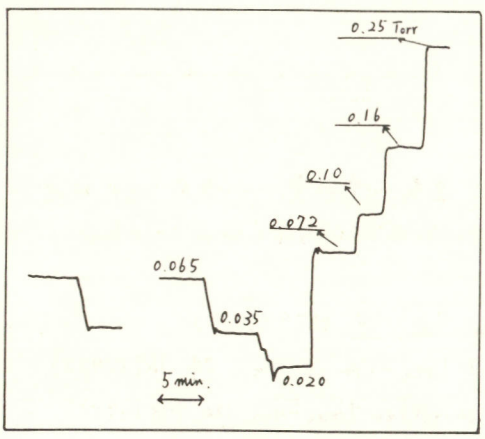
制御システムのブロック線図

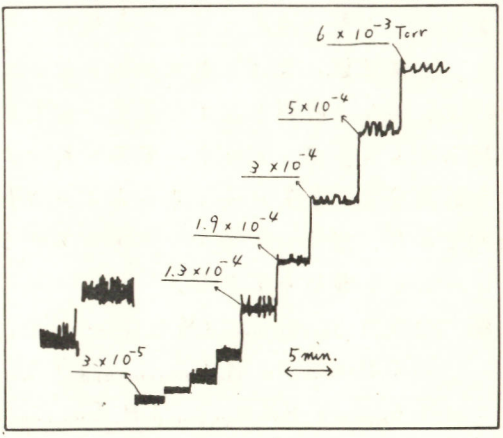


制御パルス発生器



(結果) 電磁噴射バルブは自動車エンジンの排気量の大きさに応じて数種あり、形は同じであるが電磁弁の引き上がる距離(リフト)に応じて色わけしてある。市販の4種のバルブをテストしたがいづれも10^{-4} Paの真空系(140lのフッ素ゴムシールのステンレスベルジャーを6吋DPで排気する)のガス放出と同程度かそれ以下のリーク量であった。同じ真空系を用い電磁バルブのソレノイドの駆動条件(パルス波高とパルス中)とガス流量の関係を測定した。その結果、(A)ソレノイドのスムーズな開放には100 PPSが適当である。(B)パルス中が大きい時(>0.5 msec.)には、パルス中と流量との相関は極めてよい。パルス中の小さい時(0.2～0.5 msec.)では相関は悪くなる。1パルスの最小流量は$5\mu l$(1気圧)であった。圧力制御の結果を図2に示した。10^{-2}～10^{-1} Paはピラニ真空計、10^{-1}～10^{-2} Paはペニング真空計、10^{-2}～10^{-3} PaではBA真空計を用いて圧力制御をおこない、良好な結果を得た。





Sakata Akira, Wada Setsuko, Mizutani Takao

C102

放電により生成した窒素－水素化合物のゼオライトへの吸着

青山学院大学 理工学部　内倉 健，神崎 愷
松本 修

（目的）アンモニアのゼオライトへの吸着は古くから知られている。[1] 一方、窒素－水素放電プラズマにより NH_x ($X=0\sim4$) が生成され、金属表面における NH_x の吸着[2]や冷却トラップにおける アンモニア生成[3]などが報告されている。本研究においては窒素－水素高周波放電プラズマを用いてゼオライト(13X)に窒素－水素化合物を吸着することを目的とした。

（方法）高周波電力は周波数13.56 MHz、出力～200 W で放電管に移送し窒素または窒素(80%)－水素(20%)放電プラズマを発生させた。ゼオライトはモレキュラシーブス(13X, 1/16 in. ペレット)を用い、ガスはボンベより流量計および圧力計により、流量20 ml/min、圧力5 Torr に調節して放電管に導入した。常温において吸着させるように放電管の下流にU字トラップを設け、その中にゼオライトを入れた。放電後、ゼオライトを取り出し、定性および定量分析を行なった。次に吸着物の判定は赤外吸収スペクトルおよびゼオライトの昇温脱離における質量分析、発光分光分析により行なった。またプラズマ診断として発光分光分析を行なった。

（結果）ゼオライトを入れた石英ボートを放電部の中心および数cm上流、下流に置いた際は吸着物は見られなかった。U字トラップ中のゼオライトへの吸着はケルダール法および蒸留ネスラー吸光光度法で窒素として定量した。吸着量は30分間放電でゼオライト1g当たり 0.90 mg であり、放電時間の増加に伴って増加した。赤外吸収スペクトル測定によっては窒素放電において何も観測されなかったが窒素－水素放電では図1に示すように 1400 cm^{-1} 付近にアンモニウムイオン(NH_4^+)による吸収が認められた。吸着後のゼオライトの昇温脱離における質量分析の結果、95℃前後に窒素のピークを示したが NH, NH_2, NH_3 は認められなかった。また水と水素は温度に対して直線的に増加した。昇温脱離における発光分析においても NH, NH_2, NH_3 は観測されず、窒素、水素が弱く認められた。プラズマ中の発光分析により窒素励起分子、窒素分子イオンおよび NH が観測された。脱水したゼオライトにおける吸着についても検討中である。

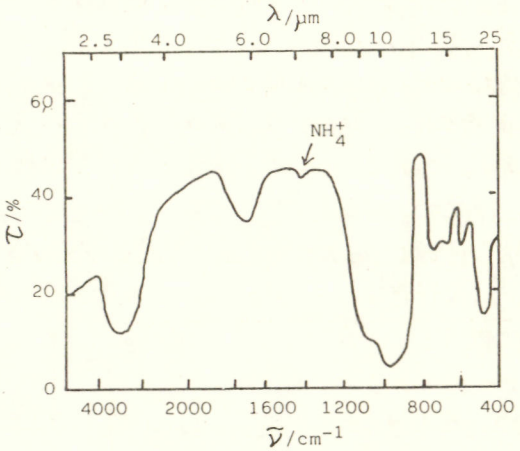


図1. 窒素-水素放電からの生成物が吸着したゼオライトの赤外吸収スペクトル

文献
1) R.M. Barrer and R.M. Gibbons, Trans. Faraday Soc., 59, 2569 (1963).
2) O. Matsumoto, M. konuma and Y. kanzaki, J. Less-Common Met., 84, 157 (1982).
3) George Y. Botchway and M. Venugopalan, Z. phys. Chem. Neue Folge, 120, 103 (1980).

T. Uchikura, Y. kanzaki, O. Matsumoto

C 103

イオン化蒸着によるダイヤモンド薄膜の結晶構造

農工大・工　佐藤裕太　毛利敏男　難波義捷

メタンガスのID法によって作製された膜は、電子顕微鏡のTED像の結果より非晶質カーボン膜、グラファイト状カーボン膜、ダイヤモンド状カーボン膜の3つのタイプに分けられる。この中でダイヤモンド状カーボン膜は、ダイヤモンド構造をした微結晶を多量に含んでいることが分った。[1] Fig.1はその結果を示す。即ち、ダイヤモンド状カーボン膜のTED像は、天然ダイヤモンドのTED像とよく一致している。そこで今回は、ダイヤモンド構造をした微結晶に着目し、結晶粒のサイズが膜厚の増加と共にどのように変るかについて、電子顕微鏡を用いて調べたので報告する。

実験方法は、純度99.99%のメタンガスを用い、ガス圧を0.08～0.1 Torrで温度300°Cに熱したMgO基板に100～400Vの電圧を加え、イオン電流密度を1mA/cm²で行った。

Fig.2の写真は結果の一例で、Aの膜厚は約100Å程度、Bの膜厚は約500Å程度である。A, BのTEM像は暗視野の写真で、結晶粒のサイズが明視野像よりもはっきりと観察される。また、右側の写真はTED像である。これより結晶粒のサイズは、Aのように膜厚が100Å程度の場合、100Å以下であり、Bのように膜厚が500Å程度になると300Å程度になる。また、A, Bの回折像を比較すると、Aの回折リングの線は細くてシャープであるのに対して、Bの回折リングの線は多少太目で凸凹している所もある。この違いは、AよりBの方が結晶粒が大きいことを表わしている。

以上のことから判断して、ダイヤモンド状カーボン膜の結晶粒は、膜厚が増加すると共に成長しているものと考えられる。

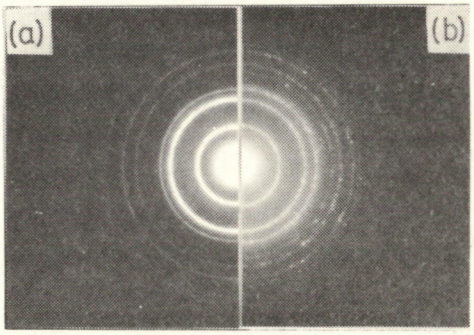


Fig.1. 200KV電顕によるTED像
(a) ダイヤモンド状カーボン膜
(b) 天然ダイヤモンドパウダ

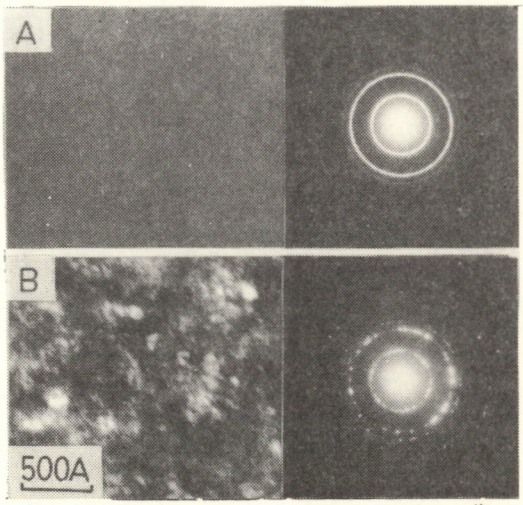


Fig.2 ダイヤモンド状カーボン膜のTEM像, TED像.

1) T. Mori and Y. Namba, J. Appl. Phys. 55, 3226 (1984)

Sato Yuta　Mori Toshio　Namba Yoshikatsu

C 104　　イオン化蒸着によるダイヤモンド薄膜の成長機構

農工大・工　　斉藤新一　中田義昭　毛利敏男　難波義捷

序；従来、メタンのイオン化蒸着（ID）法によって作製した炭素膜は、種々の測定を通して、ダイヤモンド微結晶を多量に含む膜であることを報告してきた。しかし、その成長機構等、理論面ではまだ不明な点が多い。そこで今回は、成長機構解明を目的として、基板に到達するイオンと実際に膜を構成する炭素原子の量的関係、即ち、イオン電流密度（J_i）と蒸着速度（R_d）の関係に着目し、これを測定し、検討したので報告する。

実験方法；Fig.1は測定に用いた装置の概略である。イオン電流の測定には、ファラディー・ケージを用い、ガス雰囲気中の放電等の影響を防ぐため、これをシールドした。蒸着速度は、ファラディー・ケージ中で膜をSi上に蒸着し、膜厚をほぼ3000 Å 一定として、蒸着時間より算出した。

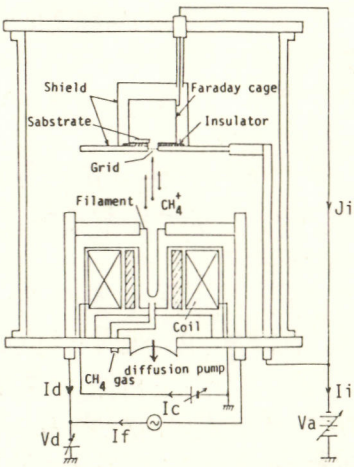


Fig.1 Schematic diagram of measurement system

結果及び検討；Fig.2は加速電圧VaをパラメータとしたJ_i-R_d特性の測定結果である。また図中の直線は、基板に到達したイオンだけがすべて膜となるという仮定の下で、J_i-R_d特性を算出したもので、膜がダイヤモンド、グラファイト、無定形炭素の場合をそれぞれ示す。

両者を比較すると、測定したJ_i-R_d曲線は、いずれの直線よりも上側にある。これは、基板に到達するメタンイオンよりも膜を構成する炭素原子の方が多いことを示す。換言すれば、炭素原子を含む中性粒子、おそらく雰囲気中のメタン分子が、膜となっていることを示している。Fig.2から、膜がダイヤモンドの場合、イオン1個に対し、6～7個の炭素原子が膜となっていることがわかる。

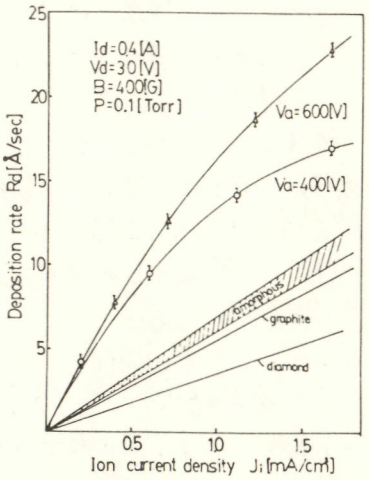


Fig.2 Deposition rate depending on ion current density

一方、ガス圧から基板に衝突するメタン分子の数を計算すると、基板に衝突するイオンの数より多い。即ち、雰囲気中にあるメタン分子のうち膜となるのはごく少数である。これを、数100eVのエネルギーをもつ粒子が基板に衝突すると衝突部付近が局部的にダイヤモンドの熱力学的安定条件を満足するという理論と併せて考えると、基板に衝突するメタンのうち、大きなエネルギーをもったごく少数の"中性"なものが、イオンと共に膜を形成するのではないかと考えられる。

Saito Shinichi　Nakata Yoshiaki　Mori Toshio　Namba Yoshikatsu

C105　イオン化蒸着法によるBN膜の形成

農工大・工・　周 鵬飛　毛利 敏男　難波 義捷

1. まえがき

近年、BN膜は新機能材料として注目されている。BN膜は、絶縁性、熱電導性に優れ、また、明亜鉛鉱（c－BN）においては、高温（700℃以上）でダイヤモンドをしのぐ硬さを持つ。これを薄膜として得ることによって、絶縁性薄膜、電子素子の保護膜、または研削工具として、その応用は多岐に渡ると考えられる。いままでBN膜は化学気相成長（CVD）法[1]、反応性気体スパッタリング法、イオン注入と真空蒸着による薄膜合成（IVD）法などにより製作研究されているが、いずれも単結晶薄膜の作成に関する報告はごくすくない。本研究は電子ビーム蒸着法とイオン化蒸着（ID）法[2]併用し、BN膜の作製を試みた。

2. 実験方法

実験装置の概略図はFig.1に示す。まずベルジャ内を10^{-5} Torr程度に排気し、窒素ガスを導入して圧力は1～3×10^{-3} Torrの範囲内に保った。高融点（2300℃）ホウ素を電子ビームにより蒸着させ、蒸発したホウ素と窒素ガスをイオン化させ、基板上に蒸着させた。基板にはシリコン、ガラス、MgOなどを用い、膜の評価はビッカース硬度、抵抗率、膜面構造、結晶構造等につき行ってきた。

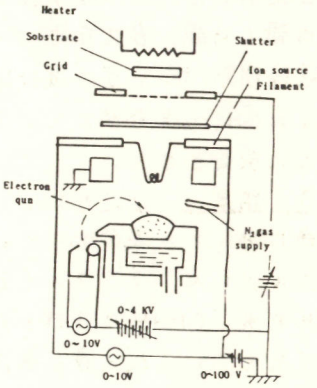


Fig. 1　装置の略図

3. 結果

基板温度、蒸着速度、残留ガスの成分、BとN₂の組成比及びイオン電流密度は膜の硬さと結晶構造に大きな影響をあたえる。実験の結果、基板温度約400℃、蒸着速度約10Å/sec、ガス圧力1～3×10^{-3} Torrなどの条件で、膜は比較的透明かつ硬質で、TEDによる回折像もFig.2に示すように（111）、（220）、（331）などの回折リングが明瞭でえ% 以下の誤差でダイヤモンドのような立方晶型に近い構造になることがわかった。

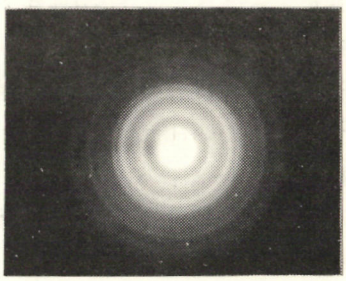


Fig. 2　BN膜のTED像

4. 参考文献

1) 中村，日本化学会誌，5（1983）639．
2) Y. Namba and T. Mōri, J. Vac. Technol. 13 (1976) 693.

Zhou peng Fei　Mōri Toshio　Namba Yoshikatsu

C 106

プラズマ放電による炭素薄膜の作成

東京電機大学 工学部　小林健二，六倉信喜，町 好雄

1. 目的　最近．プラズマ反応技術が注目を集めており．従来の熱反応では非常に困難であった物質の合成も可能となってきた。　その一つにダイヤモンドの合成がある。我々は．ダイヤモンド合成の基礎研究として炭化水素系ガスを用いたグロー放電プラズマによる炭素薄膜の作成を試み．その電気光学的特性及びプラズマ反応に対する検討を行なった。

2. 方法　成膜には．容量結合形のプラズマCVD装置を用いた。　電力供給源には．13.56MHzの高周波電源を使用した。　成膜条件としては．供給電力100W，放電時間1時間，ガス圧力0.2～1.0Torr，基板温度50～200°C，電極間隔1.5cm，ガス混合比0～100%とし．CH_4, H_2混合ガス及びC_2H_4, H_2混合ガスにより炭素薄膜をSi基板及びガラス上に成長させた。

3. 結果　反応ガスとしてCH_4+H_2混合ガスを用いた場合には．その混合比によって透明度の高いi-Carbon．アモルファス．グラファイトの三つの構造をもつ膜が得られたが．$C_2H_4+H_2$ではほとんどの場合．水素を多量に含むアモルファス状の膜しか成長しなかった。　Fig.1，Fig.2にそれぞれCH_4+H_2及び$C_2H_4+H_2$混合ガスにより得られた混合比に対する成膜速度の変化を示す。　Fig.1ではi-Carbon及びアモルファス膜が得られた条件についてのみ示してある。　$C_2H_4+H_2$ガスの場合は．C_2H_4へのH_2の添加によって一度増加しており．プラズマ中の水素ラジカル濃度の成長速度に与える影響が大きいことを示している。Fig.3にはCH_4+H_2ガスを使って石英基板上に得られたi-Carbon及びアモルファス膜の透過特性を示す。　i-Carbon膜では可視領域から紫外領域にわたってかなり透明度が高いことがわかる。赤外吸収特性では．$C_2H_4+H_2$ガスでの膜は2900cm^{-1}付近にピークを持つSP^3C-Hによる吸収が認められたが．CH_4+H_2の場合はほとんど吸収が観測されず．水素の含有量がきわめて少ないことがわかった。

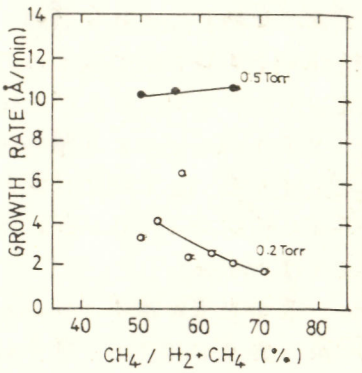


Fig. 1

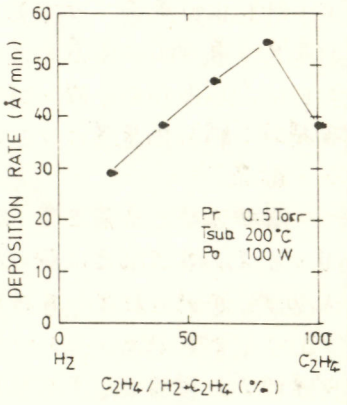


Fig. 2

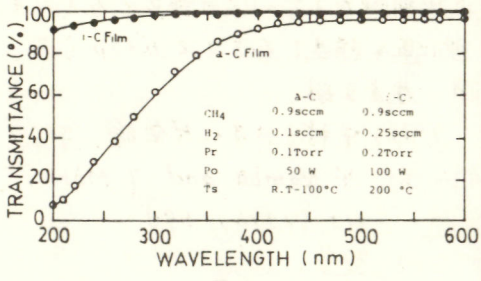


Fig. 3

K. Kobayashi, N. Mutsukura, Y. Machi

C 107

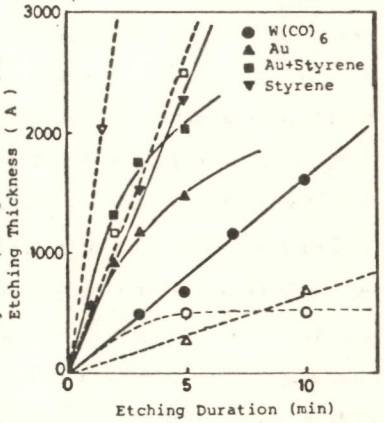
CO_2プラズマによる金属-カーボン混合膜のエッチング

(名大工) 堀　勝、服部秀三(名城大理工)米田高志、森田慎三

1.はじめに　近年光にかわる次世代のリソグラフィ技術として X線が注目を集めている。特にX線リソグラフィ実現に当っては良好なX線マスクの作成が極めて重要な鍵になっている。現在、マスク上のX線吸収材料の加工には、リフトオフ、メッキ法などのウェットプロセスが主流を占める。しかし、我々は、単純なRIE(Reactive Ion Etching)にて吸収材料へパターン加工を行うことを考え、Au-Cr膜を吸収材料に応用し、O_2プラズマにて加工するドライプロセスを提案したり、本報告では、Au、Wおよびそれらの炭素混合膜についてCO_2プラズマエッチングを行ったところ興味ある特性が得られたので報告する。

2.実験方法　Arフロー型プラズマ重合反応装置中に蒸着機能を持たせることにより Au蒸着中にスチレンのプラズマ重合を行い、Au含有量が0～100％のAu-Cr膜を作成した。Wについては、$W(CO)_6$を モノマーガスとしてプラズマ重合を行うことにより $W_xCr_yO_z$膜を作成した。重合中の真空度は0.5 Pa、R.F電力10Wである。平行平板型のエッチング装置にて各薄膜のO_2、CO_2 プラズマによるエッチングを行った。エッチング条件は、入力電力密度2.6 W/cm²、ガス圧0.5 Paである。膜の分子構造、エッチング形状は、IR、ESCA、TEM、SEMにより測定した。

3.実験結果　図にO_2, CO_2プラズマによる各薄膜のエッチング時間とエッチング量の関係を示した。Auに Cを含有させたAu-C_{50}膜は、CO_2、O_2プラズマエッチングにより Auに対して1/2倍のエッチング速度を示した。$W_xCr_yO_z$膜は、O_2プラズマに対しては、表面にW酸化物が形成され、これがO_2プラズマに対するストッピングパワーとなりエッチング速度は飽和する。一方、CO_2プラズマに対しては、160Å/min にてエッチングされることが判った。エッチング機構としては、$W_xCr_yO_z$膜のCO_2プラズマによる$W(CO)_6$揮発物の形成を考えている。これらの薄膜の微細加工には、スチレンをはじめとするEBレジストをマスクとしてエッチングすることを考慮するとCO_2はO_2プラズマに比べスチレンのエッチング速度が小さく(1:3)、EBレジスト対各金属含有薄膜のエッチング速度比を大きくすることが可能である。金属含有薄膜とCO_2プラズマの組合せは極めて有用で新しいエッチング特性を示唆していると考えられ、今後詳細な検討を行っていく予定である。



Open symbols indicate O_2 plasma etching
Close symbols indicate CO_2 plasma etching

謝辞　ESCAの測定をして頂いた堂田中研 鈴木正氏、TEMを観察して頂いた名城大 安藤義則博士に感謝致します。

参考文献　1)堀他　第31回応物学会(1984春季)講演予稿集 P278

M. Hori, S. Hattori, T. Yoneda, S. Morita

C 108

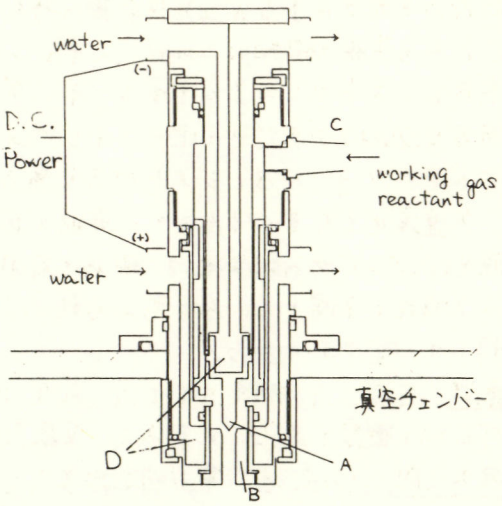
プラズマジェットを用いた真空中での微粒子生成

田辺俊彦、尾中敬、中田好一、上條天夫（東大・理・天文）
坂田朗（電通大・応用理学）、和田節子（電通大・化学）

はじめに： 星のまわりや星間空間には固体微粒子が存在している。これらは星からの質量放出によって出された電離状態あるいは原子状態のガスが冷却する過程で形成されたと考えられる。今までに炭素系と珪素系の2種の粒子の存在が知られているが、その正確な組成や構造については判っていない。我々の実験の目的は原料ガスを高温プラズマ状態にし、それを真空中に吹き出させることにより近似的に天体における微粒子生成の場を作り、得られる粒子と観測との比較から天体の固体微粒子を同定することにある。

実験： プラズマ状態を得る方法としてプラズマジェットを用いた。プラズマジェットとは、陽極陰極間に直流電流をかけて生じたアークプラズマを、陽極にあけた穴から外部（ここでは真空チェンバー）にとり出したものである。この方法ではプラズマ外部を冷却することにより、熱的ピンチ及び磁気的ピンチの2種の効果により、中心集中度の高い安定した高温プラズマを得ることができる。図はアークプラズマを作り出す放電ヘッド部の断面図である。これは放電部、つまり陰極タングステン（A）と陽極クロム銅（B）の電極、及び放電部にworking gas、reactant gas を供給する部分（C）、電極及びプラズマ外側部を冷却する部分（D）、から成っている。真空チェンバーに導びかれたプラズマは、約200 torr Ar雰囲気で急冷され、微粒子を作る。ここではプラズマのworking gas としては Arを用いている。また今回原料ガスとしては、C、Si、O、Hを含み、組成比のいくらか異なる試料を用いた。

結果： できた粒子はどの試料ガスについても形は不規則で、その典型的な大きさは、50 nmであった。これら粒子について行った赤外域の吸収測定の結果について、以下に述べる。(i)、C、Si、O、Hを含むガスからは、その組成比に関係なく、入～9.5 μm, 21 μm と入～12 μm に吸収bandを持つ粒子が得られる。従ってこれらにはSi-OとSi-Cのbondが含まれると思われる。(ii)、Oを含まない試料ガスからは、入～12 μm の吸収しか示さない粒子ができる。(iii)、これらの他に入～3.4 μm や 入6 μm, 6.9 μm 付近にC-Hあるいは C-Oによる吸収と思われるbandが存在し、hydrocarbon 粒子を示唆している。(iv)、これらの吸収bandは、すべてbroadで、粒子はamorphousであると思われる。



T. Tanabé, T. Onaka, Y. Nakada, F. Kamijo, A. Sakata, S. Wada

C 109　グロー放電プラズマを利用した無機化合物の液相直接還元

茨城大学教養部　°山田勝幸　本田克典　長田義仁

1　我々はプラズマ照射によってビオローゲン化合物がDMF溶液中で定量的に還元されることを見いだした（プラズマ還元）[1]。本講演ではヨウ素(I_2)，重クロム酸カリウム($K_2Cr_2O_7$)，フェリシアン化カリウム($K_3[Fe(CN)_6]$)など無機化合物が液相で定量的にプラズマ還元されることを明らかにし，その特徴，機構について考察する。

2　図1に示すような装置を用いた。銅製平行電極板の間に試料のDMF溶液を入れたナス型フラスコを挿入し，固化脱気した後プラズマを所定時間照射し還元を試みた。反応は溶液を真空セル中に移して可視及び紫外の吸光度変化によって追跡した。

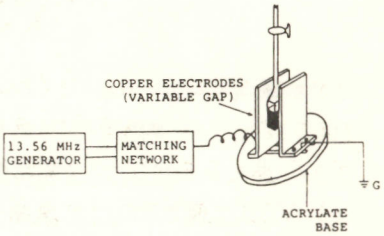


Fig.1 Apparatus for plasma-exposed Reduction.

3　図2にI_2のDMF溶液にプラズマを照射していった時の吸収スペクトルの変化を示す。プラズマの照射とともに溶液の色は黄色から無色になった。スペクトルより急速にしかも定量的にI_2が還元されていることがわかる。種々のI_2濃度及びプラズマ出力依存性より還元速度Rは$R=K[I_2]^{-0.3}[plasma]^0$であることがわかった。

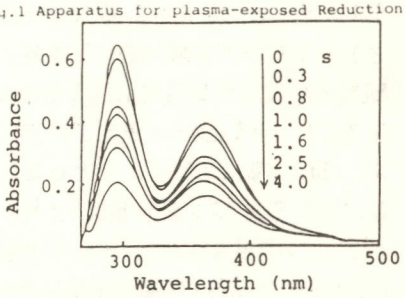


Fig.2 Progressive spectral changes of I_2 with plasma duration (spectra were measured after 5min of plasma exposure). I_2:0.5mM in DMF plasma: 100W.

図3には$K_2Cr_2O_7$のDMF溶液にプラズマを照射した時のスペクトル変化を示す。吸光度は減少し溶液の色は黄橙色から無色に変わっていった。興味深いことはCr^{3+}の吸収（640，400nm）やCr^{2+}の吸収（590，420nm）が見られないことである。これは6価のクロムイオンから0価のクロム金属まで一気に還元されている可能性を示している。

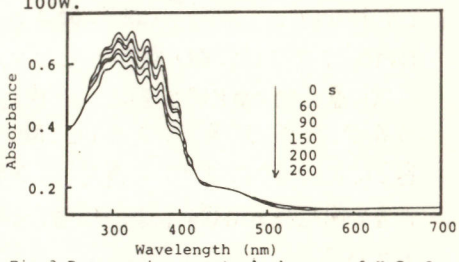


Fig.3 Progressive spectral changes of $K_2Cr_2O_7$ with plasma duration.
$K_2Cr_2O_7$: 0.2mM in DMF , plasma:100W

次に$[Fe(CN)_6]^{3-}$の還元を試みた。図4はプラズマ照射した$[Fe(CN)_6]^{3-}$が$FeCl_3$を加えることによってベルリン青を生成することを示している。ベルリン青は$[Fe(CN)_6]^{4-}$との反応によって生成するのでプラズマによって$[Fe(CN)_6]^{3-}$が還元されたことは明らかである。

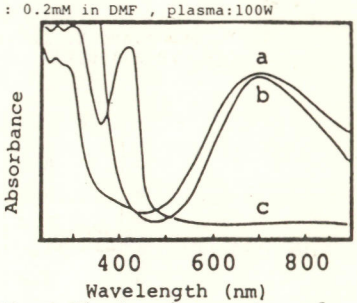


Fig.4 Electronic spectra of $FeCl_3$ mixed with plasma exposed $K_3[Fe(CN)_6]$(a), $K_4[Fe(CN)_6]$(b), $K_3[Fe(CN)_6]$(c).
solvent:DMF containing 50 v/v% of water.

1) Y.Osada and Y.Iriyama, J. Am. Chem. Soc., 104, 2925, (1982).

K.Yamada, K.Honda, and Y.Osada

C 110

グロー放電プラズマを利用した有機化合物の液相直接還元反応

茨城大教養部
°本田克典・山田勝幸・長田義仁

1) 前講演ではグロー放電プラズマ中の高エネルギー電子により無機化合物や金属塩が直接液相で定量的に還元されることを述べた。本講演では有機化合物のプラズマ還元反応が定量的に起こることを明らかにすると共に、プラズマ還元反応がプラズマ開始重合に果たす役割について議論する。

2) プラズマ還元反応は前講演と同様に行ない追跡した。また重合はプラズマ照射物をあらかじめ脱気したモノマー溶液中に導入し、25°Cで後重合した。

3) L-アスコルビン酸のDMF溶液にプラズマ照射したところ図1のように経時的なスペクトルの変化が観察され、反応が定量的に起きていることがわかった。一般にアスコルビン酸は還元剤として知られており、スペクトルの変化からは還元が起きているかどうかはわからない。そこでアスコルビン酸の定量指示薬2,6-ジクロロフェノールインドフェノール(DCPI)による滴定を行なったところプラズマ照射物は未照射のものの2倍のDCPIを還元することがわかった。この機構は図2に示すように(a)気相のプラズマ電子が液相にあるアスコルビン酸にビオローゲン化合物と同様に[1]直接付加して還元し還元体がDCPIを還元する過程と(b)DMF中にトラップされた電子がDCPIを還元する過程が考えられる。しかし(b)の効果は(a)の効果の1/10程度であり、アスコルビン酸がプラズマ電子により直接還元されたことがわかった。この時アスコルビン酸はアニオンラジカルのような形をしていると思われる。アスコルビン酸と同様p-ベンゾキノン、リボフラビンもプラズマ還元が起こることが明らかになった。

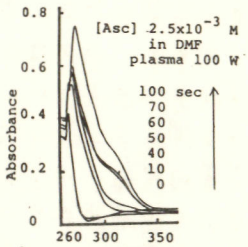


Fig.1 Dependence of absorbance change of L-ascorbic acid on plasma duration.

次に還元物の重合開始能について検討したところプラズマ照射した固体やDMF溶液では重合は起こらなかったがヨウ素、アスコルビン酸、リボフラビンのプラズマ照射水溶液で重合が起こった。これは図3に示したようにプラズマ還元および開始重合が溶媒による酸化還元電位の変化並びに還元物および重合開始種の溶媒和による安定性に支配されていることを示唆している。

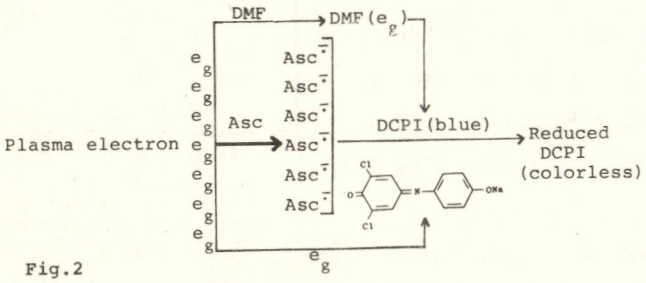


Fig.2 Reduction scheme of L-ascorbic acid.

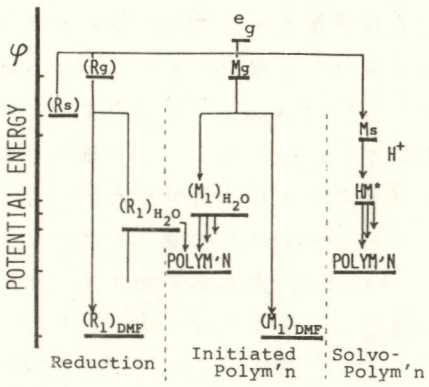


Fig.3 Schematics of plasma reaction.
R : Iodine, L-Ascorbic acid, BV
M : Acrylamide, Methacrylic acid, ..
M_s : Mthacrylamide, AAM, AMPS, ..

文献

1) Y. Osada, and Y. Iriyama, J. Am. Chem. Sci., 104, 2925(1982).

K. Honda, K. Yamada and Y. Osada

C111

高周波プラズマ中でのベンゼンの反応機構に関する考察
―主として重水素効果について―

埼玉工業大学工学部　○矢島龍彦・土屋敦彦・手塚還

1. 目的　一般に，プラズマ内での化学反応は基質分子（A）と電子との非弾性衝突により開始される。反応速度については，反応の律速過程に一電子が関与する場合，次の(1)式に従うことが推定され，アニソールをはじめとする多くの有機化合物について経験的に実証されている。[1] $-\log(A/A_0) = kPr_A^{-1}$ …(1)　；A/A_0 = Aの回収率，k = 定数，P = 供給電力[W]，r_A = Aの供給速度[mmol min^{-1}]。本報ではこの基礎にたち，かつ，ベンゼン-d6 [1-d]の反応との比較を通して，ベンゼン[1]のプラズマ反応機構について考察する。

2. 方法　反応は流通法で行なった。反応圧は1～10^2 Paであった。反応管に巻きつけた銅管コイルに13.56 MHzのラジオ波を誘導結合により印加し，プラズマを発生させた。反応基質はテフロンニードルバルブで流速を調節され反応管へ導入された。プラズマ状態を経た反応基質と生成物は液体窒素上のトラップに捕捉され，ただちにGCにより分析された。

3. 結果　図1は[1]および[1-d]について(1)式の関係を調べたものである。いずれの場合も片対数グラフ上で直線とはならず，Pr^{-1}が大きくなるにつれて，回収率の値は放物線状の曲線に沿って減少している。このことから，これらプラズマ反応の律速過程は一電子過程では説明できないことがわかる。一方，反応速度についてみると，[1]と[1-d]では[1-d]の方が速く，これは一般に知られている重水素効果（D効果）とは逆の結果である。これらの結果は，次のような二電子が関与した反応機構を考えると定性的にではあるがよく説明できる。即ち，[1]は電子との衝突によって電子励起される。生成した励起種は非放射遷移（↜）によって基底状態（$^1A_{1g}$）へと失活するが，この間にさらに電子衝突を受けて反応が進行する。[1]の励起状態（$^1B_{2u}$，$^1B_{1u}$，$^1E_{1u}$など）からの失活では非放射遷移が重要であり，その大部分は異性化などの化学変化を伴う遷移であることが知られている。この遷移速度にはD効果が期待でき，例えば，最底振動レベルからの$^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$遷移の寿命は[1]が130 nsであるのに対して[1-d]は300 nsであり[2]，[1-d]の方が長寿命である。上述の機構で反応が進行するものとすれば，この寿命の差は重要であり，[1-d]の方が反応速度が大きくなることが予想され，図1の結果と一致する。

$$1 \underset{\leftarrow\!\sim}{\overset{e}{\rightarrow}} 1^* \overset{e}{\rightarrow} \text{fragmentation, ionization.}$$

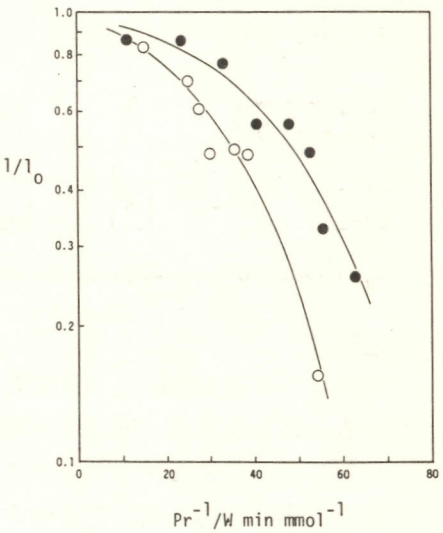


図1.　$1/1_0$とPr^{-1}の関係；
●: [1]，○: [1-d].

1) M.Tezuka and L.L.Miller, J.Am.Chem.Soc., 100, 4201(1978).
2) K.G.Spears, S.A.Rice, J.Chem.Phys., 55, 5561(1971).

T. yajima, A. tsuchiya, M. tezuka

C112　ガラス表面のプラズマ誘起ラジカルとその反応

(岐阜薬大) ○葛谷　昌之，河口　徹，水谷　聖子，奥田　高千代

1．目的

気相モノマーの短時間プラズマ照射によって、後重合がリビング的に持続するという特徴をもつプラズマ開始重合原理はよく理解されていないまゝであり、その解明は興味ある問題である。　本報告においては、プラズマ開始重合における重合開始活性種の長寿命性の“ｏｒｉｇｉｎ”を検索する目的で実施した実験等よりプラズマ処理ガラス表面に化学反応性に富む長寿命性プラズマ誘起ラジカル種が捕捉されている事実を見い出したので、その実験結果の詳細について報告する。

2．方法

ＭＭＡのプラズマ開始重合を以下に述べる二つの方法（Ａ法、Ｂ法）によって実施した。

Ａ法―所定量のＭＭＡモノマーを小アンプルに減圧密封し、この小アンプルを５０ｍＬのアンプルに入れたのち、プラズマ発生用低分子量有機化合物ガスを封入する（０．５Ｔｏｒｒ）。　次いで、５０ｍＬアンプルの上部をプラズマ照射し（１３．５６ＭＨｚ，５０Ｗ，６０ｓ）、所定の条件下で放置したのち内部の小アンプルを割り、後重合させる（Ｆｉｇ．１）。

Ｂ法―５０ｍＬアンプル中で種々の有機プラズマを発生させた後、アンプルを開封し内部ガスを除去する。　次いで、新たに所定量のＭＭＡモノマーを減圧封入して後重合させる（Ｆｉｇ．２）。

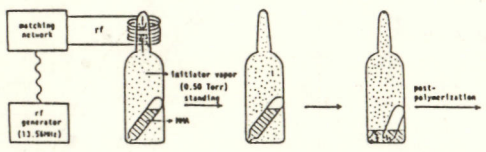


Fig. 1 Schematic representation used for method A.

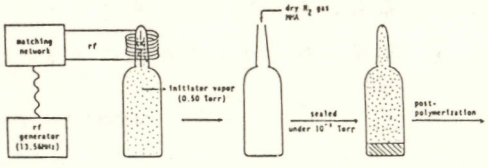


Fig. 2 Schematic representation used for method B.

3．結果

Ａ法における実験結果は放置条件にかかわらず（例えば室温一週間）重合が首尾よく進行することが示され、モノマーの凝縮相外に長寿命性の重合開始活性種が存在していたことを示した。　またプラズマガスが不在のＢ法においても、重合は首尾よく進行し、類似の後重合条件下のＡ法と重合効率にほとんど差異がない事も示された。　この事実はプラズマ発生部位のガラス表面に長寿命性重合開始活性種が存在し、後重合に重要な役割をもつことを示している。　さらに、ガラス表面のプラズマ誘起ラジカル種の存在は、分光学的方法やスピントラッピング法等によっても確認された。

M. Kuzuya, T. Kawaguchi, S. Mizutani, T. Okuda

電 子 材 料

C124～C128
D202～D212
D223～D228

C·D 会 場

C 124

α および β-PVDF蒸着膜特性

横浜国立大学工学部　○三田 和弘，湯田坂 雅子，中西 和美

1. 目的　ポリフッ化ビニリデン（PVDF）は、圧電・焦電効果を示すことにより興味をもたれ、さらに光照射により、バンドギャップの10^3～10^4倍もの開放端電圧が生ずるAPV効果の発見により光電変換デバイスへの応用にも可能性が拡がっている。本研究では、PVDFの2つの結晶構造α，β型のそれぞれについて、真空蒸着法による薄膜生成を試みた。得られた膜の光学的特性および電気的特性により蒸発源にα及びβ-PVDFを用いた場合の違いを調べたので報告する。

2. 方法　真空蒸着の蒸発源試料として用いたα-PVDFパウダーはクレハ製KF-1000 β-PVDFパウダーはクレハ製キナークク200である。蒸発源－基板間距離を3cmとし、真空度3.5×10^{-5} Torrで蒸着を開始した。蒸発源温度は50℃/分で上昇させた。蒸発源温度250℃および350℃で蒸着を行ない、生成した膜の赤外吸収スペクトルおよび電気的特性を測定した。

3. 結果　Fig.1に蒸発源試料としてαおよびβ型PVDFを用いて生成した膜の赤外吸収スペクトルを示す。なお蒸発源試料のαおよびβ-PVDFのスペクトルは(a),(d)に、250℃で蒸着したものを(b),(e)、350℃で蒸着したものは(c),(f)に示した。これより250℃で蒸着した薄膜は1400 cm^{-1}の吸収（C-H変角振動）が、試料(a),(d)に比べ小さくなっているのに対し、350℃で蒸着を行なった薄膜は、ほぼ同様なスペクトルを示し、α,βそれぞれの構造を変えることなく蒸着を行なえることがわかった。Fig.2はα,β-PVDF薄膜おのおのについて、電流-電圧特性を測定した結果である。なお、電流値はバイアスをかけた後3分後の値を用いた。図において熱処理する前のα,βの電流-電圧特性は、それぞれ○,△で示し、120℃で1時間熱処理を行なった後のものを●,▲で示した。図よりβ型のほうが熱処理による効果が大きくβ型の導電率が増加したのは結晶性が良くなったためと考えられる。また、容量測定から熱処理により、β型は誘電率が増加することもわかった。

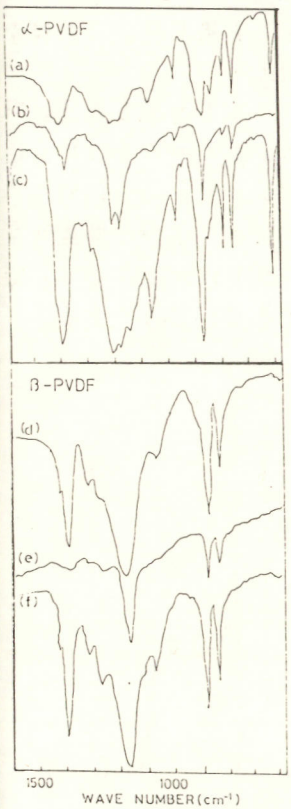


Fig.1 IR spectrum

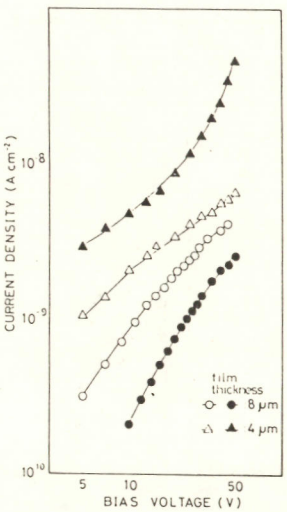


Fig.2 Current-voltage characteristics

K.Mita, M.Yudasaka, K.Nakanishi

C 125

メチルビオロゲン/GaAs接合系の光導電性

横浜国立大学 工学部　°稲葉静江, 湯田坂雅子, 中西和美

1．目的　一般に無機半導体では雰囲気ガスが，その分光感度に影響を及ぼすことが知られているが，ガスに対する選択性は乏しい。一方，有機化合物にはガスに対する選択性が高いものが多い。そこで，無機半導体に有機化合物を組み合わせた系を作ることにより，ガスに対する選択性と，ガス吸着に伴うキャリア濃度変化が大きい複合素子形成が期待される。本研究では，無機半導体として高抵抗であるGaAsを，有機化合物として可逆的に酸化還元反応が起こるメチルビオロゲン（以下MVと略す）を用いて接合系を形成し，その素子の光導電性を明らかにすることを目的とする。

2．方法　GaAsは，昭和電工製，キャリア密度約$10^7 cm^{-3}$の高純度n型ウェハー，MVは，東京化成工業製，純度98%のものを使用した。デバイス構造はcoplanar型とした。GaAsに電極端子用にInを真空蒸着した。まず，GaAsの分光感度を，O_2雰囲気(760Torr)下で，印加電圧1V，波長領域400~1600nmでの光電流を測定した。同様な測定を，Ar，H_2雰囲気の順に行った。次に，この試料のIn電極側にMVを，真空度3.2×10^{-5}Torr，蒸着源温度220°C，で真空蒸着した。この試料に対して，GaAsのみと同様な方法で分光感度を測定した。この接合系についてMVの膜厚を変化させたものについても，分光感度を測定した。

3．結果　図1，図2および図3にGaAsおよびMV/GaAs接合系の分光感度を示す。縦軸I_Pは，（光電流/光強度）の相対値，横軸λは，波長(nm)である。どのグラフにおいても，900nm付近での立ち上がりが鋭く，この吸収は，GaAsのバンドギャップに対応するものと思われる。図1は，GaAsのみのものである。I_Pは，Ar(○)およびH_2(●)雰囲気では，ほぼ等しく，O_2(△)雰囲気では，900nm以下で他の雰囲気よりも増加している。図2および図3は，MVを，それぞれ0.011mg/cm², 0.032mg/cm²を蒸着したものである。GaAsのみと比較すると，900nm以下でのO_2雰囲気でのI_Pの傾きが変化している。また，ArおよびH₂雰囲気でのI_Pがほぼ等しかったのに対し，MVを蒸着することにより，差が生じ，ArおよびH₂ガスに対する選択性が，わずかではあるが，改善されたものと思われる。

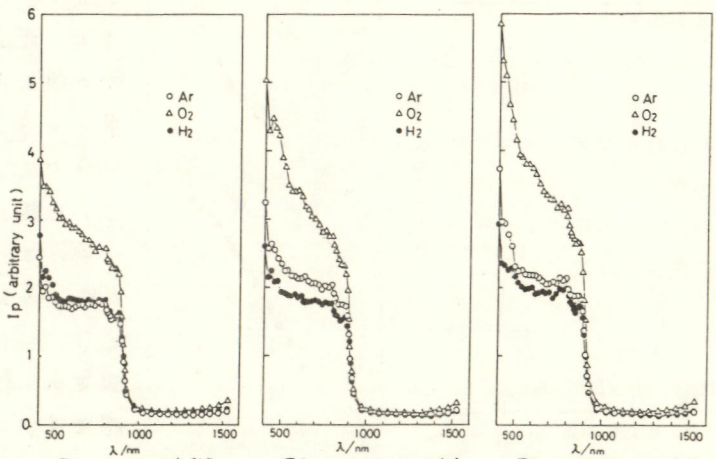


図1　GaAsの分光感度　　図2　MV/GaAsの分光感度　　図3　MV/GaAsの分光感度

S. Inaba, M. Yudasaka, K. Nakanishi

C 126

アニリン系高分子のＭＳセル

東京農工大工学部　°塩崎和良．田坂茂．宮田清蔵

1.目的　我々は、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン(DP)が、ヨウ素と電荷移動錯体を形成し、これを分散させた高分子が高導電性を示すことを見出した。[1] DPはアニリンの二量体に、フエニル基がついた構造である。それゆえ、電解酸化により合成できるアニリン系高分子に注目した。印加電圧を変化させることによりドーピングの状態を制御し、乾燥させた膜を金属と接触させ、金属－半導体(ＭＳ)セルとした素子の、整流特性、光起電力などの電気的特性について報告する。

2.方法　試料は、アニリン[2]及びp-アミノジフェニルアミンを、酸性溶液中にて定電圧酸化し合成した。正極にはAuを蒸着したスライドガラス板を、負極には平滑白金板を用いた。膜のドープ状態の制御は、塩酸及び$LiClO_4$、$[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$等の支持電解質溶液を含む溶液中で行なった。この重合膜を絶乾状態にした後。上部電極としてAlを蒸着し、ＭＳセルを作成した。電流電圧特性は、直流電圧または、超低周波の三角波電圧を試料に印加し、エレクトロメーター及びＸＹレコーダーにて記録した。また、光起電力の測定は、光源として水銀ランプを用いた。なお測定はすべて真空中(~10^{-3}torr)で行なった。

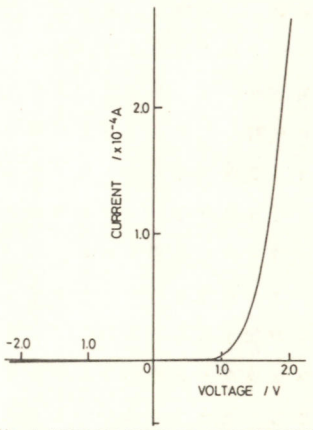


fig.1 CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC FOR Au/POLYMER/Al.

3.結果　電解質溶液中で印加電圧を重合時と逆にし、脱ドープ状態にした膜とAlとの接触によるＭＳセルについて、暗状態で図１のような整流性が観察された。ここでAl側を負にバイアスしたときが順方向であり、また、上部電極をAuにすると整流性が見られないことなどから、Alとポリアニリンの界面でSchottky型の障壁が形成されていると仮定でき、ポリアニリンはＰ型半導体的性質を有していると考えられる。Al側から光を照射すると若干の光起電力(開放端電圧 0.04V 短絡電流 $3\times10^{-8}A/cm^2$)が見られた。アニリンの二量体であるp-アミノジフェニルアミンでも同様の実験を、行なったところ、整流特性及び若干の光起電力が観察された。図２に接合容量電圧特性ついて$1/C^2$-Vのプロットを示した。このグラフでは、バイアス電圧により接合容量が変化しており、このことから空乏層の存在が示される。なお空乏層の幅は1800Åであった。なおドープされた試料については、整流性、光起電力とも見られなかった。

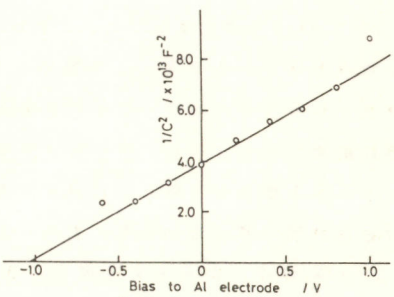


fig.2 $1/C^2$ VERSUS APPLIED VOLTAGE.

謝辞) ポリアニリンの合成について御助言をいただいた農工大小山助教授に感謝いたします。

文献) 1.小嶋,田坂,宮田,高分子学会予稿集,33,856(1984)

2.千葉,大坂,小山,大貫,電気学会合同秋季大会講演要旨集(1983)

K.Shiozaki , S.Tasaka , S.Miyata

C 127　プラズマ処理した銅フタロシアニンを用いた光電変換素子

東京農工大工学部　°添田　善弘、田坂　茂、宮田　清蔵
理化学研究所　山田　瑛

1．目的　銅フタロシアニン(CuPc)は、Al等の仕事関数の小さい金属と接触させると整流特性・光起電力効果を示すことが知られている。本研究は、CuPc蒸着膜をプラズマ処理した素子を作成し、未処理の素子と比較する。さらに光電変換効率の改善およびショットキーバリアの変化について検討する。

2．方法　透明導電性(NESA)ガラスを基板とした。ヒータで基板を190°Cに保ち、CuPcを真空蒸着した。ここで一度真空を破り、高周波スパッタ装置でプラズマ処理(gas:Ar_2,power:20W)を行なった。次に対電極としてAlを蒸着した。真空度は、蒸着で10^{-1}~10^{-2}torr、プラズマ処理では10^{-5}~10^{-6}torrに保った。素子の膜厚は、多重干渉膜厚計で、電流電圧特性は、エレクトロメータで測定した。

3．結果　加熱した基板上にCuPcを蒸着した場合は、格子不整や格子ひずみが少ない整ったα型であることがX線回折より明らかになった。このような素子の整流性は、低い基板温度で作製したものよりも良好であった。このために電気伝導性は、電極界面からの電子放出によるSchottky放出伝導が優勢となり良好なバリアが形成される効果で整流比１６０の特性が得られたと思われる。

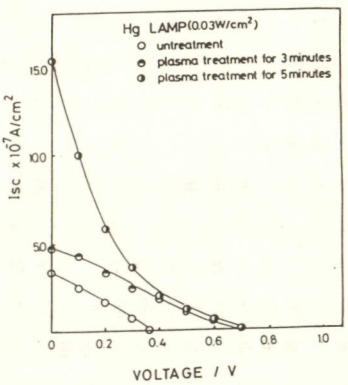


Fig.1. Photo I-V characteristics of untreatment cell and plasma treatment cells.

プラズマ処理を行なった素子は、光電流・開放端電圧共に大幅な増加がみられた(図１)。またこれらの素子ではバルクの電気伝導度が２桁向上した。これは、何らかのトラップ準位が生じたためであると考えられる。そこで、プラズマ処理した素子のバリアの変化を調べるために低周波法[1]によるＣ－Ｖプロットを行なった。図２に示すように0,15,150,1500secと処理時間を増すと共に拡散電位はそれぞれ0.78,0.82,0.94,0.96Vと増加した。これは、CuPc蒸着膜がプラズマ雰囲気中におかれることで膜中にラジカルが発生し、酸素等が取り込まれやすくなったと考えられる。その結果CuPc膜は酸素にドープされ、アクセプタ準位が生じ、このためにフェルミ準位が下降し、０バイアスでの拡散電位がプラズマ処理時間と共に増加したと思われる。

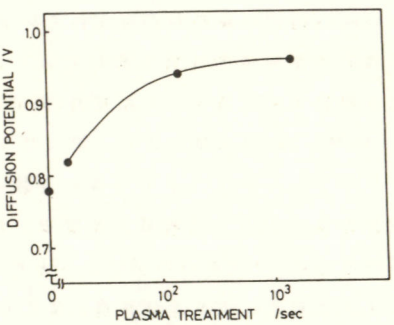


Fig.2. The dependence of diffusion potential on plasma treatment time.

これらのことから本実験程度の低出力のプラズマ処理では、整流性を損なわずに酸素のドープ効果で電気伝導度が増し、光起電力効果が著しく向上することが明らかとなった。

Reference　1)Allen J. Twarowski and A.C. Albrecht,J. Chem. Phys.,70,2255(1979).

Y.Soeda, S.Tasaka, S.Miyata, A.Yamada

C 128

銅フタロシアニン塗膜太陽電池におよぼす結晶構造の影響

茨城大学工学部　長沼整子，竹内学，長坂秀雄

1．目的

銅フタロシアニン(CuPc)を用いた(Al/CuPc-バインダー/ITO膜)サンドイッチ素子の効率向上を図るため．CuPcの結晶型の光電変換特性に与える影響を調べた。

2．方法

実験に用いた素子を図1に示す．バインダーを溶剤に溶かした溶液中にCuPcを分散させたものをITO膜に滴下し．その上にスライドガラスにAlを半透明(20~25%)に蒸着した電極を乗せ．圧力を加えながら真空中で24h乾燥した。バインダー-溶剤-CuPcの種類・重量比は表1に示した。測定は真空中で行い．光源には150Wタングステンランプを用いた．

3．結果

表1に各素子の測定値を示した。α型が材料として最適である．N,N-ジメチルアセトアミド中でα-CuPcは90%以上もβ型に転移しているが．わずかな未転移のα-CuPcにより．β-CuPcよりスオーダーも大きい短絡光電流(J_{sc})を発生させていると考えられる．α-CuPcの結晶転移を抑えるだけで効率向上が期待できるため．バインダー-溶剤を変えたり．転移防止剤を添加することを試みた．しかし．結果は否定的である．PVDFの代りにバイロンを用いると開放光電圧(V_{oc})が減少する．有極性のPVDFの持つ双極子モーメントに基づくミクロな電場が．電荷分離にかなり有効であることがわかる．また電荷は．Pc粒子間に存在するバインダーをトンネルして通過するが．バイロンの場合未転移なのに内部抵抗が減少しないのは．電荷がバイロンをトンネルしにくいためと思われる．フタロシアニンスルホン酸を添加すると．整流性が悪化し開放光電圧が減少する．効率(η)は．添加しない場合の1/1000になってしまった。

最後に、本研究においてフタロシアニン類を御提供いただいた東洋インキ製造株式会社に感謝する．

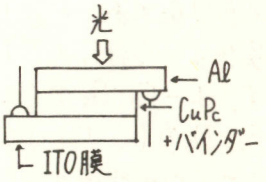


図1. サンドイッチ素子

表1. 試料と測定値($P_{in}=9mW/cm^2$)

バインダー：溶剤	CuPc：バインダー	J_{sc}[A/cm²]	V_{oc}[mV]	ff	η[%]
PVDF：N,N-DAA = 1：19	α-CuPc：PVDF = 8：2	9.8×10^{-8}	550	0.23	1.4×10^{-4}
	β-CuPc：PVDF = 8：2	2.5×10^{-10}	445	—	—
	ε-CuPc：PVDF = 8：2	6.0×10^{-10}	510	0.14	4.8×10^{-7}
	α-CuPc：PVDF：PcSA = 8：2：0.6	1.7×10^{-10}	335	0.21	1.3×10^{-7}
バイロン：MEK = 1：39	α-CuPc：バイロン = 8：2	1.2×10^{-8}	380	0.14	7.2×10^{-6}

S. naganuma　M. takeuchi　H. nagasaka

D 202

$Fe_3O_4-\gamma-Fe_2O_3$ 中間酸化薄膜の保磁力

東工大総合理工　°森川陽介，並河建，山崎陽太郎

1．目的　Fe_3O_4 強磁性体薄膜を $\gamma-Fe_2O_3$ へ酸化する際に，中間酸化状態で保磁力が急激に増加することが従来より知られている。この原因については，① Fe_3O_4 の部分酸化により生じたひずみに基づくもの[1]，② 中間酸化状態で16d位置に Fe^{2+} と Vacancy の配列が生じるもの[2]，に大別される考察がなされている。

我々は，いろいろな基板上に作成した Fe_3O_4 膜を緩酸化し，$Fe_3O_4-\gamma-Fe_2O_3$ 中間酸化膜を作成し，これらの仮説を実証する実験データを得ることを目的としている。

2．方法　基板は，溶融石英，サファイア，金，および SiO_2 を3500Åコートした Al を用いた。$Fe_3O_4-\gamma-Fe_2O_3$ 中間酸化膜は，蒸着鉄薄膜から合成した。99.99％の鉄を 1.0×10^{-3} Pa の真空中，100Å/min の堆積速度で，1100Å真空蒸着する。この蒸着鉄薄膜を酸素中400℃，1h酸化し $\gamma-Fe_2O_3$ 連続薄膜とした。次にメタノールを飽和させたアルゴン気流中で340℃，1h還元し Fe_3O_4 薄膜を作成した。同膜の緩酸化は，空気中240℃で行った。作成した試料についてはそれぞれ膜厚，磁気測定，吸光度の各測定とX線回折を行った。

3．結果　Fig．Iに示すように保磁力の最大値は基板に依存することがわかった。保磁力は，Fe_3O_4 を240℃で20-30 min酸化したとき最大となった。Fe_3O_4 の保磁力はどの基板においても200-250 Oe であった。Table．I に Fe_3O_4 の(311)及び $\gamma-Fe_2O_3$ の(104)の面間隔と保磁力を示す。$\gamma-Fe_2O_3$ の(104)の面間隔が小さいほど Fe_3O_4 の(311)の面間隔が小さい。又，これらの面間隔が小さいものほど保磁力の上昇が著しいことがわかる。これらの結果より，中間酸化膜で保磁力の異常増加する原因は，$\gamma-Fe_2O_3$ の状態において膜の内部応力が関係していることが予想される。

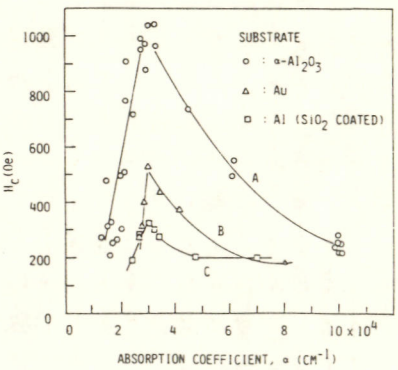


Fig.1 Coercive force as a function of optical density for thin films in Fe_3O_4-γ-Fe_2O_3 system

Table I. Substrate dependence of the coercivity increase and the plane distances for the iron oxide films

Substrate	Maximum coercivity (Oe)	Coercivity of Fe_3O_4 (Oe)	Plane distance (A°) Fe_3O_4(311)	Plane distance (A°) α-Fe_2O_3(104)
α-Al_2O_3	420	220	2.514	2.684
SiO_2 (Vitreous)	760	310	2.518	2.688
Au	520	200	2.521	2.690
Al (SiO_2 coated)	320	200	2.523	2.700

1）　板東，三島，堀井，高田，西本：粉体粉末冶金協会秋季大会予稿集，P.100 (1977)

2）　N.F.Borrelli, S.L.Chen, and J.A.Murphy : IEEE Trans. Magn., MAG-8,648 (1972)

Y.Morikawa , T.Namikawa , Y.Yamazaki

D 203

光磁気記録に用いるGd-Fe垂直磁気異方性膜の真空蒸着法による合成(II)

東京工業大学総合理工学研究科

°橋本真吉，並河建，山崎陽太郎

1. 目的 前報[1]において，著者らは単元蒸着法によるGd-Fe薄膜の作成について報告した。基板(76×24×1 mm)全面にわたり垂直磁気異方性を有するGd-Fe薄膜を作成することができた。本報告では均一なGd-Fe薄膜を作成するための蒸発源の組成と生成膜の組成との関係を明らかにするために，Raoultの法則とLangmuirの関係式に基づいて数値解析を行った。さらに，生成膜に関してEPMAを用いて組成分析を行い，解析結果と比較検討した。

2. 方法 膜の組成はZinsmeisterの方法[2]を基にして数値計算を行った。これを図1に示す。横軸は，蒸発源のFeとGdのチャージ量に対する，基板に堆積したFeとGdの量の割合である。縦軸はFeとGdの蒸発速度の比を対数で表わしたものである。蒸着膜の組成比は蒸発速度の比から求めた。EPMA用の測定試料は，シャッター操作により，蒸着開始後3～5秒および11～21秒の間に堆積させて作った膜(①および②)を用いた。蒸発源の組成は50 mol%Gdとした。このとき最も安定に垂直磁気異方性薄膜が得られた。

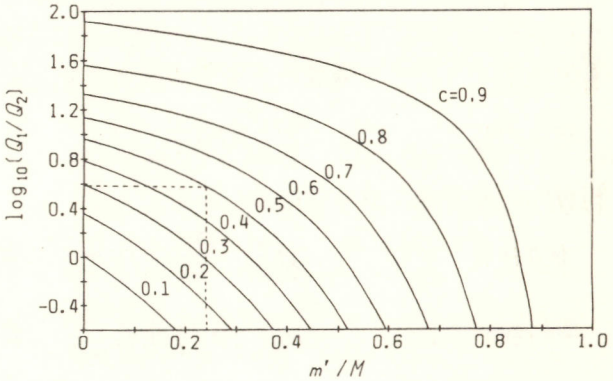


Fig.1 Fe/Gd atomic ratio in vapor vs. evaporated fraction of source for various initial Fe concentration in the source.

3. 結果 結果を表1に示す。膜②については，蒸発源の濃度(c)が0.5，チャージ量が0.28である蒸発原料が24%蒸発したときに得られた膜の組成比Q_1/Q_2は3.24であった。一方図1より24%蒸発源が消費されたときの計算値を読み取るとQ_1/Q_2は3.97で，実験値とかなり良い一致をみることがわかった。しかし，蒸発源の消費量が7%のときは計算値と測定値の間でQ_1/Q_2の値にはかなりの差が認められた。その原因は，メルト中のFeとGdの活量係数の比が1より大きい方にずれているためであると考えられる。蒸発原料が蒸発する際には蒸気が理想気体として振舞う定常状態が存在し，このときGd-Feを堆積させれば正確な組成の制御ができると思われる。

Table 1. Effect of source composition on film composition.

Sample No.	Source comp. (initial)	% of source consumed	Film composition	Atomic ratio Q_1/Q_2 (calculated)	Atomic ratio Q_1/Q_2 (measured)
1	$Gd_{50}Fe_{50}$	7	$Gd_{17}Fe_{83}$	7.85	4.81
2	$Gd_{50}Fe_{50}$	24	$Gd_{24}Fe_{76}$	3.97	3.24

1) 橋本，並河，山崎，佐藤：'84電気化学第51回大会要旨集，P171 (1984)

2) Zinsmeister, G.: Die direkte Verdampfung von Legierungen. Vakuum-Technik 13 (1964) 8, S. 233-240.

S. hashimoto, T. namikawa, Y. yamazaki

D 204

三次元構造を有する結晶粒界モデルを用いた，薄膜中の拡散の解析

東京工業大学 総合理工学研究科

°遠藤惣銘　山崎陽太郎

【目的】薄膜の物理的及び化学的性質に影響を及ぼす結晶粒界の解析を行なっている．薄膜中の粒界拡散について従来の報告[1),2)]を検討し，本研究では，結晶粒子を立方体と仮定した三次元粒界モデルを考案し，薄膜中の濃度分布の数値解析を行ない，薄膜中の物質移動の定量的な理解を目的とした．

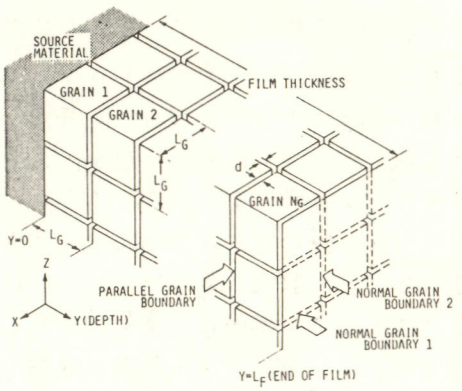


図1　三次元結晶粒界モデル

【方法】図1に示す薄膜モデルを考えると，

粒子内部では $\frac{\partial C}{\partial t}=D_G\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$

粒界内の幅方向に濃度勾配がないとして，

垂直粒界1では $\frac{\partial C}{\partial t}=D_B\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right)+D_G\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$，垂直粒界2では $\frac{\partial C}{\partial t}=D_G\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+D_B\left(\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$

平行粒界では $\frac{\partial C}{\partial t}=D_B\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)+D_G\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$，粒界の交点では $\frac{\partial C}{\partial t}=D_B\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$

となる．これらの方程式をいくつかの初期条件及び境界条件のもとで有限差分法を用いて計算を行なった．

【結果】図2は，膜中濃度分布と平均濃度分布（実験値と比較可）を $D_G/D_B=10^{-3}$ について示した結果である．また，粒界幅，粒界密度，粒内拡散係数の異なる結果や二次元粒界モデルの結果と比較することにより，薄膜表面，垂直及び平行粒界の拡散への寄与を定量的に解析し報告する予定である．

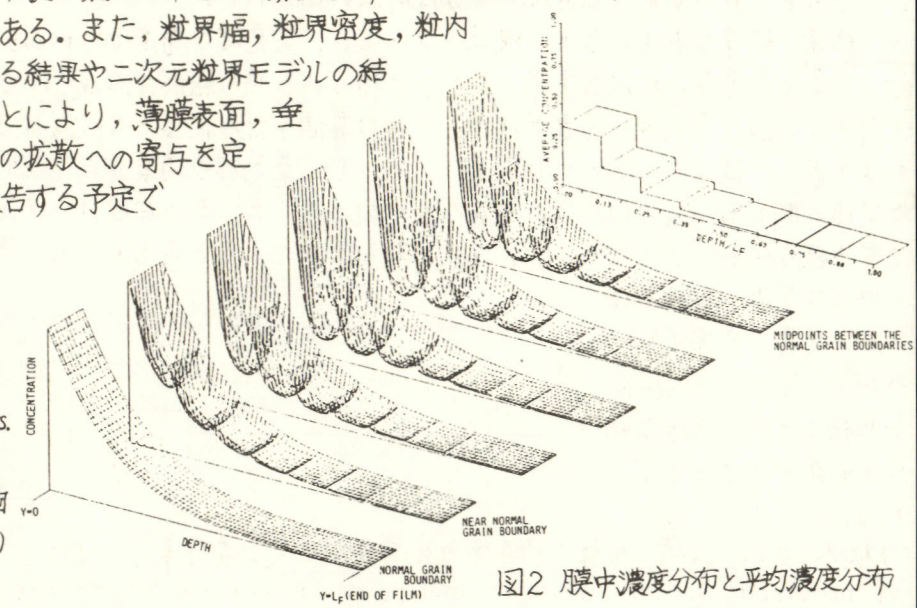


図2 膜中濃度分布と平均濃度分布

〔但し
D_Gは粒内拡散係数
D_Bは粒界拡散係数〕

1) J.C. Fisher, J. Appl. Phys., 22:74(1951)

2) 山崎，中村；電化50回大会要旨集P252(1983)

Sohmei Endoh　Yohtaro Yamazaki

D 205

γ-In_2Se_3の圧縮成形とその特性

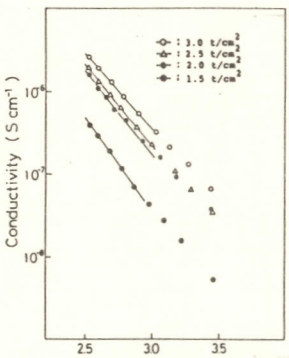
横浜国立大学工学部　°金子 忠彦，湯田坂 雅子，中西 和美

1，目的　半導体は経済的な要求から多結晶，もしくは非晶質状態で使用することが試みられる様になっているが，この様な状態は結晶粒界や表面，内部欠陥等に起因する基本的欠陥を有している。しかし，非晶質Siでは水素を作用させることで実用化が前進しており，多結晶集合体の場合も粒界の制御により，低価格な半導体素子としての利用が考えられる。In_2Se_3はそのバンドギャップの値から可視光域での光電変換に利用が考えられる。本研究ではこのIn_2Se_3粉末を圧縮成形して得られるペレットの電気的特性に及ぼす雰囲気及び成形圧力の影響を明らかにすることを目的とした。

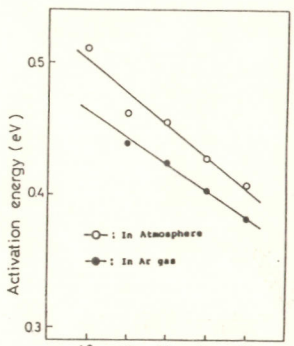
2，方法　5Nのγ-In_2Se_3多結晶を乳鉢で十分粉砕し，2×10^{-5} Torrの真空雰囲気中にて脱ガス処理したものを試料とした。これをAr雰囲気中で，ペレット接触面にInを蒸着したステンレス棒をピストンに用い，ガラス管中で圧縮成形し，そのまま密封して測定試料とした。成形圧力は1～3 t/cm²迄変化させた。得られたペレットは，暗導電率とその温度依存性，分光感度を測定し，導電性，活性化エネルギー，エネルギーギャップについて比較検討した。

また，同様の実験を大気雰囲気中で行い，Ar雰囲気の場合と比較検討した。

3，結果　暗導電率は成形圧力の増加に伴って増大し，Ar中1.5 t/cm²で成形したものが5.25×10^{-9} S/cm，3.0 t/cm²では6.55×10^{-8} S/cmであった。大気中で成形したものは，3.0 t/cm²でも3.95×10^{-8} S/cmとAr中のものに比べて低い値を示した。図IにAr中で成形したペレットの暗導電率の温度依存性を示す。暗導電率は温度の上昇に伴って増加し，その値は成形圧力の大きな物程大きい。この傾向は大気中で成形したものについても同様に見られたが，値は低くAr中1.5 t/cm²で成形したものが121℃で3.98×10^{-7} S/cmであったのに対し，1.5 t/cm²，124℃で2.95×10^{-7} S/cmであった。図の直線部の傾きからその活性化エネルギーを計算し，成形圧力に対してプロットしたのが図IIである。活性化エネルギーは大気雰囲気及びAr雰囲気双方において，成形圧力の増大に伴って減少する傾向が見られた。これは，圧力による粉末粒子の部分的歪や粒子間の吸着酸素の外力による物理的排除が要因と思われる。また，その値の差は，大気とArの雰囲気による吸着酸素の差と考えられる。分光感度の測定によるエネルギーギャップの測定では，圧力及び雰囲気による変化は見られず，光電流ΔIpと暗電流Idの比ΔIp/Idは，0.9~1.0の範囲であった。



図I:暗導電率の温度依存性



図II:活性化Eの圧力依存性

W. Kaneko , M. Yudasaka , K. Nakanishi

D206　新しい手法による2.3の金属硫化物の合成とその導電性

東京工業大学資源化学研究所
°谷口　敦，山本隆一

1. 緒言　これまでに、無機化合物半導体についての研究は、非常に多くなされているが、有機配位子を含有する化合物半導体についての研究例はあまり知られていない。

そこで、本研究では有機配位子を含有する金属硫化物を作り、その電気伝導度などの測定を行なった。また、一般に金属硫化物は溶媒に難溶であるが、今回、金属硫化物が過飽和状態においても析出することなく、溶存状態で得られる合成法を見い出したので、併せて報告する。

2. 方法　窒素下で、所定量の配位子(L=ピリジン，ビピリジン，フェナントロリン)を溶かしたエーテル溶液に、ジエチル亜鉛($ZnEt_2$)を反応させると、$ZnEt_2(L)_n$が生成する。この赤色溶液に硫化水素(H_2S)を反応させると、広い範囲の組成比で配位子を含む黄白色の試料が得られる。

$$ZnEt_2 + n\cdot L + H_2S \longrightarrow ZnS\cdot x(L) + 2C_2H_6 \quad (1)$$

電気伝導度(σ)測定は、IR成形器を用いて40 kg/cm²の圧力下で行なった。また金属硫化物、例えばCdSの場合、CdX_2 (X=Cl, I)をDMF下に溶かし、H_2Sと反応させると黄色透明溶液が得られ、20℃以下に保てば、長時間にわたって沈澱は生じない。

3. 結果　加えた配位子の割合(n)と、生成物中の割合(x)（式1参照）との関係をFig.1に示す。グラフより、nの値が小さいときはnの値が大きくなるとxの値も比例して大きくなるが、nの値が大きいときにはxの値は一定値に近づくことがわかる。また粉末X線測定の結果、いずれの場合もx値が大きくなるに従ってZnSの回折ピークがブロードになり、非晶質となることがわかった。

次に、x値と電気伝導度(σ)との関係をFig 2に示す。いずれの場合も、あるx値のときに極大を示す曲線が得られ、ZnSに比べL=bpyのときは17倍、L=phenのときは約10倍、L=Pyのときは約10³倍の電気伝導度を示した。

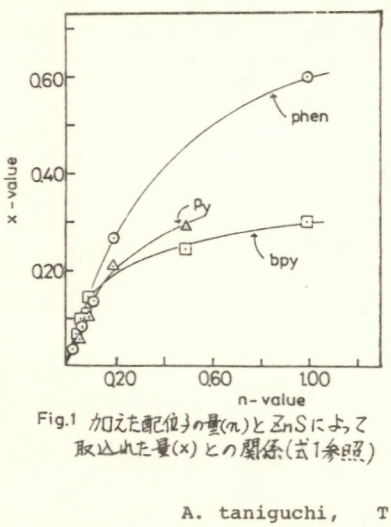


Fig.1 加えた配位子の量(n)とZnSによって取込まれた量(x)との関係(式1参照)

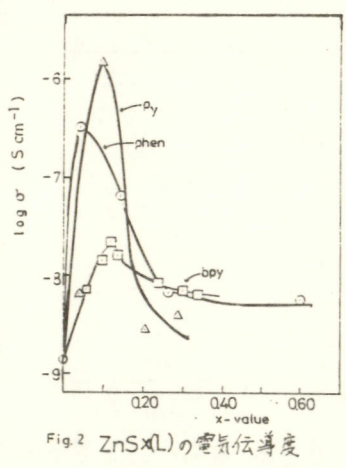


Fig.2 ZnSx(L)の電気伝導度

CdSのDMF溶液では、光散乱の測定により、溶液中のCdS粒子の粒径は時間の経過とともに大きくなることがわかった。CdSの光散乱を測定していただきましたお茶の水女子大(理)窪田博士に感謝します。

A. taniguchi,　T. yamamoto

D207

イオンプレーティング Zn_3P_2 の膜特性

横浜国立大学工学部 °長谷川光利，湯田坂雅子，中西和美

1，目的　Zn_3P_2 は生成原料が地上に豊富で、比較的安価に高純度の物質が得られる。さらに，そのエネルギーギャップの値が直接遷移で 1.5eV であることから，光電変換での応用・発展が期待される。我々はすでに Zn_3P_2 膜をイオンプレーティング法で形成し、その膜生成時の雰囲気電界と光導電性について一部報告した。今回はイオンプレーティング法による Zn_3P_2 膜形成を，Al上ならびにn型Si上に行ない，その接合系および，生成膜の基礎的な特性を調べたので報告する。

2，方法　Al－p型 Zn_3P_2，n型Si－P型 Zn_3P_2 接合系生成には，真空雰囲気中に設けた小容積空間を有するシリンダー内部で電界を印加できるようなイオンプレーティング装置を用いた。蒸発源には純度5Nの Zn_3P_2 多結晶を用い，Al，n型Siを蒸着下地板とした。接合系作成はシリンダー外部の雰囲気真空度 2×10^{-5} Torr，下地板温度210℃，蒸着粒子飛翔直線距離約6cmと一定条件で，クヌーセンるつぼ温度600℃から蒸発する空間に0～2kVの電界を印加して行った。Zn_3P_2 薄膜の膜厚は約1μmとなるようにした。作成した接合系の電気的特性の測定は，Zn_3P_2 薄膜には直径1.2mmにInを蒸着して端子金属とした。このようにして得られた接合系の電流－電圧特性，容量－電圧特性，および，インピーダンスを測定した。

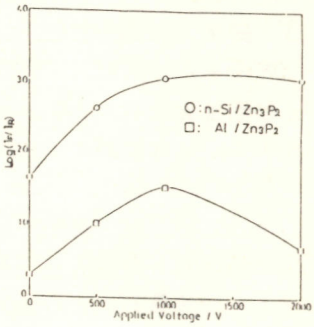


図1．$Log(I_F/I_R)$ と印加電圧との関係

3　結果　電流－電圧特性から、$Log(I_F/I_R)$ と膜生成時の印加電圧との関係は図1のようになる。下地板が、Al，n型Si，の場合とも印加電圧の増大に伴って整流性がよくなることがわかった。これは、このイオンプレーティング法を用いてガラス基板上に Zn_3P_2 薄膜を生成させたとき、印加電圧の増大に伴って正方晶 Zn_3P_2 の(220)(004)面，(224)(400)面の成長がみられたことと対応していると思われる。膜形成時の印加電圧0Vで作成したn型Si－p型 Zn_3P_2 接合系の G_P/ω と $Log\,f$ との関係を図2に示す。この結果より、印加電圧の増大に伴って界面準位抵抗 R_S が増加する傾向がみられた。この関係を図3に示す。

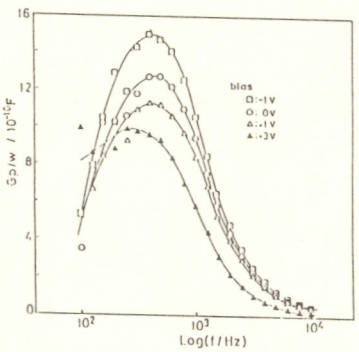


図2．G_P/ω と $Log\,f$ との関係

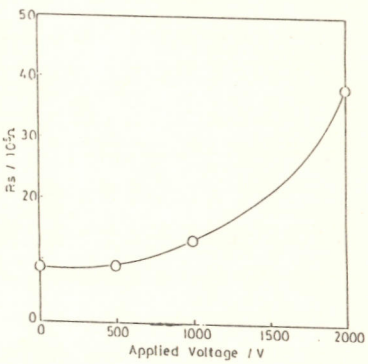


図3．R_S と印加電圧との関係

M. Hasegawa, M. Yudasaka, K. Nakanishi

D 208

InSe蒸着膜の電気的性質

横浜国立大学工学部　°松岡　徹，湯田坂雅子，中西和美

1. 目的　層状化合物半導体であるInSeは、van der Waals 面の表面準位密度が小さく、かつバンドギャップE_g(1.3eV)の値が適切であることにより　太陽電池等の素子の材料として検討がなされている。我々はすでに蒸発源にIn_2Se_3を用い基板温度を制御することによりInSe薄膜が得られることを報告したが、今回は、InSe薄膜の生成過程及びその電気的性質を明らかにすることを目的とした。

2. 方法　蒸発源物質には純度5Nのα-In_2Se_3を用い、2×10^{-5}Torrの真空雰囲気で、50Å/sec　の膜成長速度で蒸着した。基板ボート間距離は7cmとし、また基板温度Tsは150~325℃間の各温度において蒸着後90分間真空雰囲気で一定に保った生成膜について、X線回折による分析、導電率σ　活性化エネルギーEaを測定した。なお電極には　Inを蒸着して用いた。

3. 結果　X線回折図(Fig.1)の回折ピーク番号1,2,6,8はそれぞれInSeの(002)(004)(006)(008)面[1]を示す。特に、200℃<Ts<290℃において(0,0,2n)面の成長が著しく、他の面はほとんど見られない。これより　この基板温度範囲ではInSeが配向性よく成長していることがわかる。これに対して低温側にγ-In_2Se_3（ピーク番号12)[1]、高温側にβ-In_2Se_3（ピーク番号13,14,15他)[1]、In_6Se_7（ピーク番号17~54)[2]の生成がみられる。

In_2Se_3粉末は、加熱によりIn, In_2Se, Se_2, に分解して蒸発する。[3] In, In_2Seに比べて蒸気圧の高いSe_2の基板への付着係数は基板温度Tsの上昇とともに小さくなるので、In_2Se_3粉末よりもSe含量の小さいInSe薄膜が生成すると考えられる。一方，高温側ではSe_2の付着係数はさらに小さくなり，基板からの反射や再蒸発は激しくなる。そして粒子濃度が高くなり互いに散乱しあい運動エネルギーを減じ基板に到達する。このことは基板の裏側にも薄膜が成長していることによりわかる。このようにして高温側ではふたたびSe過剰の不純物が生成したものと考えられる。

以上のようにして得られた薄膜の導電率σ及び活性化エネルギーEaをTable 1.に示した。Ts=240℃にて作製したInSe薄膜は導電率が最も小さくまた活性化エネルギーは0.60eVで固有半導体のものに近いことがわかった。

Table 1. Electrical properties of the deposited films.

Ta/°C	d/μm	$\sigma/10^{-6}$Scm^{-1}	Ea/eV
150	1.7	60	0.36
240	1.1	0.67	0.60
325	1.0	68	0.44

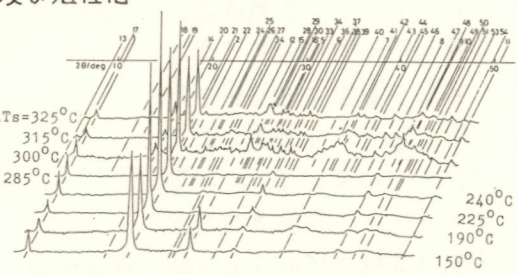


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the films deposited at various Ts.

1) S. Popović, et al, J. Appl. Cryst. 12, 416 (1979)
2) J.H.C. Hogg, Acta Cryst., B27, 1630 (1971)
3) Ya. Kh Grinberg, et al, Izv. AKad. Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 8, 2099 (1972)

T. Matsuoka, M. Yudasaka, K. Nakanishi

D209

SiO_2 上の In_2Te_3 膜形成

横浜国立大学 工学部　°松浦 淳，湯田坂 雅子，中西 和美

1．目的　顕著な半導体特性を示すCdの化合物に見られるようにカルコゲン化物には光導電性を有するものが多く存在する。Cdと比較して公害要因の少ないInのカルコゲン化物もバンドギャップの値が可視から近赤外にあることより，光電変換材料として応用が期待できる。バンドギャップ1.1eVのIn_2Te_3は可視光域での光電変換材料として利用の可能性が考えられる。In_2Te_3薄膜は蒸着後，低いTe圧の雰囲気で熱処理することにより得られることを前回報告した。本研究では，特性が多く研究されているSiを用い，In_2Te_3 / SiO_2 / Si系を形成し，その電気的特性を調べ，接合に及ぼすIn_2Te_3の影響を検討した。

2．方法　In_2Te_3 / SiO_2 / Siセルの形成は次の順序で行った。まず，n及びP型Siウェハーを脱脂し，空気中で約1050℃にて所定時間加熱して表面を酸化させ，これを基板として，In_2Te_3を蒸着し，Te中で熱処理して得た。蒸着は蒸発源試料として市販の純度5NのIn_2Te_3を用い，真空度3×10^{-5}Torr，基板温度約160℃でMoボート上より行った。得られたサンプルはパイレックスアンプル中に1×10^{-5}Torrでと共に真空封入し，電気炉中で約410℃，2時間熱処理を行った。このときのTe圧は約1×10^{-2}Torrであった。

3．結果　SiO_2上に生成したIn_2Te_3薄膜のX線回折パターンは図1に示される。これより，得られた薄膜が格子定数18.5 Åの立方晶系In_2Te_3であることが確認できた。In_2Te_3 / SiO_2 / n-Si接合セルの電圧電流特性曲線は図2に示される。順，逆の違いはわずかなものであり，整流特性はみられなかった。Au / SiO_2 / n-Si接合セルの電圧－電流特性曲線では明確な整流特性を示し，1Vでの整流比は10^3程度であった。従って，In_2Te_3 / SiO_2界面での界面準位がかなり多く，これが整流性を悪化させているのではないかと思われる。又，SiO_2上のIn_2Te_3を剥離して，Au / SiO_2 / n-Si接合セルを形成し，電圧－電流特性を測定したところ，In_2Te_3膜生成前のものと比較して，等電圧印加時の電流値はIn_2Te_3膜生成後，剥離したものの方が大きかった。従って，In_2Te_3生成のための熱処理により，SiO_2及びSi内にIn又はTeが拡散して，接合界面を破壊していることが考えられる。

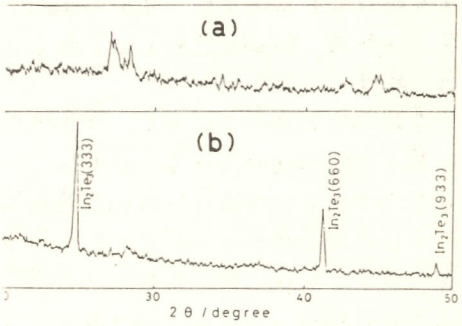


図1．SiO_2上のIn_2Te_3 X線回折像
a) 熱処理前
b) 熱処理後

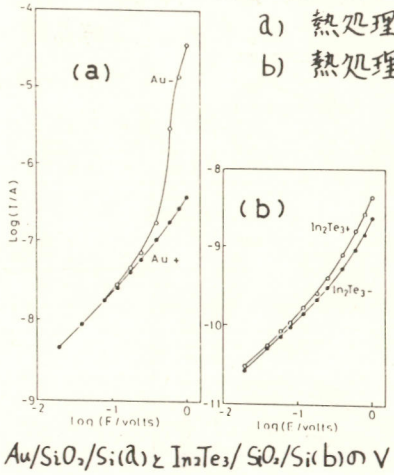


図2．Au/SiO_2/Si(a)とIn_2Te_3/SiO_2/Si(b)のV－I特性

A. Matsuura , M. Yudasaka , K. Nakanishi

D210

GaSe 蒸着膜の物性 (2)

東京都立大学　工学部　志村美知子，伊藤 新，馬場宣良

1．目的

Ⅲ－Ⅵ化合物半導体は層状構造であるため，最近光インタカレーションなどの特異な挙動が注目されている。しかし他の化合物半導体に比べると物性の情報が少ない。演者等は前報でGaSeの伝導形が単結晶（Bridgman法による）ではp形，真空蒸着膜（基板の温度制御せず）ではn形となることを述べた。そこで今回は基板温度を制御した場合のGaSe蒸着膜について検討した結果を述べる。

2．実験

GaSe蒸着膜の作製法：　蒸着源としてGaSe単結晶片（p形）60 mgを用いた。基板は超音波洗浄したガラス板で，蒸着時の温度は室温，110，200，300°C に制御した。　表面抵抗測定法：　蒸着膜上に1対のAu電極（間隔2mm）をスパッタまたは真空蒸着によりとりつけ約10^{-3} torr に脱気した雰囲気にてエレクトロメーターにより表面抵抗の測定を行なった。蒸着膜の分光感度測定：　500 W Xe 灯からの光を干渉フィルターにより分光し光強度を一定に調整後，試料に照射し光電流をエレクトロメーターにより測定した。

3．結果

基板温度を上昇させると，蒸着膜の付き方が悪化し完全不透明な状態（RT）→透明度の良い膜（300°C）へと変化した。X線回折によると＞200°Cにて結晶性のGaSe膜が得られていることが判った(Fig.1)。しかし基板温度によらず，すべての蒸着膜はn形（ただし熱起電力測定による）を示した。表面抵抗の温度特性からは，蒸着膜中に種々のドナー準位の存在が示唆された。すなわちRTおよび110°Cのamorphous膜においては0.21 eVに，300°Cの結晶膜においては0.59 eVに，そして200°Cの結晶膜では0.21，0.59 eVの両者に（したがってamorphous状態を含んでいるとみられる），それぞれドナー準位が主として存在すると推定された(Fig.2)。分光感度曲線はamorphousの場合　約550nm光にてのみ光導電性のあることを示した(Fig.3)。

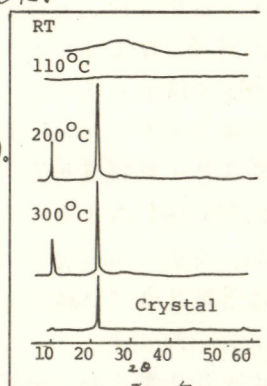


Fig.1. GaSe膜のX線回折結果
温度は基板温度を示す

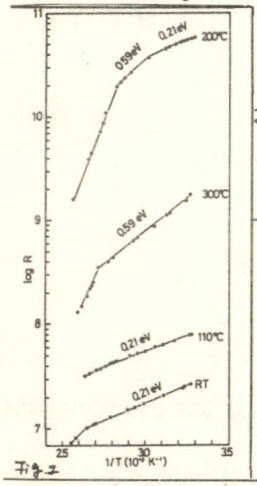
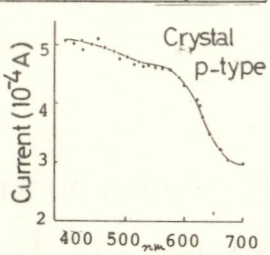
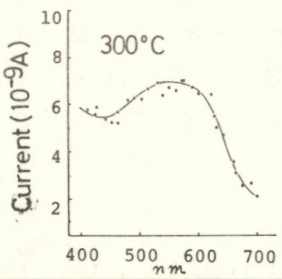


Fig.2





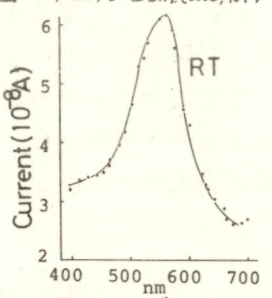


Fig.3. GaSe膜の分光感度曲線
測定条件：5V，1.7mW
左：単結晶，右：蒸着膜(300°C, RT)

M.Shimura, A.Ito and N.Baba

D211

BP単結晶ウエハーの作成と評価

電子技術総合研究所

熊代幸伸，岡田安正，権田俊一

1. われわれはBPの新しい機能電子材料を開発するために，高純度，厚膜ウエハーの作成を行なっている。今回は(111)を中心にして前回の(100)も合わせて，結晶および特性評価を行なった結果を報告する。(前回：1983年・電気化学合同秋季大会要旨集 P. 43).

2. 前回と同様の装置でB_2H_6(1%水素希釈)，PH_3(5%水素希釈)に水素をキャリアガスとして用いた。SiCコーティングしたグラファイトサセプター上にSi(111)ウエハーをのせ，前回と同様な前処理を行なった後，所定の温度下で長時間成長実験(24-28hr)を行なった。厚膜ウエハーを得るための最適條件を反応時間に限定して調べた。(100)の実験を参考にして，B_2H_6 20 cc/min，PH_3 500 cc/min，H_2 3ℓ/minの條件下で，基板温度 800～1100°Cまで変化させる。成長速度は(100)と同様に，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，800～950°Cではせん い構造状のパターンを示すが，1000°，1050°Cでは単結晶パターンになる。表面の均一性から1000°Cを長時間実験の温度に選んだ。

3. 成長後 HF：HNO_3 (1:5)でSiを溶解すると，厚さ 0.2-0.35mm，面積 10×20 mm^2 程度の濃赤色のウエハーが得られ，(100)の赤褐色と異なる。表面のモルフォロジー，X線透過ラウエおよびRHEEDパターンを図1に示す。これらから判断すると，(100)に傾いて成長している。精密格子定数をBond法によって測定し，熱膨張係数で補正したものを表1に示す。電気特性の結果を表2に示す。これからこれまでの報告値のうちで，最も低い担体濃度を示す。さらにn型とP型で格子定数が異なっている。これはn型ではBP中の過剰なリンがホウ素位置を占め，P型では逆になることを考えれば説明がつく。機械特性として，微少硬度の異方性を測定した結果，方位によって 3,000～4,000 Kg/mm^2 と変化する。(100)では4回対称を示し<100>が極大，<110>で極小になることから，立方BNのデーターと対比させると，BPの主すべり系も{111}<110>であることがわかった。(参考文献：熊代ら，J. Crystal Growth (1984) 印刷中)

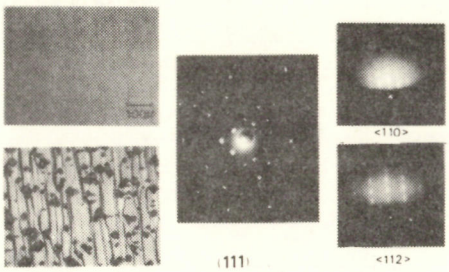


図1 BPウエハーの光学顕微鏡，X線透過ラウエ，RHEEDパターン

表1 BP単結晶ウエハーの電気特性

ウエハー	型	ρ(Ω·cm)	$n(cm^{-3})$	$\mu(cm^2/V\cdot s)$
(100)	n	0.41	1.0×10^{17}	145
(111)	P	5.64	3.1×10^{16}	36.5

表2 BP単結晶ウエハーの精密格子定数

ウエハー	反射	半値幅	格子定数
(100)	(400)	0.13°	$4.538675\pm3\times10^{-6}$
(111)	(333)	0.78	$4.535710\pm2\times10^{-6}$

Y. Kumashiro, Y. Okada, S. Gonda

D212 # BP単結晶ウエハーを用いた表面障壁型ダイオード

電子技術総合研究所

熊代幸伸, 権田俊一

1. われわれは III-V族化合物でしかも高温半導体であるBPの新しい機能デバイスの開発を行なっている。ここでは表面障壁型ダイオードを作製し，これまでにない良好な特性が得られたので，それらの結果を報告する。

2. 高純度で良質のBP単結晶ウエハーはCVD法によりSiウエハー上に成長させて，弗硝酸でSiを溶解して得た。ウエハーの電気特性は表1に示す。

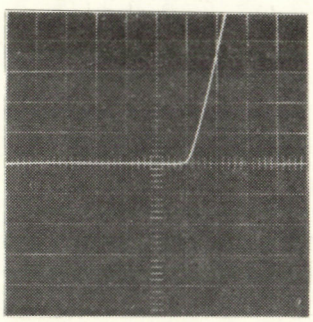
表1 ウエハーの電気特性

Orientation	Type	ρ (Ω.cm)	n(cm^{-3})	μ(cm^2/s.V)
(100)	n	0.41	1.0×10^{17}	145
	p	7.7	1.4×10^{17}	5.7
(111)	p	5.64	3.1×10^{16}	36.5

表面障壁型ダイオードとしてはn-BP-SbおよびP-BP-Auを作製し，その特性を調べた。作製プロセスとしてはBP単結晶ウエハーを溶融NaOHで15分処理し，水洗後弗硝酸処理を行ない，蒸溜水で洗浄し，乾燥させた。Siと接触した平滑な面にAlを真空蒸着($\times10^{-6}$ Torr)し，Ar気流中410°C，1hrの熱処理によりオーム接触をとった。ウエハーの表面を弗酸処理，水洗・乾燥後，n型ではSb，p型ではAuを，マスク(0.1mmφ)蒸着($\times10^{-6}$ Torr)を行なった。蒸着中はBPウエハーを約300°Cに加熱した。このプロセスは良好な特性をうるために重要なプロセスである。電流-電圧特性はカーブトレーサ，障壁容量はC-Vプロッター，により測定した。

3. n-BP-SbのI-V特性を図1に示す。この結果これまでにない最高の逆電圧5Vが得られた。荷電担体のプロファイルから空乏層は1,000Åであることがわかった。$1/C^2$-Vをみると(図2)，ほぼ直線になりOV付近から外挿すると，拡散電位として1.5Vが得られる。これは障壁の高さが(2/3)Eg (Eg：バンド幅2.1eV)と対比させると，理に合っている。P-BP-Auについても同様な測定により，逆電圧1V，拡散電位1.0Vで光電子放出による障壁の高さ0.87Vとほぼ一致している。以上の結果からBPは新機能デバイスとして，きわめて有望なことがわかった。

(参考文献：熊代ら，Ext. Abs. 19th International Conference on Solid State Devices and Materials)



V：1V/div
I：1mA/div

図1 n-BP(100)-SbのI-V特性

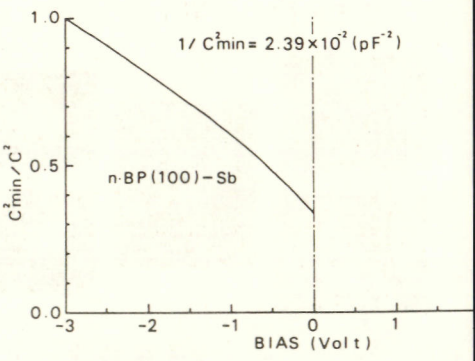


図2，図1のダイオードの$1/C^2$対V

Y. Kumashiro, S. Gonda

D223　ＬＥＣ法によるGa As 単結晶の作成と電気特性

光技術共同研究所
小保方　武、寺嶋　一高、江森　春夫、稲田　知己、佐藤　孝、福田　承生

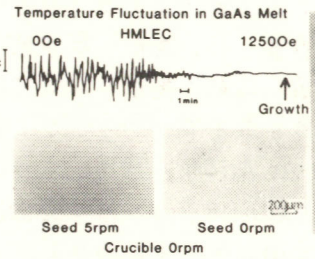
1．目　的　最近、超高速ＩＣやオプトエレクトロニックＩＣ（ＯＥＩＣ）用基板結晶として半絶縁性Ga As 単結晶が注目され、低欠陥で均一性・再現性の優れた高品質結晶作成技術の開発が盛んに行われている。我々は結晶の高品質化を目的として、磁場印加引上げ法（Magnetic　field　applied　ＬＥＣ法；ＭＬＥＣ法）による低微小欠陥化、低温度勾配法による低転位化、及び比抵抗等電気特性分布の評価を行ったのでその結果を報告する。

2．方　法　市販の大型引上げ装置の炉に約５０００エルステッド（Oe ）の磁場を印加できる装置を開発した。磁場の印加により融液の温度変動幅が小さくなり、通常のＬＥＣ法で見られる不規則な成長縞を無くすことが可能となった（図－１）。また、磁場印加の有無により作成したGa As 単結晶中のdeep　level　ＥＬ２をＤＬＴＳ法等により調べた。転位については炉内構造の改善などにより、固液界面近傍の温度勾配を約１５℃／cm以下にまで低減させ低転位化をはかった。電気特性の評価は、三端子ガード法[1]による比抵抗分布の測定、及びＣ－Ｖ法によるイオン注入層のキャリアプロファイルの均一性評価を行った。

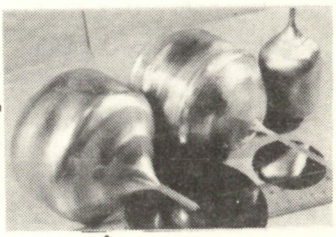
3．結　果　ＭＬＥＣ法により＜１００＞方位で直径約５インチに達する大口径単結晶の作成に成功した。通常のＬＥＣ法作成結晶と比較して写真１に示す。また、ＭＬＥＣ法により融液の温度変動が大幅に減少した結果、ＥＬ２濃度の融液組成依存性が明確となった（図－２）。図－３は上記低温度勾配下で作成した転位密度（エッチピット密度；ＥＰＤ）の直径方向分布を示す。また、三端子ガード法で測定した比抵抗分布の一例としてアンドープ結晶の２次元分布を図－４に示す。図中色の黒い部分ほど比抵抗が大きいことを表わしている。図－５は引上げ速度１８mm／h で作成した結晶に、Si イオンを１５０keVで$3X10^{12}cm^{-2}$注入した後、８５０℃で３０分間アニールした場合のキャリアプロファイルのウェーハ面内均一性を示したものである。ＭＬＥＣ結晶内のばらつきはＬＥＣ結晶よりも少ない。

1）T. Obokata, et al. ：J. J. A. P. 23 NO. 8（1984）

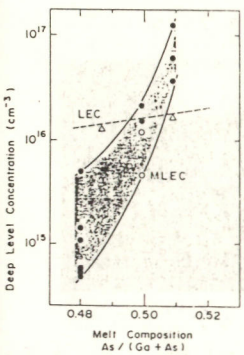
◇　本研究は、通商産業省工業技術院の大型プロジェクト「光応用計測制御システム技術の研究開発」の一環として実施されたものである。



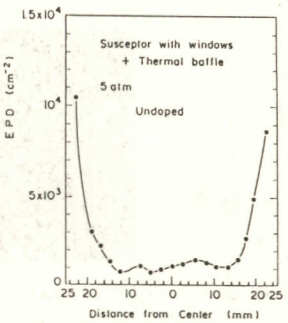
図－１　ＭＬＥＣ法Ga As 単結晶の成長縞



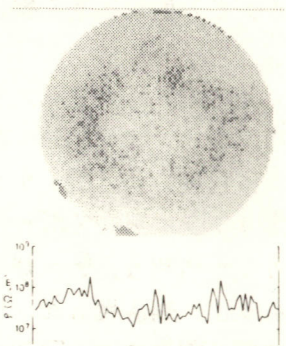
写真－１　ＭＬＥＣ法５インチGa As 単結晶（ＬＥＣ法Ga As 単結晶と比較）



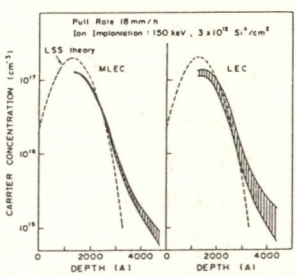
図－２　ＥＬ２濃度の融液組成依存性



図－３　低転位アンドープ Ga As 単結晶



図－４　Undoped　ＬＥＣ結晶の比抵抗分布



図－５　キャリアプロファイルの磁場印加効果

T. Obokata, K. Terashima, H. Emori, T. Inada, T. Sato, T. Fukuda

D224

電子線回折法によるGaAs加工層の観察

日立電線(株)金属研究所　　茨城大学工学部
青山正義　大貫光明　三宅保彦　　浦尾亮一

1．目的　近年、電子工業の発展に伴って、固体素子としてのGaAs単結晶の需要が増大している。このような固体電子素子に使われるGaAsウェハーの特性の向上のためには、結晶成長技術の向上にあいまって加工技術の向上が必須である。

GaAs単結晶の加工は、スライシング、ラッピング、ポリッシング等により行なわれているが、その加工歪層の構造や深さについては明確では無い。そこで、新たに電子線回折法を用いて、加工歪層の観察方法の検討を行った結果について報告する。

2．実験方法

2.1 試料　GaAsウェハーの加工層の観察方法を検討するために、供試材として、HB法で製造したSiドープ、キャリア濃度$10^{18}/cm^3$の無転位アズスライスドウェハー（転位密度＜500／cm^2、日立電線(株)製）を用いた。

2.2 測定方法　①試料調製法；アンモニアー過酸化水素系のエッチング溶液を用いて、内周形ダイヤモンドカッターで切断したアズスライスドGaAsウェハーの、（001）面をエッチングし、エッチング深さの異なる（＜100μm）試料を作製した。次に、電子線回折用の試料を作製する際に導入される転位を抑制するために、−196°Cの液体窒素中で、（110）面でへき開し、5×5mm^2のGaAs試片（厚さ≒600μm）を作製した。②電子線回折条件；電子顕微鏡（日立HU−11D−1型）を用いて、電圧75KVで加速した電子線を、スライスした面（001）にほぼ平行に、軸方位〈110〉で入射し、電子線回折パターンを得た。


a)アズスライスドウェハー


b)6.5μm エッチウェハー

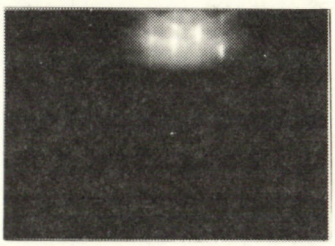

c)90.5μmエッチウェハー

図1.アズスライスドウェハーの深さ方向の電子線回折パターンの変化

3．結果　図1（a）に示すように、アズスライスドGaAsウェハー表面の回折パターンは、デバイ環であり多結晶層が存在することが判明した。エッチング深さが増加すると（b）に示すように回折スポットが観察され単結晶になっていることが判る。更に深くエッチングすると（c）に示すように、結晶性の良い単結晶であることを示す鋭い菊池線が観察され、回折パターンから結晶性の良否を判定出来た。

S. aoyama　M. Ōnuki　Y. miyake　R. urao

D225

SSD法による(InGa)Pの生成

横浜国立大学工学部　愛川浩功*，°木村 誠，湯田坂雅子，中西知美
日本化学工業(株)*

1. 目的. $Ga_xIn_{1-x}P$は，発光ダイオードや半導体レーザーの基板等としての応用が考えられている。これらのデバイスには，高純度，低欠陥の結晶を生成することが必要となっている。本研究は，融点よりも低い温度において欠陥の少ない結晶を得ることのできるSSD法により，三成分化合物半導体(InGa)P結晶の生成の基礎を明らかにすることを目的とした。

2. 方法　合成原料には，それぞれ純度6Nの Ga, In, および赤リンを使用した。石英アンプル内の上部に，Ga濃度 0.1%～20%の In-Ga合金を入れた石英ガラスルツボを固定し，アンプル下部に赤リンを入れ，封入した。In-Ga合金融液下端の温度を900°C，下部の赤リンを460°C（蒸気圧約1気圧）とし，SSD法による結晶の合成，成長を試みた。結晶の成長時間は，In-Ga合金 1.5g，合金融液の上下方向の温度勾配15°C/cmの場合，上記の条件下で160時間とした。得られた(InGa)Pインゴットの数か所から結晶片を切り出し，その各々について，組成分析，X線回折，ならびに電気的特性の測定を行った。

3. 結果　In-Ga合金中のGaの量が20%以上の場合，合金融液表面にGaPが膜状に生成しSSDの機構による結晶の成長が進行しなかった。また，Ga 10%付近では，(InGa)P結晶の生成はみられたが，インゴット上層に未反応の金属が多く残存し，結晶粒が細かくなった。今回の実験条件下においては，合金中のGa濃度5%以下でSSD法による結晶成長が認められた。このときに得られた(InGa)P結晶は，粒径3mm以下の多結晶体であり，未反応金属はみられなかった。図1に，$In_{1-x}Ga_x$ (x=0.02)合金より合成した(InGa)P結晶を例として，インゴット中のGa濃度の分布を示す。すべての試料において，Ga濃度は，垂直方向では下方，水平方向では周辺よりも中心部が高い値となった。また，X線回折の結果より，Ga濃度の範囲が，下層になると広がる傾向が見られた。これを図2に示す。電気的特性は，Gaが2%以下の濃度の合金より生成した結晶については，InPのそれに近いものであった。Ga濃度の増加に伴い，移動度の減少が見られた。

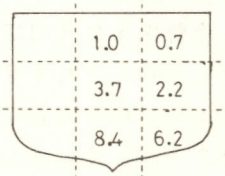


図1　$In_{0.98}Ga_{0.02}$合金より合成した(InGa)P結晶中の Ga濃度分布
数字は全金属中のGa%

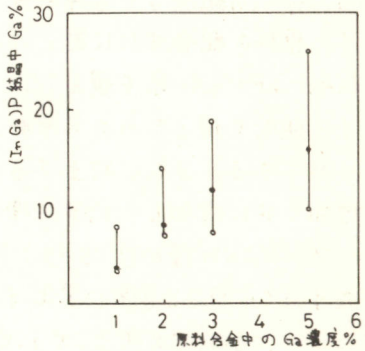


図2　生成(InGa)P結晶中のGaと原料合金中のGa濃度との関係

—— X線回折結果のGa濃度範囲
• 原子吸光分析によるGa濃度

H. Aikawa　M. Kimura　M. Yudasaka　K. Nakanishi

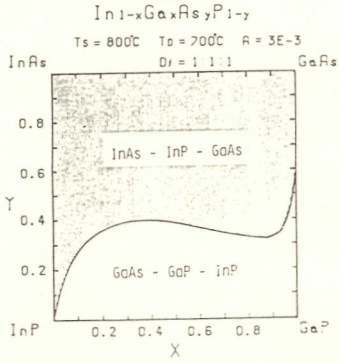
D 226

クロライド法による $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 気相成長の熱力学計算

東京農工大学工学部　　纐纈明伯、関　寿

$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ 混晶は半導体レーザ、マイクロ波素子に用いられる重要な電子材料である。この混晶の気相成長ではこれまで主にハイドライド法、OMVPE法が研究され、クロライド法は原料に多結晶を用いたVohlの発表[1]があるのみである。しかし、最近InGaAsの研究[2]から、クラストを原料とするクロライド法が良質の結晶を得る方法として注目されている。ここではこの系の平衡計算について報告する。

この四元系の原料部は1) GaAs(クラスト)−$AsCl_3$、2) InAs−$AsCl_3$、3) GaP−PCl_3、4) InP−PCl_3 の4つの系に分けられるが、InGaAsP混晶はこのうち3つを組み合せることにより成長できる。しかし、成長可能な組成域はその組合せに依存する。図1にInAs−InP−GaAs及びGaAs−GaP−InPの組合せで可能な領域を示す。成長可能な領域は原料部にGa成分を含む系を用いる程小さくなる。これはGa成分がIn成分に比べ析出しやすいためである。



←図1

図2

図2に InAs−InP−GaAs系を用いた装置の略図を示す。この場合の原料送入比Rは次のように定められ、これを変えることにより目的の混晶を得ることができる。$R_{InAs}=AsCl_3(InAs)/[AsCl_3(GaAs)+PCl_3(InP)]$, ($R_{GaAs}$, R_{InP} も同様)。

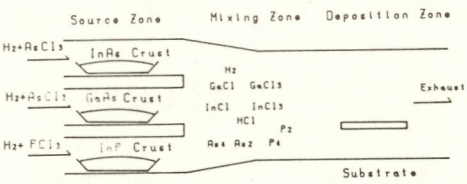


図3に基板InPと格子整合した四元混晶 $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ の組成yと各原料送入比との関係を示す。原料の組合せには図2に示した領域の広いInAs−InP−GaAs系を選んだ。この図から目的とする組成を得るための各原料送入比を求めることができる。また、析出するAs成分(y)は R_{InAs} の増加と共に増加し、R_{InP} の増加と共に減少する。一方、R_{GaAs} の僅か(0.05→0.13)の変化に対し、組成yは0.4→1.0と急激に変化する。これは前述したようにGa成分が析出しやすいためで、目的の混晶を制御性よく得るためにはGaAs成分の送入量をよく制御しなければならないことがわかる。

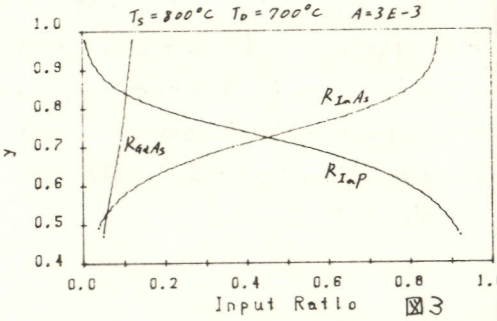


図3

1) P.Vohl; J.Cryst.Growth, 54 (1981) 101　2) J.Komeno, M.Takikawa and M.Ozeki; Electronics Lett. 19 (1983) 473　3) C.Y.Chen, B.L.Kasper and H.M.Co Appl. Phys. Lett. 44 (12) 1142

A.Koukitu & H.Seki

D 227

パルスエピタキシャル法によるGaAsの気相成長

東京農工大学工学部　　纐纈 明伯、関　寿

最近、超薄膜を用いる半導体素子が注目されている。このような素子の作製ではエピタキシャル層をÅ単位の精度で制御し、再現性よく成長させる必要がある。現在広く研究されているハロゲン法やOMVPE法では、このような薄膜は連続的な成長で成長速度を遅くして作り、成長層の厚さは成長時間から推定している。我々はこのような方法と異なりエピタキシャル層をパルス的に断続して成長させるパルスエピタキシャル法を試みたのでその結果を報告する。Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体のパルスエピタキシャル成長法には、先に報告したように[1][2]4つの方法があるが、ここではパルス単一温度域法について報告する。図1に装置図と温度分布を示す。原料GaAsクラストは$He(1\%H_2)$をキャリヤガスとして$AsCl_3$により析出部へ輸送される。析出部では別の独立したパスよりH_2と$He(1\%H_2)$を交互にパルス的に送入し、H_2ガスが送入された場合のみGaAsの成長が起こる。図2に成長量とパルス数の関係を示す。図中に示したように、1パルスはON 1分、OFF 1分とした。$P_{H_2}(Dep.)$は析出部でのH_2分圧を示す。成長量はパルス数に比例し、パルス的に成長膜厚を制御できることがわかる。さらに、パルス長や$P_{H_2}(Dep.)$を変えることにより成長をÅ単位からμm単位まで制御できよう。得られたエピ層は全て鏡面結晶であり、成長量とパルス数は直線関係にあることから、特にこの方法により欠陥等の発生はなく通常の成長法と変わらないエピ層が得られていると考える。一方、得られた電気物性(n-doped)も同じ成長装置を用いた連続成長と変わらない値が得られた。なお、パルスの切れは成長領域の容量に依存するが、減圧あるいは二成長室を用いることにより鋭い切れが可能となる。

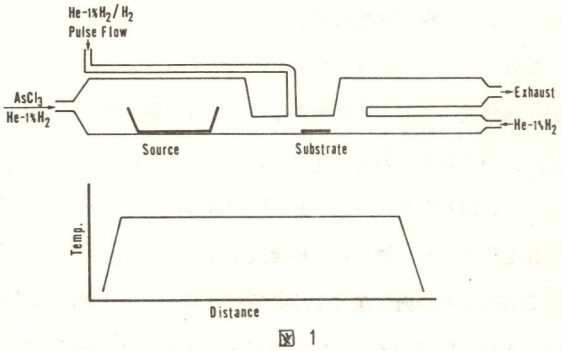


図 1

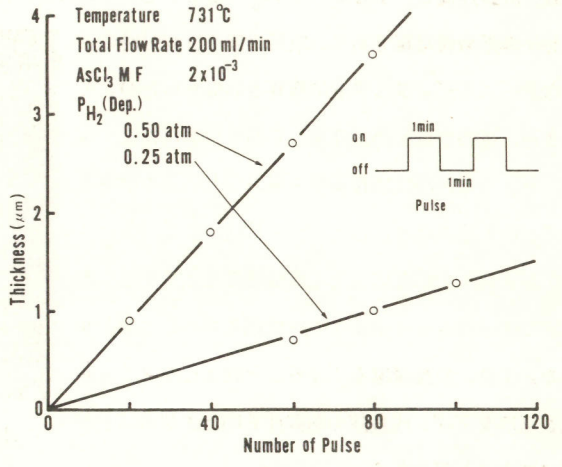


図 2

1) 纐纈、国司、関：第16回結晶成長国内会議

2) 関、纐纈：第23回半導体専門講習会予稿集.

A.Koukitu & H.Seki

D228　　低い成長速度でＭＢＥ成長したＧａＡｓ

日本工大，*東京工高
○大川一彦，巻田　昇，飯塚完司，*中村洋一，鈴木敏正

１．はじめに　　分子線エピタキシー（ＭＢＥ）法は，高性能半導体デバイスの作製技術として注目を集めている。しかし，一般にＭＢＥ成長したＧａＡｓ，ＡｌＧａＡｓの表面には多数のオーバルディフェクトが現れ，実際のデバイスに応用する際の大きな障害となっている。このオーバルディフェクトの原因はＧａ分子線セルから突沸して飛び出すＧａの微小な粒によると言われている。したがって，ＧａＡｓ，ＡｌＧａＡｓをＭＢＥ成長する場合その成長速度を低く，すなわちＧａのセル温度を低くすることによりオーバルディフェクトの発生を低減できると予想される。本研究では，オーバルディフェクトの発生密度の低減を図るため低い成長速度で成長実験を行なった。

２．実験方法　　結晶成長にはＭＢＥ－２３００Ｒ＆Ｄ（ＲＩＢＥＲ）を用いた。基板にはノンドープ半絶縁性（１００）ＧａＡｓを用い，装置への導入前にセミコクリーン２３（フルウチ化学）でエッチングを行なった。成長条件は，基板温度が５７０℃（熱電対の読み），Ｖ族とⅢ族の分子線強度比が５，ＡｌＧａＡｓのＡｌのモル比が０．３，基板の回転数が５rpm である。ドーピングは行なっていない。

３．結果　　ＧａＡｓをＭＢＥ成長する時，その成長速度（Ｒ）はＧａの分子線強度（J_{Ga}）に比例する。本ＭＢＥ装置ではＧａの分子線セル温度（T_{Ga}）が９５０℃の時，Ｒ＝１μm/h であった。また，T_{Ga}＝８２０℃の時 J_{Ga} は1/10となりＲ＝０.１μm/h が得られた。よってこの２点の温度で成長実験を行なった。図１に成長速度１μm/h （T_{Ga}＝９５０℃）で成長したＡｌＧａＡｓの表面の微分干渉顕微鏡写真を示す。表面は鏡面で平坦性も良いが，１０μ程度の大きさの欠陥が２～３×10^3/cm^2の密度で発生した。図２は，成長速度０．１μm/h （T_{Ga}＝８２０℃）で成長したＡｌＧａＡｓの微分干渉顕微鏡写真である。成長速度１μm/h 時のようなオーバルディフェクトは観察されなかったが，その表面には微小な凹凸が発生しており平坦性は良くなかった。この凹凸は成長条件を選ぶことにより改善されるものと思われる。以上，ＭＢＥ法によるＧａＡｓ，ＡｌＧａＡｓの成長において成長速度を低くすることによりオーバルディフェクトを低減できることがわかった。また，成長速度を下げることはエピタキシャル成長温度を下げ，成長膜の制御性を向上させることが期待できると思われる。

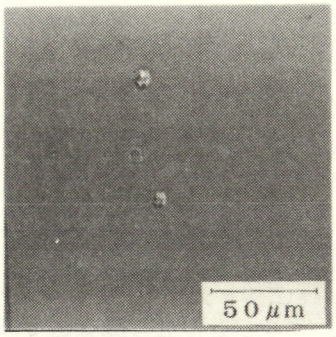


図１．ＡｌＧａＡｓ表面の微分干渉顕微鏡写真（T_{Ga}=950℃）

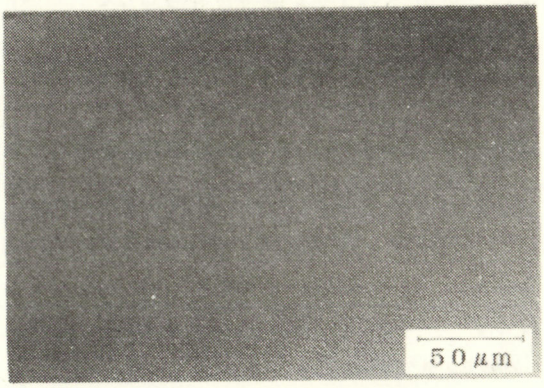


図２．ＡｌＧａＡｓ表面の微分干渉顕微鏡写真（T_{Ga}=820℃）

K. Ohkawa, N. Kutsuwada, K. Iizuka, Y. Nakamura, T. Suzuki

表　示　素　子

C201～C212
C223～C230

C　会　場

C201　電着法によるニッケル酸化物薄膜の生成とそのＥＣ特性

東京都立大学工学部　西山直樹、川上光一、森崎重喜、馬場宣良

1．目的　受動型表示素子として有用なエレクトロクロミック現象を示すニッケル酸化物薄膜を電着法によって得ることを目的とした。今回は電着に適した浴の組成と電着条件について検討し、得られた酸化物薄膜のエレクトロクロミズム特性の評価を行なった。

2．方法　電解液には0.0025M $NiSO_4$ 水溶液に0.0075M $(NH_4)_2SO_4$ を加え、NH_4OH 水溶液でｐＨ調整したものを用いた。カソードに白金板、アノードに透明導電膜電極（ＩＴＯガラス）を用いて300μA/cm²,25℃ で４分間定電流電解し、アノード上にニッケル酸化物薄膜を電着させた。次にこうして得られたニッケル酸化物薄膜をｐＨ13.0のNaOH水溶液中でアノードまたはカソード分極し、可視吸収スペクトルを測定した。さらにその薄膜電極に矩形波交流電圧を印加し、その電流波型および430nm での光学密度を測定した。

3．結果　$NiSO_4$ 水溶液はNH_4OH 水溶液でｐＨを調整するとｐＨ８、０以上で沈殿を生じ、電着効率が悪くなる。そこで $(NH_4)_2SO_4$を加えると沈殿が抑制された。

ｐＨ＝6.0, 7.0, 8.0, 8.5, 9.0, 10.0, 11.0,の７段階で電着を行なった結果、ｐＨ８、５以上でのみ均一で密着性のよい薄膜が得られた。この薄膜は暗褐色で、その吸収スペクトルは430 nm 付近にピークをもつ。（図１）図２に矩形波交流電圧印加時の電流波形および430 nmでの光学密度の変化を示す。電圧切り替え直後、光学密度が変化している時にピーク電流が流れその後decay して光学密度の変化がなくなる。

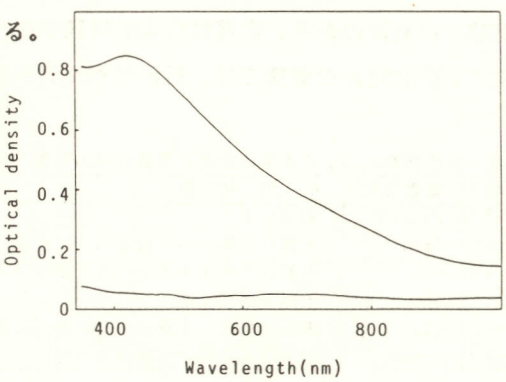


図１　電着NiOOH 薄膜の可視吸収スペクトル

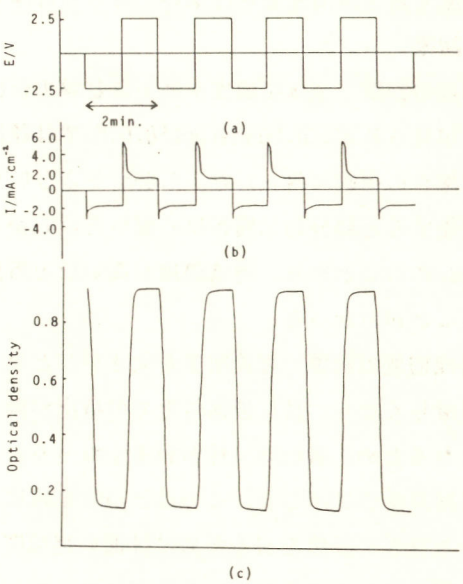


図２　矩形波交流電圧を加えた時の光学密度の変化

謝辞　ＩＴＯガラスを提供された日本板硝子株式会社研究所の河原秀夫氏に感謝します。

文献　1)N.Baba,S.Morisaki,N.Nishiyama;Jpn.J.Appl.Phys.Lett. 23,in print(1984)

K. Kawakami, N. Nishiyama , S. Morisaki and N. Baba

C202 電着モリブデン酸化物薄膜のエレクトロクロミズム（その２）

東京都立大学工学部　西山直樹、森崎重喜、馬場宣良

1 目的　前回はモリブデン酸塩水溶液を硫酸でｐＨ調整した浴から青色と褐色の２種類の着色薄膜が電着され、ともにエレクトロクロミックな特性をもち、特に青色薄膜においては蒸着モリブデン酸化物薄膜と同様な青と無色の変化を示したことから、簡便なＥＣＤ薄膜の作成法として期待できることなどを報告した。

今回はこの青色薄膜に注目し、薄膜を均一に電着させることを目的とし、電解浴のモリブデン酸リチウムの濃度、電着時の電流密度および電着時間について検討を行なった。

2 実験方法　浴には前回報告したようにモリブデン酸リチウム($Li_6Mo_7O_{24}$)の水溶液を硫酸でｐＨ＝１に調整したものを用いた。アノードに白金板、カソードに透明導電膜付きガラス（ＩＴＯガラス）を用いて、浴温度は室温（約２５°Ｃ）、マグネチックスターラーでかくはんしながら定電流密度で電解してカソードのＩＴＯガラス上に青色薄膜を電着させた。

濃度の検討　モリブデン酸リチウムの濃度を0.1M,0.05M,0.01M,0.005M,0.001M　と５段階に調整した浴を用いて300μA/cm²で３分間電着を行ない、得られた薄膜を観察した。

電流密度、電着時間の検討　電流密度を10μA/cm²- 10mA/cm²の範囲で変化させて、それぞれの電流密度で適当時間電着を行ない、得られた薄膜を観察し、主に電流密度の影響を調べた。

3 結果

濃度の影響　全体に濃度が高いほど膜の析出速度が速くなる傾向が見られた。0.001Mの濃度では析出が見られず、0.005Mおよび0.01M では膜厚が薄く干渉色が見られた。0.05M およびO.1Mでは十分な厚さの薄膜が得られた。0.05M およびO.1Mでは、上部（電解液の液面付近）に厚く析出し、水洗乾燥すると部分的に膜がはく離した。しかし、中間部では光沢のある、密着性のよい薄膜が得られた。このことから、溶液濃度が高いほど析出しやすく、0.1M程度の濃度では、析出状態も良好であることがわかった。

電流密度の影響　電流密度が大きいほど反応が激しくなり、特に液面付近での析出が激しくなるため、膜の均一性がわるくなった。実験結果を表に示した。このことから全体に均一な厚さの薄膜を得るためには低い電流密度で電着させたほうがよいことがわかった。

表　析出状態におよぼす電流密度と電着時間の影響

電流密度	電着時間	析　出　状　態
10μA/cm²	5min.	析出せず。
100μA/cm²	5min.	上部やや厚いが、ほぼ均一に析出
300μA/cm²	90s.	上部厚く析出するが、はく離は見ら
1mA/cm²	90s.	上部一部はく離
10mA/cm²	20s.	激しく反応、上部から1/3 がはく離
50mA/cm²	15min.	むらなく、均一、膜厚も十分

謝辞　ＩＴＯガラスを提供された日本板硝子株式会社研究所の河原秀夫氏に感謝します。

文献　1)N.Baba,S.Morisaki,N.Nishiyama;Jpn.J.Appl.Phys.Lett. 23,in print(1984)

N. Nishiyama, S. Morisaki and N. Baba,

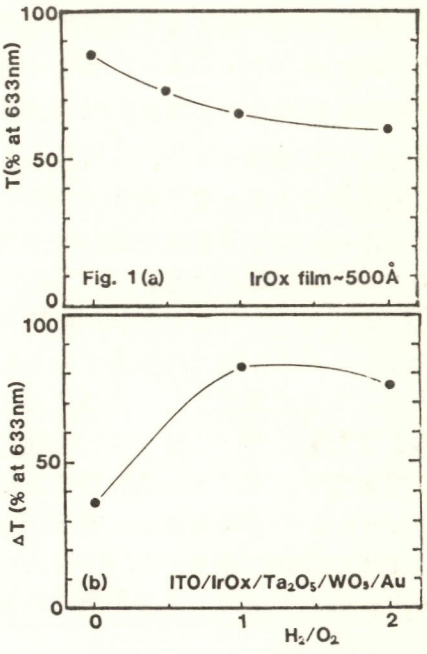
C 203　反応性スパッタ法を用いたIrOx薄膜のエレクトロクロミック特性

東工大像情報研　　藤原良治，°河手信一，小田俊理，清水勇

(I) 我々は WO_3 全固体ECDの高速応答化・高品位化を目的として，アノード発色材料の検討を行っている。IrOx薄膜は，このアノード材料としては有力な材料で，我々は，この膜を高周波反応性スパッタリングにより作製し，この膜の物性（光学特性・電気特性・構造）およびエレクトロクロミック特性について研究している。今回はIrOx膜のEC特性およびIrOx膜をアノード材料として用いた WO_3 全固体ECDの特性について報告する。

(II) IrOx膜は O_2 ガスおよび O_2・H_2 混合ガス雰囲気中で，反応性スパッタリングにより作製した。ターゲットには 99.99％の金属Irを用い，高周波電力 0.4 W/cm²，圧力 ~50 Pa，基板温度 ~293 K の条件で作製した。また，ECDは ITO/IrOx/Ta_2O_5/WO_3/ITO なる構造を有し，IrOx 上に Ta_2O_5，WO_3 を電子ビーム蒸着で逐次蒸着し，最後にITOを反応性高周波イオンプレーティングで積層することにより作製した。

(III) Fig 1 (a) に混合ガス比を変化させて作製したIrOx膜の透過率を，(b) にECDの 300 msec 後の光学濃度を示す。H_2/O_2 が増加するに従って，膜の透過率の減少が認められるが，ΔODは増加の傾向が認められる。しかし H_2 を添加しすぎると逆にΔODは減少している。すなわち，デバイスの高速応答にはIrOx膜作製時に，ある程度の H_2 の添加が必要であるが，膜の透過率との関係から，H_2/O_2 = 0.5～1 が適当であると考えられる。Fig 2 に H_2/O_2 = 0.5 の条件で作製したIrOx膜を用いたECDの透過率変化と反応電流の経時変化を示す。このデバイスでは，透過率 82→50％の変化に対し，200 msec の時間を有しており，この時の注入電荷量は 3.2 mC/cm² である。



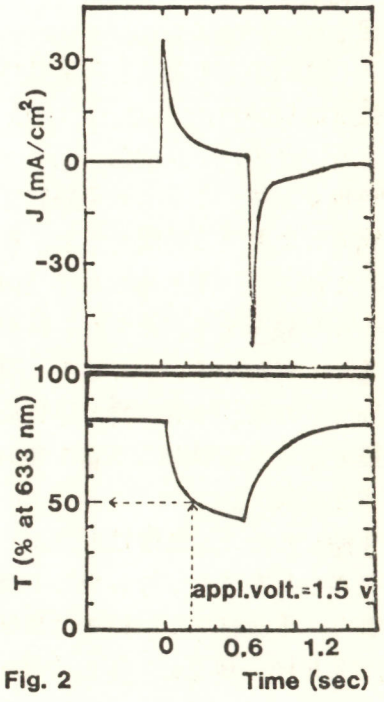


Fig. 2

R. Fujiwara , S. Kawate , S. Oda , I. Shimizu

C 204

塗布型ポリマーを用いた IrO_x エレクトロクロミック表示素子

埼玉大学工学部　荒川和広・中川靖夫・原 正史・勝部昭明

1．目的　　我々はスパッタ法で作成したイリジウム酸化膜(SIROF)のEC特性に関して基礎的検討を行なっており、SIROFが優れたEC材料となり得ることを指摘した[1]。今回はイオン伝導膜として塗布型のポリマーを使用することにより、高速応答性を示し、かつ実用性の高い素子が得られることがわかったので報告する。

2．方法　　作成した試料の構造を図1に示す。酸化イリジウム膜は純酸素中の反応性高周波スパッタ法で作成した。作成法がEC特性に与える影響については、すでに報告したとうりである[1]。ポリマー塗布膜は市販の「ネオセプタA-1」を使用し、純水又はアルコールでインク状に溶き、SIROF上に塗布した。WO_3 膜の作成は、真空蒸着法によった。

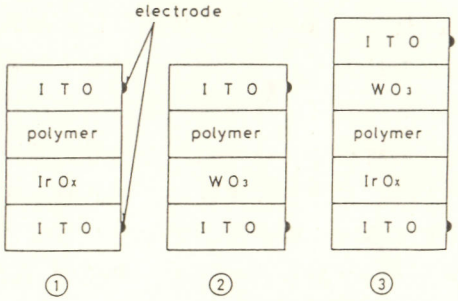


図1　作成した試料の構造

3．結果

図2に、ITO/IrO_x/ポリマー/WO_3/ITO構造（試料③）の着消色応答特性を示す。ポリマーの膜厚は50μm，IrO_xは210Å，WO_3膜は2500Åである。図3に、試料①，②について、着消色の応答特性を示す。これらの実験結果から、ΔOD=0.5を得るのに要する時間を求め、表1にまとめて示した。これより，発色層として IrO_x，WO_3 のサンドイッチ構造を用いたもの（試料③）が最も高速であることがわかる。このとき、消色20mS，着色で92mSとなる。また、繰り返し応答特性，メモリー特性の面からも試料③が最も良好な特性を示すことがわかった。

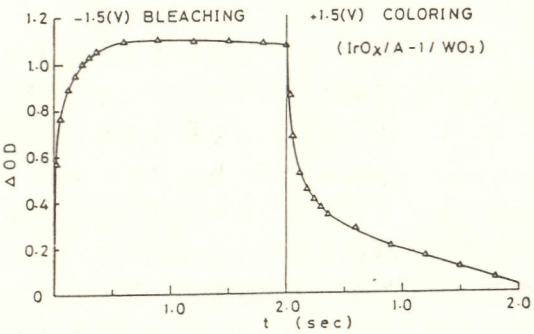


図2　試料③の着消色応答特性

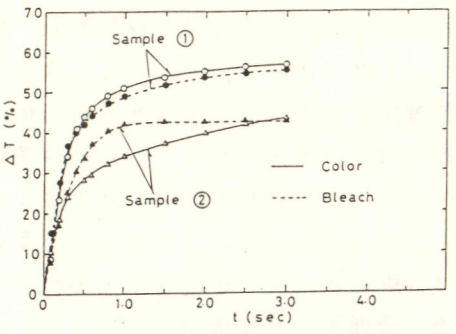


図3　試料①，②の着消色応答特性

試料	消色時間	着色時間
①	150〔mSec〕	350〔mSec〕
②	20〔mSec〕	120〔mSec〕
③	20〔mSec〕	92〔mSec〕

表1　ΔOD0.5を得るのに要する時間

実験したイオン伝導性ポリマーについては、ここで使用したネオセプタ以外にも種々の材料を検討しており，その結果については当日報告する。

1）金井他：真空，27（1984）143.

K. arakawa , Y. nakagawa, M. hara , T. katsube

C 205

プルシアンブルー修飾電極の挙動

(東北大・工) °板谷 謹悟, 内田 勇

1. 緒言 修飾電極の応用としてエレクトロクロミズム表示素子の研究は, 実用化に一番近いものの一つであるが, 材料自身に要求される厳しい条件も存在する。演者等は, プルシアンブルーという無機顔料の電子移動反応の基礎研究の上に, この材料が, 実用上において極めて有望な特性を有している事を見い出している。ここでは, プルシアンブルー修飾電極の基本的挙動と, そのエレクトロクロミズム素子への応用を中心に述べる。

2. 実験 プルシアンブルー(PB)薄膜は前報に従って[1], Pt, GC あるいは SnO_2, TiO_2 上に電解合成によって作製した。電気化学的測定は主に 1MKCl 中で行った。

3. 結果及び考察 a)基本特性[1]; Fig.1 には 1MKCl 中での PB 修飾 Pt 電極の CV を示した。各々の電位での電子移動反応は, 次式に示す様に高スピン鉄($Fe^{2+/3+}$)と低スピン

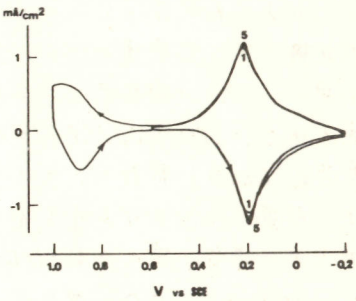


Fig.1 1MKCl 中の PB 修飾 Pt 電極の CV.

waves at 0.2 V

$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e + 4K^+ \rightleftharpoons K_4Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ ... (1)

waves at 0.9 V

$Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 - 3e + 3A^- \rightleftharpoons Fe_4^{III}[Fe^{III}(CN)_6A^-]_3$ ... (2)

鉄($Fe^{II/III}$)によるものであるが, 表示素子としては式(1)の反応を使用する。PB は原子価間電荷移動吸収の為, 濃青色であり, その還元体は無色透明である。電子移動反応として重要な点は, 式(1)が化学量論的である事であり, この点が, 金属酸化物(例えば WO_3)を用いた場合と異なる。 b)安定性[2]; 実験室的に行った演者等の実験以後, 実用試験が行われた結果, 一定の条件が満足されれば 10^7 回の繰返し反応に対しても安定であった。 c)応答性; 液晶と類似のセル構造を有する SnO_2 電極を用いた素子では, 応答速度は約 100~200 msec であるが, PB 修飾 Pt 電極を用いた演者等の最近の研究では半減期($Q/Q_0=0.5$)が 10 msec 程度である。電子伝達反応の活性化エネルギーは約 10 kcal/mol と極めて小さく, これは素子としての温度特性が良い事を意味する。 d)半導体電極上の挙動[3]; n-TiO_2 電極を使用しての PB 修飾 TiO_2 電極の挙動を検討した結果紫外光によって書き込み可能なデバイスを作る事が出来る。 e)メモリー性; 演者等は近年, PB の還元体が酸素の極めて良好な還元触媒である事を発表しているが[4], これは逆に, 消色時のメモリー性にとって好ましい事ではない。しかし, 酸素濃度を一定値以下にする事により消色メモリーは数十時間となる為, 実用的には問題はない。

以上が, 演者等が得た現在までの PB 修飾電極の挙動である。

文献) 1) K.Itaya,T.Ataka,S.Toshima,J.Am.Chem.Soc.,104,4767(1982). 2)K.Itaya,I.Uchida,T.Ataka,S.Toshima, 電気化学 ,50,436(1982). 3) K.Itaya,I.Uchida,S.Toshima,J.Electrochem.Soc.,in press. 4)K.Itaya,N.Shoji, I.Uchida,106,3423(1984).

Kingo ITAYA and Isamu UCHIDA

C206

無機イオン交換体を用いたECD

名古屋大学工学部　°桑原勝美、中村宏明、杉山幸三

1. 目的　全固体型ECDは、液体型と違って電解液の漏れや凍結等がなく、使用温度範囲の広い素子として期待され、誘電体系、有機電解質系および無機電解質系について広範な研究が進められている。無機電解質系では陽イオン伝導体が用いられるが、本研究では無機イオン交換体の化学的安定性と比較的高いプロトン伝導性に着目し、この材料を用いたECDを構成して幾つかの基礎的な特性を調べることを目的とした。

2. 方法　表示体としてのWO_3をITO被覆ガラス上に真空蒸着した（20-30 nm）。幾つかの無機イオン交換体のうち、本実験では東亜合成化学工業製の$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$（以下SPA）を用い、SPAの微粉末を二三の異なる条件の下にスプレー法によりWO_3膜上へ塗布し、乾燥させた。ITO, WO_3/SPA/黒鉛の組合せでECD素子を構成し、注入電気量（Q）-光学密度変化（ΔOD）特性、メモリー特性、繰返し寿命等について検討した。

3. 結果　(1) 処理条件を変えることにより平均粒径が異なる電解質が得られ、平均粒径が小さい場合に優れたQ-ΔOD関係が認められた。ΔODはQの増大と共にほぼ直線的に上昇し、ΔOD > 0.5ではQの増大によるΔODの増加率は低下した。(2) 電流700 μA/セルで6mC/cm²の電気量を注入（ΔOD=0.95）した後、直ちに開回路にしたときのメモリー特性をFig.1に示す。この図から、ΔODは開回路後10時間ではほとんど変化しないが、その後次第に低下して行くことがわかる。ΔODが初期値の50%に低下するまでの時間は約67時間であり、このセルがメモリー性に優れていることが示唆される。(3) 電流500 μA/セル、0.1 Hzの条件で着消色を繰返してその寿命を調べた。電解質処理法、スプレー液調製法の相違によって繰返し寿命はかなり異なり、電解質の平均粒径が大きいときは約700サイクルで劣化するが、平均粒径が小さいときは数千サイクルに達した。(4) ECDセルに0.1 Hzまたは0.05 Hz、±3Vの方形波を印加し、着消色過程におけるΔODの変化を測定した。この場合、一定時間内でのΔODの変化が大きければ応答速度が速いと考えられる。本実験では比較的特性が良いセルでも、ΔOD=0.3を得るのに0.1 Hzのとき12秒、0.05 Hzのとき14秒で、応答特性は必ずしも良くなかった。(5) 本研究では電解質の平均粒径が小さい方が幾つかの特性試験で優れた結果を示した。これはWO_3膜/電解質および電解質/黒鉛界面における有効反応面積の大小に関係し、粒径が小さいほど両界面におけるプロトン移動が容易になるためと考えられる。応答特性の改善等は今後の課題である。

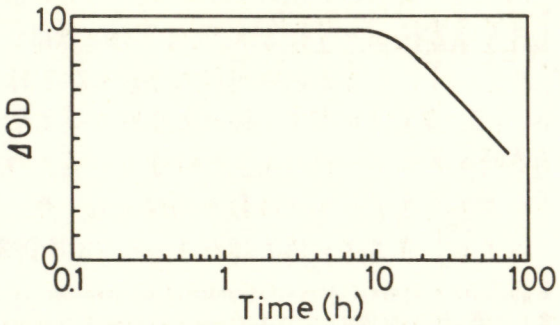


Fig.1 ΔOD-Time curve.

Katsumi KUWABARA, Hiroaki NAKAMURA, and Kohzo SUGIYAMA

C 207　ポリタングステン酸イオン電着から合成したWO_3膜エレクトロクロミック材料

東工大資源研

山瀬 利博　○佐々木 洋　元脇 龍博

1) WO_3薄膜は酸化還元反応，$WO_3+M^+e^- \rightarrow M_xWO_3$ で生成されるM_xWO_3の色を利用したEC表示素子として用いられるが，その作製は主として真空蒸着法やスパッタ法が使用されている。この薄膜が電着により得られれば真空装置を必要としないので経済的に有利となることが期待される。演者らはこれまでポリタングステン酸イオンについて光電気化学的挙動を研究してきたが還元されたポリタングステン酸イオンは酸化状態に比べて溶解度が小さいことを見い出した。これを利用して電極表面に還元ポリタングステン酸イオンを電気化学的に電着させた後焼成しEC表示素子となるWO_3薄膜の作製を試みた。

2) $KClO_4$を飽和溶解したアセトニトリル溶解にデカタングステン酸テトラブチルアンモニウムを1mMになるように加え定電位電解法で透明電極上に還元青色のポリタングステン酸塩の膜を析出させこれを空気中で焼成することにより淡黄白色のWO_3薄膜の基板を得た。エレクトロクロミック特性は1M $LiClO_4$／プロピレンカーボネート溶液中，参照極Ag，対極Ptを用いて測定した。

3) −0.8Vで電解して得られた電着膜は650nm付近に吸収極大を示す。これは$W_{10}O_{32}^{4-}$の2電子還元種の吸収スペクトルに対応し，膜の電着量は2電子反応と仮定すると電流効率はほぼ100%で得られる。IRスペクトルはBu_4N^+の存在を示していないこと及びケイ光X線測定から電着膜にはK^+が存在することから電着膜は2電子還元されたデカタングステン酸のカリウム塩と考えられる。この電着した基板を空気中350°Cで5時間焼成して得られた薄膜についてEC特性を測定した。その膜の吸収スペクトル変化を図1に示した。所定の電位で膜を還元した後，回路を開放状態にしても色は消失せずにメモリー特性を示す。光学密度差（ΔO.D.）は850nm付近で最大となった。図2に種々の電位でくり返し酸化還元を行った場合のO.D.変化（850nm）を示す。電位差が大きくなるにつれ単位時間当りのO.D.変化は増加し，電気量にほぼ対応する。また±1.5V(vs.Ag)の電位差で0.2Hzで6000回以上良好なくり返し特性が得られた。これらの結果から電着法により蒸着法やスパッタ法と比較してEC特性に関してほぼ同程度のWO_3薄膜が得られることがわかった。

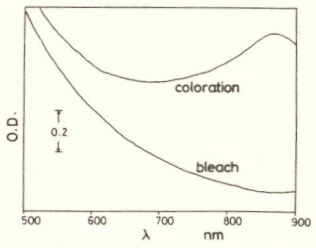


図1　着消色時の吸収スペクトル

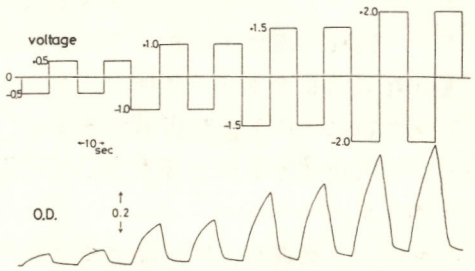


図2　各電位における着消色の応答性

T. Yamase　T. Sasaki　T. Motowaki

C 208　a-WO_3/1M $LiClO_4$-PC エレクトロクロミック・ディスプレイの光照射劣化

旭硝子研究開発部　安藤英一，松広寛治，増田泰士

1. 目的

エレクトロクロミック表示素子（ECD）は，受光型であるため，明るい外光下でも見易い。従って，屋外での表示に適している。この場合には，素子の耐光性が重要になる。そこで，a-WO_3 をEC層とする電解液型の素子を用い，UV照射試験を実施した。

2. 方法

実験には，a-WO_3/1M $LiClO_4$-PC，ポーラス Al_2O_3/MnO_2 の構成を持つ，3½桁の反射型の素子を用いた。実際の使用下では，表示極は，着色，消色，及び，着消色のトランジェント状態のいずれかにある。これを考慮して，3桁を，夫々，着色（メモリー），消色（フローティング），及び，消去（対極と短絡）の状態にし，紫外線カーボンアーク（スガ試験機製）の光を，50時間照射した。

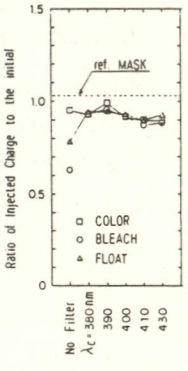


Fig. 1

3. 結果と考察

Fig. 1 に，一定電圧（−1.5 V vs C.E.）を，一定時間印加したときに，注入される電荷量の変化を示す。Fig. 2 に，対極と短絡したときに，注入されていた電荷量の90％が引き出される消色応答時間の変化を示す。短波長カットフィルターのない素子の，対極と短絡して消去状態にしておいた桁の特性変化が大きいのが分かる。この桁は，V_{th} がシフト（Fig. 3）し，また，注入電荷量 vs EMF の関係も，a-WO_3 膜厚（10％弱増加）にも著しい変化を示した。更に，a-WO_3 周辺の透明電極（ITO）に還元がみられた。一方，ESCAによる劣化したa-WO_3 膜の分析より，O/W のストイキオメトリーが，2.72から2.96に増加しているのが確認された。これらのことから，光アノード下で，a-WO_3 中に生成したホールが，電解液界面に移動し H_2O を分解し，そこで生成した酸素とプロトンが，a-WO_3 膜とITOを，夫々，酸化，還元するというメカニズムが考えられる。フィルターを入れ短波長をカットすれば，ホールの生成が抑えられ，従って，劣化も抑制されるのも理解できる。

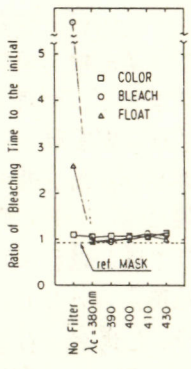


Fig. 2

最後に，劣化膜の分析に協力頂いた，研究開発部の松本潔氏に，深く感謝する。

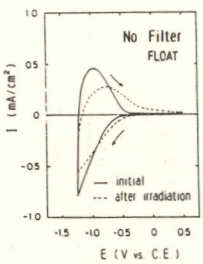


Fig. 3

(1) 本多健一，藤嶋昭，井上徹：電気化学 49, 258 (1981)

(2) G. Hodes, D. Cahen and J. Manassen : Nature 260, 312 (1976)

E. Ando , K. Matsuhiro , Y. Masuda

C 209

WO_3薄膜のフォトクロミズム着色機構

東大生研

○西村直樹　會川義寛　鋤柄光則

[目的] WO_3はECD材料として既に多くの研究がなされている。本研究ではWO_3のn型半導体としての物性に着目し、電圧を印加せずに光を照射するだけでWO_3薄膜を着色させうることを見い出した。よってその機構を検討した。

[実験] WO_3粉末をSnO_2ガラス上に真空蒸着（真空度3.5×10^{-5}torr, 堆積速度57.9Ås^{-1}）しWO_3薄膜を作成した。膜厚は約1μmとなる様にし，その値は光の干渉より求めた（屈折率=2.06）。この膜を有機溶液（蟻酸・エタノールなど）と接触させ，一定の強度の光（Xe lamp 500w）を照射し光学密度の時間変化を測定した。消色は空気中又は蒸留水中に放置，又は白金を対極として600mV(vs $^{sat}Ag/AgCl$)の電圧を印加して行った。

[結果及び考察] WO_3薄膜は水と接触させて光照射すると溶解して消失した。またヒドロキノン水溶液（0.01M）の場合も同様であった。ところが蟻酸，エタノール，メタノール等の水溶液中では光照射下でも安定であった（図1）。この場合は，光照射時間tと共に膜の吸光度は増加しH_xWO_3が生成したが，このxの$\sqrt{t}$に対する変化を図2に示す。xは直線的に増加するが，途中から直線よりはずれ飽和する。この直線よりはずれる時間t_d及び飽和値x_sの蟻酸濃度Cによる変化をそれぞれ図3，4に示す。図3よりtdはCに依存せず一定であり，この着色が拡散過程であることがわかる。これよりプロトンの拡散定数$D_{H^+}=d^2/\pi t_d=2.28\times10^{-12}cm^2/s$であった。光生成した正孔は，界面で蟻酸（又はエタノール，メタノール）を酸化する。するとプロトンを放出して蟻酸ラジカルとなり，これがさらに電子をWO_3膜に注入してかつプロトンを放出する。膜中のプロトンの電気化学ポテンシャルは$\bar{\mu}^{膜}_{H^+}=A+2Bx+2RT\ln\left(\frac{x}{1-x}\right)-\varepsilon_F^{e^-}$なので，光照射により生成した電子及び蟻酸より注入された電子により$\varepsilon_F^{e^-}$が大きくなるため$\bar{\mu}^{膜}_{H^+}$は小さくなる。これに加えて溶液側界面では，蟻酸より放出されるプロトン濃度が増し$\bar{\mu}^{液}_{H^+}$が大きくなるので，$\bar{\mu}_{H^+}$の勾配によりプロトンが膜中に流入することになる。この効果は，蟻酸濃度Cが大きい程大きくなる（図4）。着色膜を空気中に放置するとxは減少した（図5）。これは$\sqrt{t}$と直線関係になく，表面でのH_2発生が律速となっていることを示していると考えられる。

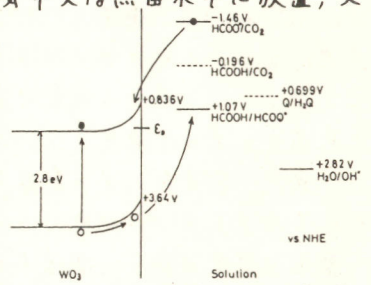


図1. WO_3と溶液のエネルギー図

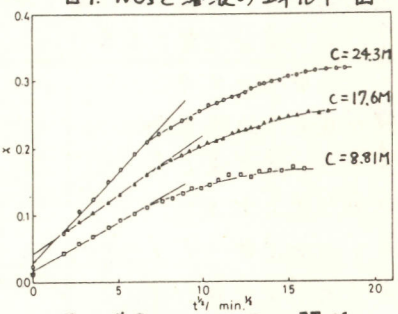


図2. 着色時のxと$\sqrt{t}$の関係

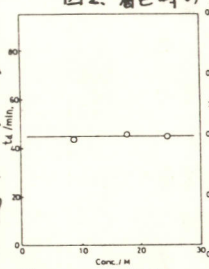


図3 t_dと濃度

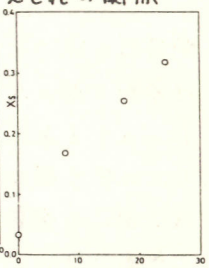


図4 x_sと濃度

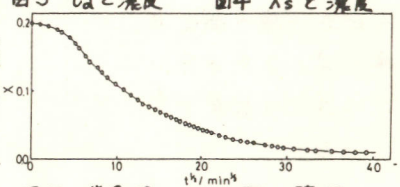


図5 消色時のxと$\sqrt{t}$の関係

○にしむらなおき　あいかわよしひろ　すきがらみつのり

C210

導電性高分子薄膜/シリコン系のフォトエレクトロクロミィー

（大阪大学 工学部）°若本浩一，米山宏

1．目的　ポリピロールなどのいわゆる導電性高分子膜は、エレクトロクロミック特性を示す。これらの高分子膜を半導体電極表面に電解析出させると導電性高分子膜のエレクトロクロミック特性と半導体電極の光増感作用ならびに光応答性とを組み合わせることができる。半導体にSi、高分子膜にポリピロールなどを用いてこのようなフォトエレクトロクロミック特性について検討した。

2．実験　ポリピロールは、炭酸プロピレン溶液中でピロールを定電流酸化（0.3 $mA \cdot cm^{-2}$、36 $mC \cdot cm^{-2}$）でSi電極上に析出させた。電解液には、0.1 M $LiClO_4$、炭酸プロピレン溶液、光源には500Wキセノンランプを用いた。ポリピロール膜は、酸化状態で褐色、還元状態で400nmに最大吸収を有する黄色を示す。そこで、検出器にPbSを用いて400nm反射光強度の変化を測定した。また、この時光照射は、常に45°の角度になるよう行った。

3．結果　Si基板の色の影響を受けて還元状態の膜は緑色、酸化状態の膜は褐色を示す。Fig.1とFig.2との比較から、半導体を基板に用いた光導性では白金を用いた場合にくらべ酸化と還元反応とに関係するボルタモグラムが明確で反応が速く進むことが示唆される。還元反応は、電極に光照射しないかぎり進まないので酸化状態にした膜を−0.9 Vに保持しても色変化は起こらない。このような状態で光照射するとFig.3に示すように大きなカソード電流が流れ、膜が還元されて色が変わる。色が変った状態で光を切ると、Fig.4の点線に示すように色変化は起らない。しかし、膜を開回路に保つと、色は容易に酸化状態のもとへと変化していく。n型Si電極を基板に用いた場合は、光照射によって、還元状態の膜を酸化状態に変える点を除いては類似の結果が得られた。

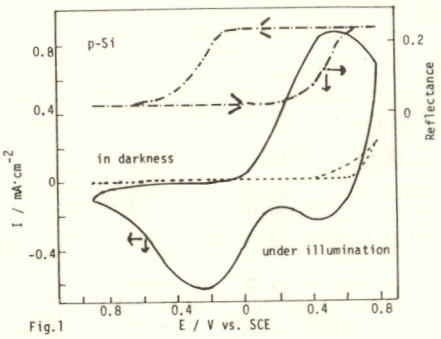


Fig.1

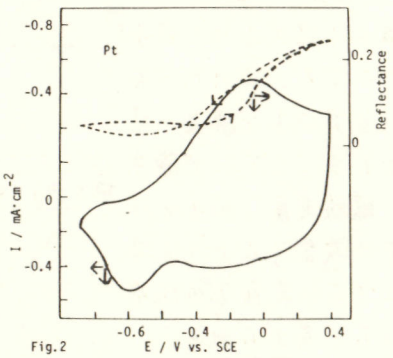


Fig.2

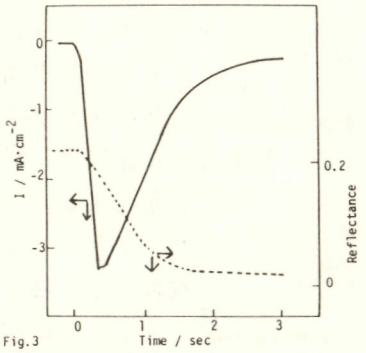


Fig.3

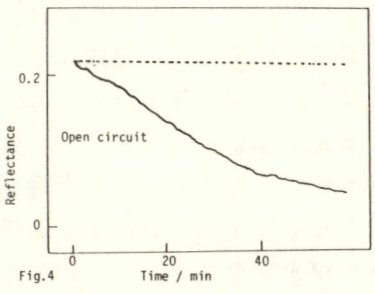


Fig.4

K. Wakamoto , H. Yoneyama

C211　溶解－酸化還元対型ＥＣＤの動作モデル解析

日本電気（株）　光エレクトロニクス研究所

°平井　良彦、　上野　敏彦、　谷　千束

序：　高コントラスト表示[1]又は二色可変表示[2]という特徴をもつ溶解酸化還元対型ＥＣＤ（R/O 型ＥＣＤ）の動作モデルを提案し、実験結果との比較によりその妥当性を検討した。

実験：　セル構成は透過型（ITO ／電解液／ITO ）であり、Ｒ型にアントラキノン誘導体、Ｏ型にビラゾリン誘導体（各0.2 mol/l ）、電解質にＴＢＡＩ（0.3 mol/l ）、溶媒にＮＭＰを用いた。

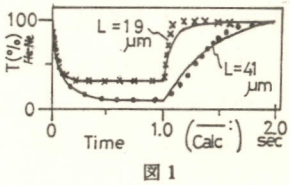


図１

モデル：　R/O-溶解型の素過程は、通常の電気化学反応素過程である　①電極反応($R \rightarrow R^{+}, O \rightarrow O^{+}$) と②各ＥＣ色素の拡散、のほかに、③発色種同士の会合による消滅反応（$R^{+}+O^{+} \rightarrow R+O$）から成りたつ。各ＥＣ色素の中性種、発色種の拡散定数Ｄは全て等しく、電極反応速度は十分速いとすると、Ｒ型とＯ型の色素濃度分布（中性種、発色種共）は、セルの中央に関して対称となる。従って中性種と発色の濃度分布ａ(x,t)，ｂ(x,t) に関して下式が成り立つ。消滅反応は、この式中で右辺第２項の形で考慮した。

$$\partial a/\partial t = D(\partial^2 a/\partial t^2) + k \cdot b(x,t) \cdot b(L-x,t)$$
$$\partial b/\partial t = D(\partial^2 b/\partial t^2) - k \cdot b(x,t) \cdot b(L-x,t)$$

（x:電極からの距離，L:セル厚　k:消滅反応速度係数）

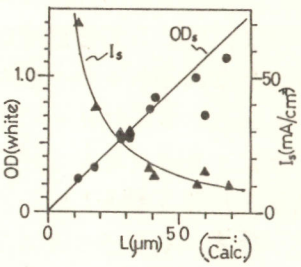


図２

計算結果：　上述の基礎方程式を差分法で解いた結果より、ＥＣＤの発色飽和時の着色濃度ＯＤｓ、その時の電流Ｉｓ、および着色，消色応答時間 t_W , t_E の表示特性は、ＥＣ色素濃度Ｃ(mol/cm³)、発色種吸光度係数ε(cm²/mol)、拡散定数Ｄ(cm²/sec)、セル厚Ｌ(cm)の式として近似的に次のように表わせる。実験との比較により、ｋは１０^{3} l/mol sec 以上と見積られ、この範囲では表示特性はｋに殆ど依存しない。

$$OD_S = (1/4) \cdot \varepsilon \cdot C \cdot L \quad ; \quad I_S = (2F) \cdot C \cdot D/L \ (A/cm^2)$$
$$t_W = t_E = (0.029) \cdot L^2/D \ (sec) \quad (F:FARADAY\ CONSTANT)$$

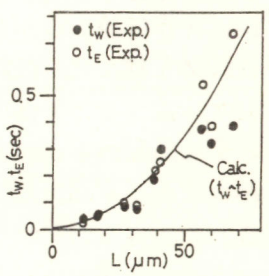


図３

実験との比較：　①光学応答特性（図１）：-2,+0.5 V 印加時の実験値と計算曲線とはほぼ一致する。②表示特性(OD_S, I_S, t_W, t_E)－セル厚Ｌ依存性（図２、３）：両者とも表示特性はセル厚に大きく依存しほぼ良好な一致を示す。この大きな依存性は自己消滅反応の存在による。各パラメータはＤ＝1.8 X 10^{-6} cm²/sec 、ε(white) ＝3700　l/mol cm　とした。③表示特性－温度Ｔ依存性（図４）：温度依存性を支配する主な材料パラメータは溶媒粘度ηである。溶媒中の分子の拡散定数はEINSTEIN-STOKES の式に従うので、Ｔ／ηとＤとは比例関係にある。ηは、活性化エネルギーＥ=0.17 eV　のアレニウス型の変化を示し、ηと本モデルの近似式を用いて計算した表示特性の温度依存性は実験値とほぼ一致する。以上の結果に示されるように本提案モデルは実験結果とよい一致を示し、妥当である事が確認された。

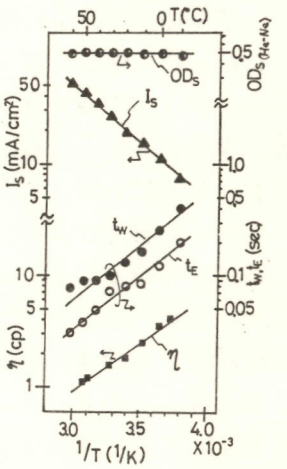


図４（I_S, t_W, t_E-LINES: CALC.）

文献：　(1)T.UENO,et al.,MATERIAL RESEARCH SOCIETY SPRING MEETING '84(1984);平井，他，'84春応物講演予稿集30a-B-10;(2)T.UENO,et al., JAPAN DISPLAY '83,3.5(1983)

HIRAI YOSHIHIKO, UENO TOSHIHIKO, TANI CHIZUKA

C212　高分子-無機導電体複合膜 ECD の発消色特性

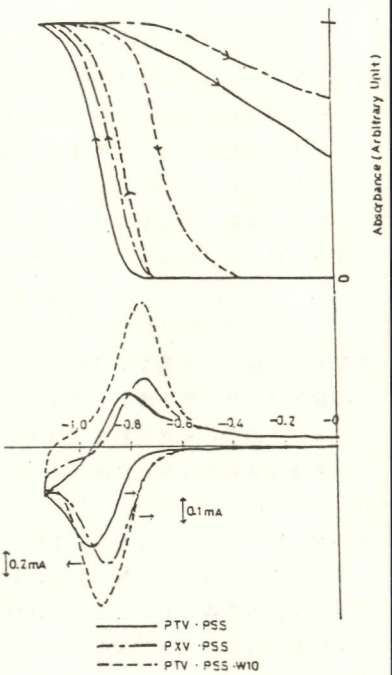
三菱電機(株)材料研究所

増見達生，野村健次，平山佳寿子，小野博

1. 目的　我々は高分子ビオロゲンと高分子スルホン酸とのポリイオンコンプレックスに導電性微粉末を配合した複合膜EC材料の開発を行なっている。この複合膜EC材料における導電性微粉末の添加効果を明確にし、複合膜ECDの発消色特性の最適化を計るために、ポリイオンコンプレックスだけからなるEC層と複合膜EC層の両者の電気化学的挙動及び発消色挙動について検討したので報告する。

2. 方法　ITO透明電極上に高分子ビオロゲンとポリステレンスルホン酸とのコンプレックスだけからなる膜単体及び、このコンプレックスに導電性微粉末(三菱金属 SnO_2-TiO_2系商品名W-10，抵抗値50Ω/cm)を配合した膜をコーティングし表示電極とした。これらの表示電極を用いてECDセルを組み，通常の電位走査によるサイクリックボルタモグラムを測定すると同時に、白色地を背景とする反射モードで反射率の変化を測定し、発消色の状態を観測した。

3. 結果　高分子ビオロゲンとしてポリキシリレンビオロゲン(PXV)及びポリテトラメチレンビオロゲン(PTV)のポリイオンコンプレックスだけの単体膜，及びPTVイオンコンプレックスを導電性粉体と複合化した膜の三者について、走査速度40 mV/Secでの CV曲線とそれに伴なう光学密度(OD)の変化の様子を図に示す。CV曲線はPXV、PTV共に酸化ピークが還元ピークに比して小さく、見かけ上非可逆反応のような挙動を示す。ODの変化を見ると、還元ピークの出現により着色が進むが、逆の酸化ピークでの消色は遅く走査時間内では完了しない。CVにもどった時の残色率がPTVが47%であるのに対してPXVが70%となり置換基の違いにより消色の反応に著しい差が見られる。一方複合膜では還元・酸化のピークの対称性が良く酸化ピークに伴なう消色反応も完全に進行しているのが観測される。膜を複合化することにより導電性粉体が電極としての効果をもち、実効電極面積を増大させ、しかもビオロゲンポリイオンコンプレックスの粉体電極上での膜厚が小さくなっていると考えられる。



図．膜単体及び複合膜のボルタモグラムと発消色挙動

複合膜EC材料においては膜の複合構造の到脚とともにビオロゲンイオンコンプレックスにおける置換基の種類もECD発消色特性の重要な因子となる。

T. Masumi, K. Nomura, K. Hirayama, H. Ono

C223

光電気泳動と画像表示

東大生研　○會川義寛　高橋章　鋤柄光則

[緒言] 液体中に分散した粒子は分散媒との電気化学的な相互作用により一般に電荷を持っている。特異吸着性の相互作用がない場合には例えば半導体粒子がn型かp型かによって粒子の電荷が正又は負となり、特異吸着性（又は表面基解離）の相互作用のある場合には例えば溶液のpHが零電化点pH_{pzc}よりも小さいか大きいかによって粒子の電荷の正負が決まる。これらの粒子はその電荷に対応して易動度を有するので之を用いて電場制禦型の画像表示が可能である。所謂EPD(Electrophoretic Display)である。ところがこの粒子が半導体や色素からなり光活性（感光性）の場合には光照射により粒子の電荷及び易動度が変化し得る。即ち光生成した正孔（又は電子）の反応性が電子（又は正孔）の反応性よりも大きければ粒子の電荷及び易動度は負（又は正）にシフトする。そのシフト幅が十分大きくその符号を変える場合には光により泳動の方向が逆転することになり電場潜像でなく光潜像によって画像表示ができることになる。本報では半導体粒子として金属酸化物粉体（径約1μm）を用いその電荷の光による反転機構を検討し画像表示への応用を考察した。

表1. Mobility of TiO_2 Particle

Suspending Liquid	ε (c.g.s)	μ (10^{-5} cm²/V sec)
Benzene	0.65	3.08 *
Toluene	0.59	5.63 *
Benzene + Olive Oil	2.12	-4.6×10^{-2} **
Aqueous Soln.	1.00	± ***

* Reduction Treated　** Oleyl Alcohol Treated　*** Value depends on pH within this order

[結果と考察] 酸化チタン(TiO_2)粒子の各分散媒中での易動度を表1に示す。TiO_2粒子は非水分散媒中で正の易動度を示しかつその分散性も余りよくなかったが、80°Cオレイルアルコールに2日浸すことによりベンゼン-オリブ油混合液中での分散性が著しく向上しまたわずかではあるが負に帯電した。この電荷は光照射により負へシフトした（表2）が、オレイルアルコール処理を行った粒子及び白金を担持した粒子に関してはその変化は確認できなかった。しかしながらオレイルアルコール処理粒子を電極と接触している場合には光照射下で電極と電荷の交換を行ない粒子電荷の符号が反転した。以上の結果より分散性がよくかつ分散媒と反応せず電極とのみ電荷の授受を行なうオレイルアルコール処理粒子が最も表示材料として適していることがわかる。よってこれを色素を加えて黒色にしたベンゼン-オリブ油混合液に分散させ薄層セル（$S=3.24cm^2$, $l=100\mu m$）に封入して表示セルとした（図1）。セル中の粒子数は3.9×10^9個である。これに電圧200Vを加えた状態での画像変換特性を図2に示す。感度は約10 lx, コントラスト0.83, 寛容度1.2, 解像度は約100本/mm（10本/mm）であった。

表2. 暗中、光照射下でのTiO_2粒子の電荷

Suspending Liquid	Charge of particles (elemental charge unit) q_z	q_y	o_z
Benzene	240	−470	−690
Toluene	330	−380	−770
Benzene + Olive Oil	−60	3400	3330

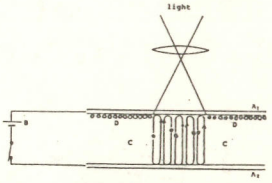


図1. 光電気泳動表示セル

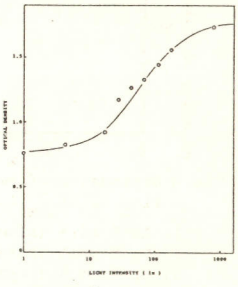


図2. 画像変換特性

○あいかわよしひろ、たかはしあきら、すきがらみつのり

C 224

Y_2O_3:Eu螢光体等における La 固溶の効果

(豊橋技術科学大学) ○東 亨, 小寺嘉秀, 立木秀康, 上野晃史

1. Y_2O_3 の一部を La_2O_3 で置換した螢光体 $(Y, La)_2O_3$:Eu をアルコキシド法で調製し，その発光特性などを測定した結果，La_2O_3 の固溶限界までは La_2O_3 の濃度とともに発光輝度は増大し，固溶限界をこえると減少することがわかった。 さらにアルコキシド法で調製した試料と乾式法で調製した試料との発光特性の比較検討をおこなった結果を報告し，Y_2O_3:Eu 以外の螢光体についての同様な効果についても触れることにする。

2. Y_2O_3, La_2O_3 および Eu_2O_3 を所定のモル比で混合し，conc. HCl に溶かした後蒸発して得た YCl_3, $LaCl_3$ および $EuCl_3$ の混合物をメタノールに溶解させた。この混合溶液に $NaOCH_3$ のメタノール溶液を加え，生じた NaCl 結晶を沪別することによって，$Y(OCH_3)_3$, $La(OCH_3)_3$ および $Eu(OCH_3)_3$ のメタノール溶液の混合液を得た。これをアンモニア水で加水分解し，水酸化物の混合物を共沈させ，水洗後乾燥した。1200°C ～ 1500°C で大気中2時間焼成することによって，赤色発光の螢光体 $(Y, La)_2O_3$:Eu を調製した。

3. $(Y, La)_2O_3$:Eu の発光波長分布は，Y_2O_3:Eu の発光波長分布とほとんど同じで 611 nm に大きなピークがあり，その付近に小さなピークを伴っている。$(Y_{0.9}, La_{0.1})_2O_3$:Eu と Y_2O_3:Eu の濃度消光は 9 mol% 付近からおこり，焼成温度は，1500°C の時に最高輝度を示した。 図1. には，1500°C，2時間大気中で焼成した螢光体中の La_2O_3 の濃度を変化させた時の発光輝度の変化を示した。 図中の2の場合，La_2O_3 の濃度が 15 mol % の時に最大の輝度を示した。 他の試料は全て La_2O_3 の濃度が 10 mol % の時に最大の輝度を示した。 これらの試料のX線回折の結果から Y_2O_3 と La_2O_3 が固溶体として存在していることが確められた。 また La_2O_3 の濃度を増加していくと格子定数が一定となる La_2O_3 濃度と発光輝度が最大となる La_2O_3 濃度は一致していることがわかった。 以上の結果から La_2O_3 の固溶量が増加すると発光輝度は上昇するが，固溶限界をこえて，La_2O_3 が析出してくると発光輝度は下がることがわかった。 これは La_2O_3 の吸収によるためと思われる。

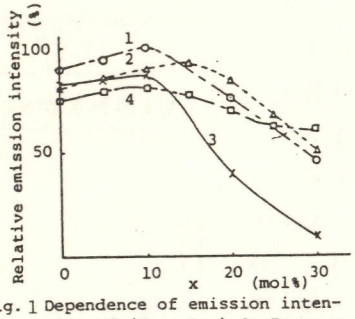


Fig. 1 Dependence of emission intensity of $(Y_{1-x}, La_x)_2O_3$:Eu on x

1: Eu 9 mol% (Alkoxide pr.)
2: Eu 5 mol% (Alkoxide pr.)
3: Eu 9 mol% (Coprecip. pr.)
4: Eu 5 mol% (Dry process)

文献) 1. R.C. Ropp, J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 181.
2. Y. Kotera, T. Maesaka, T. Sekine, J. Luminescence, 12/13 (1976) 97.

T. higasi, Y. kotera, H. tuiki, A. ueno

C225　2価ユーロピウムで付活したアルカリ土類金属ケイ酸塩，およびアルカリ土類金属フッ化物蛍光体の製造と特性

豊橋技術科学大学
中林浩俊　小寺嘉秀　上野晃史　立木秀康

1．　アルカリ土類金属化合物の母体に，2価ユーロピウムを付活した蛍光体を調製しその光学的性質などを測定することによって，従来の蛍光体に代わる新しい蛍光体を製造することを目的とする。

2．　所定量の出発原料をスラリー混合し，乾燥後，水素と水蒸気の気流中で焼成し，蛍光体を調製した。　蛍光体の発光波長分布は　単色分光器を用いて測定した。　励起は254 nmまたは，350 nm紫外線によった。

3．　表に示した母体の組成になる様に　原料を混合し，800℃～1250℃で焼成した。表には，2 mol％のEu^{2+}を付活し，1100℃または1200℃で2時間焼成した蛍光体の組成比と，その相対発光強度を示した。

表1の$3MgO \cdot SrO \cdot 4SiO_2 : Eu^{2+}$蛍光体は，465 nmにピークを持つ波長分布の青色発光を示し，その発光強度は，市販の$ZnS : Ag$蛍光体の約半分であった。　この系の蛍光体の温度特性は，室温の発光強度を100とすると，50℃では，約30，100℃で約10という大きな温度消光を示した。

表2の$2MgF_2 \cdot SiO_2 : Eu^{2+}$蛍光体は，410 nmにピークを持つ，青紫色発光を示した。　また電子線励起によっても，この発光は確認された。　この蛍光体の発光強度は，市販の$ZnS : Ag$蛍光体（254 nm励起）よりも大きい。

表2は，MgF_2とSiO_2の比を変化させた時の発光強度の変化を示した。　$MgF_2 : SiO_2$のモル比が2：1の時，一番強い発光を示し，それより比が変化すると，発光強度の低下が見られた。　$2MgF_2 \cdot SiO_2$以上のMgF_2の多い組成では，X線回折の結果から，MgF_2相のみのピークが存在した。　この事より，この系の蛍光体は，MgF_2がEu^{2+}に付活されて発光すると考えられ，SiO_2は，融剤的な効果を持つものと思われる。

表1

組成式	ピーク波長	相対強度
$7MgO \cdot SrO \cdot 8SiO_2$	465(nm)	64
$3MgO \cdot SrO \cdot 4SiO_2$	463	100
$MgO \cdot SrO \cdot 2SiO_2$	461	78
$MgO \cdot 3SrO \cdot 4SiO_2$	459	63
$MgO \cdot 7SrO \cdot 8SiO_2$	460	42
$CaO \cdot SrO \cdot 2SiO_2$	518	66

表2

組成式	ピーク波長	相対強度
$5MgF_2 \cdot SiO_2$	413(nm)	85
$3MgF_2 \cdot SiO_2$	410	79
$2MgF_2 \cdot SiO_2$	410	100
$MgF_2 \cdot SiO_2$	426	60
$MgF_2 \cdot 2SiO_2$	420	60
$MgF_2 \cdot 5SiO_2$	430	35

H. Nakabayashi　Y. Kotera　A. Ueno　H. Tsuiki

C 226

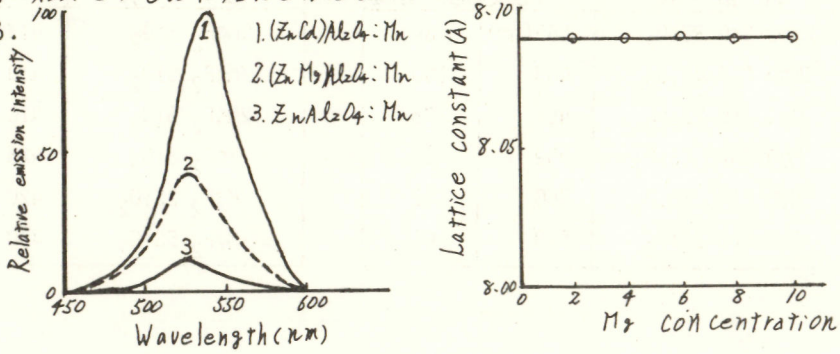
$ZnAl_2O_4$:Mn 蛍光体への MgO および CdO の添加効果

(豊橋技術科学大学) ○森 茂龍一, 立木秀康, 上野晃史, 小寺嘉秀

1. マンガンで付活したアルミン酸亜鉛に酸化マグネシウムと酸化カドミウムを添加したときの発光波長分布および強度の変化と生成スピネルの格子定数の変化との関連を調べ、結晶構造の発光におよぼす影響を検討した。

2. 出発原料として蛍光体用試薬の ZnO, MgO, CdO, $Al(OH)_3$, および AlF_3 を用いた。これらの原料と付活剤としての $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ を各々所定のモル比で秤量し、水でサスペンジョンとしたのち100℃で乾燥混合した試料を焼成した。
混合物を空気中800℃で2時間予備焼成し、本焼成を水素雰囲気中で1150℃で2時間行った。
発光波長分布と発光強度は、分光器により測定した。刺激は254nmによった。
X線回折によってd値を求める場合には、内部標準としてケイ素を用いた。

3. ZnO : Al_2O_3 の比を2:1, 付活剤濃度を2mol%として, ZnOに対しMgOまたはCdOを各々, 0~6%, 10%, 20%と変化させたときの発光波長分布を図1に示す。CdOの量の増加と共に発光強度は増加するが3mol%の時ピークになり、それ以上の量では発光強度は減少する。
発光波長分布のピークの位置は530nmであり, $ZnAl_2O_4$:Mn に比べ, 約5nm長波長側にシフトしている。発光強度は, $ZnAl_2O_4$:Mn の約12倍である。
MgOでも同様な傾向であり, MgO 2mol%がピークである。
発光波長分布のピークの位置は525nmで $ZnAl_2O_4$:Mn と同じであり, 発光強度は $ZnAl_2O_4$:Mn の約5倍である。
図2に, X線回折により求めた格子定数とMgOの添加量との関係を示す。X線回折の結果は, $(Zn,Mg)Al_2O_4$:Mn の場合は, $ZnAl_2O_4$ スピネルの構造をもち, 格子定数は, 8.09Åであり, $ZnAl_2O_4$ の格子定数と一致する。
$(Zn,Cd)Al_2O_4$:Mn の場合も $ZnAl_2O_4$:Mn と同一のパターンである。CdOを加えた試料の元素析の結果ではCdは殆んど検出されないので, Cdは母体のZnを置換しにくいと思われる。



R. morimo, H. tsuiki, A. ueno, Y. kotera

C 227

LaOCl:Tb蛍光体の白黒投写管への応用

東芝.総合研究所

津田信之°, 玉谷正昭

〔序〕 電子線励起で白色発光(TEPACのP4発光)を得るには、数種類の蛍光体を混合することが必要である。 投写管として実績のあるLaOCl:Tb蛍光体のTb濃度を適当に選択することによりP4発光とほぼ同等の白色発光が得られた。 このLaOCl:Tb白色蛍光体を投写管に適用したところ好結果が得られ、白黒投写管への応用が可能となった。

〔蛍光体作成〕 La_2O_3, NH_4Cl, Tb_4O_7の各所定量を秤量し、乾式混合して石英ルツボに入れ、弱還元性雰囲気で1200℃, 2時間焼成して白色発光するLaOCl:Tb蛍光体を作成。

〔結果〕 Fig.1はTb濃度を変化したLaOCl:Tb蛍光体と白黒TV用のZnS:Ag+(Zn Cd)S:Cu, Al蛍光体の投写管(28KV, 1200μA)における色度座標を示す。 Tb濃度を増加させるとLaOCl:Tb蛍光体の色度点(⊙印)は右上方向に直線的に変化している。 一方白黒TV用のZnS:Ag+(Zn Cd)S:Cu, Al蛍光体の色度点は28KV, 200μAの低電流ではP4発光色範囲内にあるが, 28KV, 1200μAの高電流では発光スペクトルが大きく変化するため色度点(X印)はP4発光色範囲から大きく外れる。 Fig.2はP4発光色に近い白色発光を示すLaOCl:Tb蛍光体と白黒TV用ZnS:Ag+(ZnCd)S:Cu, Al蛍光体のパネル温度80℃での投写管における輝度を示す。 LaOCl:Tb白色発光蛍光体は高電流領域で高輝度を示し, 高温度で輝度低下しないので白黒投写管に適している。 一方白黒TV用ZnS:Ag+(ZnCd)S:Cu, Al蛍光体は高電流領域で輝度飽和し, 高温度で輝度低下する。 なお, 従来実用されている$(Y, Gd)_2O_2S$:Tb白色発光蛍光体は高温度で輝度低下する欠点がある。

〔結論〕 LaOCl:Tb蛍光体においてTb濃度の選定でTEPAC規格内の白色(P4発光)に近い白色発光蛍光体が得られる。 P4発光色範囲内の白色蛍光体を得るには赤色蛍光体を僅かに混合することが望ましい。

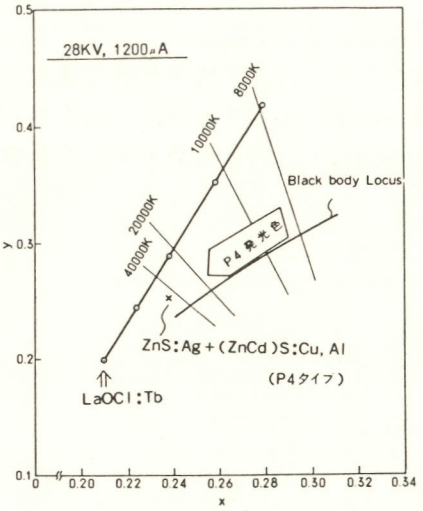


Fig.1 LaOCl:Tb蛍光体の投写管における色度座標

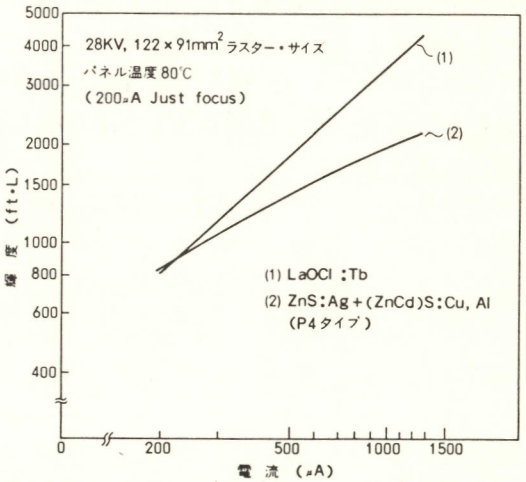


Fig.2 LaOCl:TbとP4タイプ蛍光体の80℃における投写管輝度

N. TSUDA , M. TAMATANI

C 228

長残光 $CaS:Mn^{2+}$ 蛍光体

*日本放送協会放送技術研究所，三井金属鉱業(株)中央研究所
*中沢毅一郎，°河村隆典，立岩宏則，原田昇，高辻和彦，佐藤淳和，徳永博

橙色蛍光体$CaS:Mn^{2+}$は比較的輝度が高く，電子線照射による劣化も少ないが，[1]ディスプレイ管用蛍光体としては残光時間が短いという欠点がある。そこで同蛍光体の残光時間を延長すべく各種元素の共付活効果を調べ，スカンジウム(Sc)の添加が有効であることを見出した。さらにScの最適添加量と添加方法，付活剤であるMnの濃度，発光色調整のため共付活するMgの濃度の最適化などを行ったので報告する。

母体となるCaSは，高純度の$CaCO_3$を硫化水素雰囲気中で1200℃で4時間焼成したのち篩分けによって粒径を74μm以下に揃えたものである。これに$MnSO_4 \cdot H_2O$，Sc_2O_3，$MgSO_4$を所定量粉砕混合し，硫化水素雰囲気中での1200℃，4時間の焼成を行った。焼結物は粉砕篩分け(≦74μm)の後，同じ条件で再焼成を行った。こうして得られた蛍光体を篩分けを行って，74μm以下のものを試料とし，これらについて15kV電子線励起によるカソードルミネッセンス(CL)の残光時間，相対輝度，色度座標を測定した。

図1にScの添加量の最適化を行うために，Mn濃度を0.2mol%に固定してSc濃度を変えたときの1/10残光時間，相対輝度および色度座標(X値)の変化を調べた結果を示す。Sc添加で輝度低下が起こるが，添加量を0.01~0.1mol%にすれば輝度が比較的高く，残光時間が著しく延びたものが得られる。またScの添加方法を変えた実験からはMnとScの共沈物を用いた場合に添加が均一となり残光時間の延長に最も有効であることが分かった(表1)。またScの添加は残光時間を延ばすと同時に色度のX値を増加せしめ(図1)，色調を赤色に近付ける作用を持っているのでMn濃度はScを含まぬ場合より低くてもよい。つぎにMgによる色調調整効果を調べたところ表1，図1(◎印)に見るように，Mg添加によりX値が増大するので，その分だけSc添加量を減らし，Scによる輝度低下を防ぐことができる。

以上の結果より，$CaS:Mn^{2+}$蛍光体に対してScを添加することにより残光時間を著しく延ばすことが可能となり，橙色蛍光体として現在多く使われている$3Cd_3(PO_4)_2 \cdot CdCl_2:Mn^{2+}$(CDP)に比べて，同じ色調で輝度が30%以上高く，20msec以上の残光時間をもつ蛍光体とすることができた。

(mol%)		相対輝度 対CDP (%)	X値	1/10 残光時間 (msec)
CaS:Mn(0.2)	Sc(0)	175	.526	5.8
	Sc(0.03)	133	.538	17.8
CaS:Mn(0.2), Sc(0.1) Mg(1.2)	混合	145	.554	17.5
	共沈	120	.557	20.0
CaS:Mn(0.2), Sc(0.3)		115	.550	16.1
Sc(0.1) Mg(1.2)		134	.548	17.6

表 1

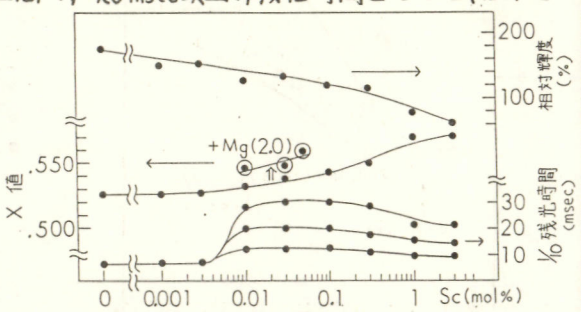


図 1

文献
1) 山元，恵，笠野，鈴木，上原，森田，石垣　蛍光体同学会講演予稿 198，9 (1983)

E.nakazawa, T.kawamura, H.tateiwa, N.harada, K.takatsuji, T.sato, H.tokuna

C 229

CaS系蛍光体のブラウン管への応用

日立製作所 中央研究所，同 茂原工場*，日立デバイス**
山元 明，恵 弘一，鈴木輝喜，上原保彦*，森田安一*，石垣利昌**

1．目的　CaS系蛍光体は付活剤の種類や母体組成によって多彩な発光色を示しかつその多くが高い発光効率を有している。ディスプレイが多様化している今日，これは大きな魅力であるのだが，一方加水分解性である故に古い歴史を持つにもかかわらず実用化の例は少ない。われわれは $CaS:Ce^{3+}$（緑色）と $(Ca,Mg)S:Mn^{2+}$（amber色）を単色ブラウン管に応用する試みを行ない，後者は端末用として実用化に成功した。本報告ではこの開発を通じて経験したCaSの化学的性質に基く問題について述べてみたい。

2．実験方法　(a)試料の合成；$CaS:Ce^{3+}$ の場合は $CaO:Ce$ を，$(Ca,Mg)S:Mn^{2+}$ の場合は $CaCO_3$, $MgSO_4$, $MnSO_4\cdot H_2O$ の混合物を出発原料とし，H_2S 気流中で1200℃の焼成を2～3回くり返した。(b)加水分解反応の検討；イオンクロマトグラフによる陰イオン分析，ICPS法による Ca^{2+} イオンの定量，塗布蛍光体のX線回折を行なった。(c)相対輝度測定；水ガラス溶液中で蛍光体を沈降させてSUSホールダー上に約10 mg/cm^2 の膜を作り，これに電子線をラスター（8×8 mm）走査して相対輝度を測定した。電子線の加速電圧は27kV，電流は100nA，ビーム径は約0.1mmである。

3．結果　(a)加水分解反応；次の反応が考えられる。

$$CaS + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + SH^- + OH^- \quad (1)$$
$$SH^- + 3/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \quad (2)$$
$$SO_3^{2-} + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons SO_4^{2-} \quad (3)$$
$$SH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2S \quad (4)$$
$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O \quad (5)$$

加水分解を抑制するため水ガラス沈降液にKOHを加えるが，KOH濃度には最適値があり，高すぎるとわずかながら再度 Ca^{2+} の溶出量が増加する。蛍光膜輝度もほぼこれに対応してゆるやかな極大を示す。（図1参照）

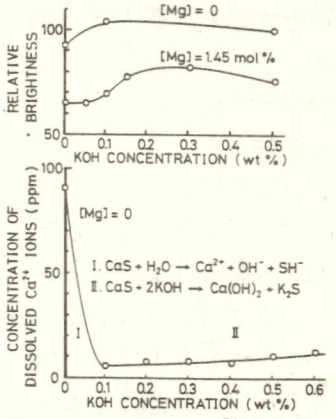


図1．$(Ca,Mg)S:Mn^{2+}$ 塗布時のKOH添加効果

(b)輝度劣化；主要工程ごとに輝度を測定した結果を表1に示す。劣化は大部分沈降液との接触により生じている。PVA溶液（pH～5）で膜ぬらしを行なった場合に輝度が2%回復している理由は粒子表面がetchされ水ガラスゲル層や $CaCO_3$ などが除かれるためと推察している。ただしこのような蛍光膜は高電流密度では焼けやすく，総合的にはKOH添加PVAの方が好ましい。CaS粒子は水ガラスゲルにより保護されていると考えられる。

表1．$CaS:Ce$ のプロセス劣化　○印は該プロセスを経た場合。

	製膜プロセス					相対輝度	輝度差
	水ガラス沈降室中	膜ぬらし PVA	膜ぬらし PVA+KOH	アルミニング	ベーキング in Air 450℃	相対輝度	輝度差
1	○	—	—	—	—	85.3%	-14.7%
2	○	○	—	—	○	87.4	-12.6
3	○	—	○	—	○	84.3	-15.7
4	○	—	—	○	○	82.5	-17.5
5	○	—	—	—	○	84.2	-15.8

H.Yamamoto, K.Megumi, T.Suzuki, Y.Uehara, Y.Morita and T.Ishigaki

C 230

CaS:Ce,Cl 薄膜EL素子

ソニー株式会社開発研究所第1部

中田 諭，小川正孝，下馬隆司，吉岡泰輔

電子ビーム蒸着により，CaS:Ce,Cl薄膜EL素子を作成し，その特性を調べた。CaS:Ce,Cl螢光体は，CaS粉体に0.1mol%のCe_2S_3粉末及び2mol%のNH_4Cl粉末を混合し，これをH_2Sガス雰囲気中で焼成した。炉の温度は1150℃，焼成時間は2時間である。これをペレット状にして蒸発源とした。

図1に構造の異なる3種類の素子のB-V曲線を示す。それぞれCaS:Ce,Cl単独膜，片側を絶縁膜で覆ったもの，及び両側を絶縁膜で覆ったものである。CaS:Ce,Cl膜の厚さは7500A，絶縁膜はSiO_2とSi_3N_4又はY_2O_3とSi_3N_4という組み合せの複合膜から成り，厚さは2500～3000Aである。絶縁膜の数と共に，当然のことながら発光開始電圧が上がりまた曲線の勾配が緩かになっていく。二重絶縁構造の素子は輝度があまり伸びず，ZnS:Mn EL素子の場合と大きく異なっている。最大輝度は片側絶縁構造の素子で得られ，5kHz，200Vの矩形波駆動で約60 nitsであった。

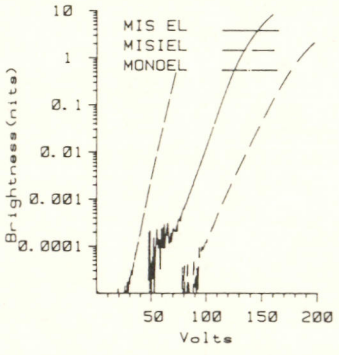


図1

図2にEL発光スペクトルを示す。これは最大輝度が得られた素子のものである。2つのピークの位置は螢光体粉末の電子線刺激による発光スペクトルに見られるピークの位置とほぼ同じで，Ce^{3+}の発光（$5d\,T_2 \rightarrow 4f\,^2F_{5/2}$，$4f\,^2F_{7/2}$）である。長波長側にスペクトルが伸びていることからわかるように，実際の発光色はかなり白みがかった緑となっている。しかし蒸着後のサンプルを約800℃でアニーリングすると長波長側での発光は減少する。

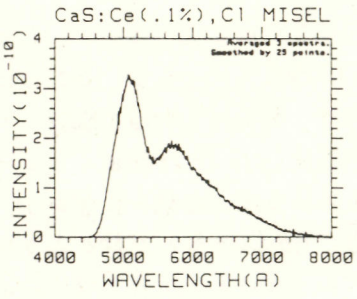


図2

ここで得られたCaS:Ce,Cl EL素子の発光輝度はZnS:Mn素子のそれに比べるとかなり低い。我々は蒸着源のCe_2S_3濃度を0.1～1.0%範囲で変えた素子を作成したが，より良好な結果は得られなかった。

CaS:Ce,Cl素子の輝度が低い原因については次のように考えている。一つには，CaS:Ce,Cl膜の抵抗が高いこと，もう一つはCe^{3+}がCaS格子中に有効に取り込まれないことである。

S. Nakada, M. Ogawa, T. Shimouma, T. Yoshioka

電気化学反応

D101～D131

D 会 場

D101　電極上のナフィオン薄膜中に固定されたレドックス化学種の電極反応

東京農工大・工　°後河内 透，大坂 武男，小山 昇
日本女子大　三瓶 祥子，中村節子

目的）高分子被覆膜電極における膜内、および電極－膜界面の電子移動反応の解析に、ノーマルパルスボルタモメトリーが有効であり、その速度論的、あるいは熱力学的パラメータを得ることができるということを我々は報告してきた。[1)~4)] そのパラメータの濃度依存性や、熱力学的パラメータ[4)]についても報告してきた。本報告ではナフィオン被覆膜電極にカチオン性レドックス種を静電気的に固定した数種の系について、電極－膜界面および膜内での電子移動反応の速度論的および熱力学的パラメータを報告し、さらにこれらの電子移動過程を支配する因子を考察する。

実験）実験方法は文献(3)に準ずる。

結果）図1はＢＰＧ電極上に被覆されたナフィオン膜に静電気的に固定された、フェロセン誘導体（$(CH_3)_3N^+CH_2(Cp)_2Fe$；$FTA^{+/2+}$）あるいはトリスビピリジンオスミウム（$Os(bp)_3^{2+/3+}$）の酸化反応に対するノーマルパルスボルタモグラムである。限界電流値と半波電位のサンプリングタイム依存性から、それぞれ膜内の見かけの拡散係数（D_{app}）および標準電極反応速度定数（k°）が求められた。膜内の活性種の濃度を増加（$\Gamma_M/\Gamma_{SO_3^-}$ が 0.04 から 0.4 に）した時、FTA^+の場合求めたそれらの値は殆んど一定（$D_{app}=6.3\pm1.0\times10^{-10}\,cm^2s^{-1}$，$k^\circ=1.1\pm0.5\times10^{-4}\,cm\,s^{-1}$）であるのに対し、$Os(bp)_3^{2+}$の場合、$D_{app}$が 3.2×10^{-9} から $7.9\times10^{-10}\,cm^2s^{-1}$ へ、k°が 7.0×10^{-6} から $3.0\times10^{-6}\,cm\,s^{-1}$ に減少した。

さらに、D_{app}とk°との間に直線的な相関性が成立した。これらのD_{app}の温度変化はアレニウスの式に従うので、そこから拡散過程における活性化エンタルピー（$\Delta H^\ddagger$）および活性化エントロピー（$\Delta S^\ddagger$）を求めることができた（表１）。$Os(bp)_3^{2+}$の場合、膜中の濃度増加によって$\Delta S^\ddagger$の値が、減少し、D_{app}を減少させるのに対して、FTA^+の場合、$\Delta S^\ddagger$は殆んど変化せず、むしろ均一系に近い[4)]正の値を示していることがわかった。ところで、FTA^+の場合、k°の温度変化もアレニウスの式に従い、$\Delta S^\ddagger$と$\Delta H^\ddagger$を求めることができた。（$\Delta H^\ddagger=9.0$ kcal/mol，$\Delta S^\ddagger=+5.8$ cal/mol·K）。これらの値はD_{app}のそれらと類似している。また，SO_3^-基の代わりにCOO^-基を有するナフィオン膜中に固定されたFTA^+および$Os(bp)_3^{2+}$の電極反応の速度論的パラメータについても報告する。

Table 1. Activation Parameters for Charge Transport Kinetics in Nafion coatings containing $Os(bp)_3^{2+}$ or FTA^+.

Redox Species	$\Gamma_M/\Gamma_{SO_3^-}$ a)	$\Delta H^\ddagger$ K cal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol·K	
$Os(bp)_3^{2+}$	0.04	6.5 ± 0.5	-12.6 b)	- 3.4 c)
$Os(bp)_3^{2+}$	0.16	4.9 ± 0.6	-22.5 b)	-13.4 c)
FTA^+	0.04~0.4	10.4 ± 1.0	+ 6.9 b)	+16.6 c)

a) Ratio of surface concentration of electroactive metal site, Γ_M, to that of sulfonated site of Nafion, $\Gamma_{SO_3^-}$.
b) Caluclated asuming = 10 Å (at 298K).
c) Caluclated asuming = 1 Å (at 298k).

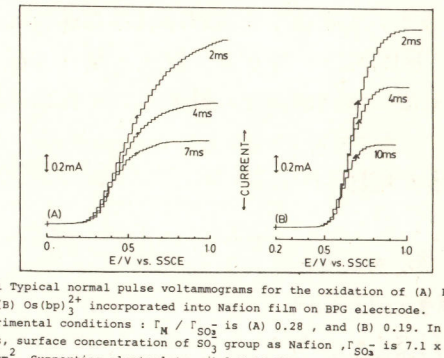


Fig.1 Typical normal pulse voltammograms for the oxidation of (A) FTA^+ and (B) $Os(bp)_3^{2+}$ incorporated into Nafion film on BPG electrode. Experimental conditions : $\Gamma_M/\Gamma_{SO_3^-}$ is (A) 0.28, and (B) 0.19. In both cases, surface concentration of SO_3^- group as Nafion, $\Gamma_{SO_3^-}$ is 7.1×10^{-8} mol/cm^2. Supporting electrolyte ; 0.2 M CF_3COONa - 0.1 M CH_3COONa buffer solution (pH 5.5).

文献）(1) K. Sato et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2004, (1983); (2) N. Oyama et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 6003, (1983); (3) T.Ohsaka et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1884, (1984); (4) N. Oyama et al., J. Phys. Chem., in press (1984).

T. Ushirogouchi, T. Ohsaka, N. Oyama, S. Sanpei, S. Nakamura.

D102

N-ヒドロキシペプチド-鉄(III)錯体の電気化学的挙動

東京農工大工　°清水一幸，大坂武男，小山昇，秋山雅安

（目的）微生物は，siderophoreと呼ばれる比較的低分子の鉄キレータを分泌して，難溶性の鉄(III)を可溶化し，鉄を細胞内に取り込むことを可能にしている。siderophoreはその構造からhydroxamate群とcatecholate群に大別されるが，いずれも鉄(III)と安定な八面体錯体を形成する。我々は，hydroxamate siderophoreの構造と機能の関係をモデルとしてN-ヒドロキシペプチド類を用いて検討している[1]。ヒドロキサム酸siderophoreの鉄は，鉄(III)→鉄(II)を経て放出されると考えられている。そこで，siderophoreモデルがどのような酸化還元電位をもつかは興味がある。本報では，*Streptomyces pilosus*の代謝産物であるferrioxamine B(Fe-DFO)のモデルとして合成したN-ヒドロキシペプチド-鉄(III)錯体の電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリーを用いて調べた結果について報告する。

（方法）Fig.1に示すDFOおよびN-ヒドロキシペプチドの鉄錯体の酸化還元電位($E^{0\prime}$)は，1M KCl(50mM リン酸ナトリウム＋50mM ホウ酸ナトリウム，pH7~12)溶液中で炭素電極を用いて，N-ヒドロキシペプチドとFe(III)が1対1で配位した錯体の酸化還元反応に対して得られたサイクリックボルタモグラムから評価された。

（結果）Fig.2は5種類のN-ヒドロキシペプチド鉄錯体の酸化還元反応に対する典型的なサイクリックボルタモグラムを示す。いずれの場合も$E^{0\prime}$はpH<10では，pHの減少とともに正の電位へシフトし，プロトン付加錯体種が電極反応に関与していることがわかった。pH>10ではほぼ一定の$E^{0\prime}$が得られた。酸化反応と還元反応のピーク電流値の比は，どの場合もほぼ1.0であった。DFO[2]，F-9，LF-9およびCF-9錯体の$E^{0\prime}$は-0.72~-0.76 V vs. SSCEであるが，F-4のそれは-0.50 Vとかなり正の値である。これは，F-4錯体と他の錯体との構造の違いによると考えられる。F-4錯体では，1個のF-4が1個のFe(III)に六配位した構造をとることができないが，他の錯体では1配位子で六配位錯体構造をとることが可能である。$E^{0\prime}$と錯体構造およびFe(III)およびFe(III)錯体の安定度定数との関係を調べることによって，微生物細胞内での鉄イオンの輸送に関して提出されているモデル機構の検討を行なう。

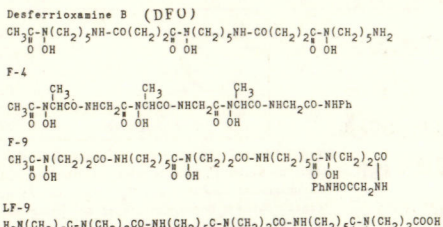


Fig.1 Structures of the N-hydroxypeptides used.

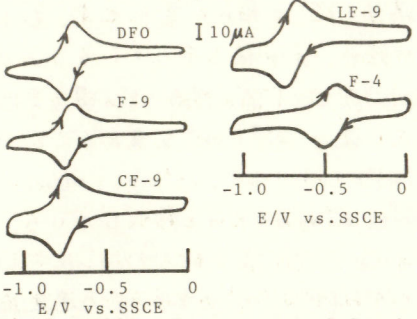


Fig.2 Cyclic voltammograms of ferric N-hydroxypeptide complexes. All solutions are 1M KCl with 50mM sodium borate-50mM sodium phosphate buffer (pH10.0). Scan rate: 100mVs^{-1}. Electrode: BPG(0.17cm^2). Concentration of ferric complexes: 1mM.

1) 清水，秋山，日本化学会第49春季年会講演予稿集II，P.1390，1391(1984).
2) S.R.Cooper et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 75, 3551(1978).

K. Shimizu, T. Ohsaka, N. Oyama, M. Akiyama

D 103　回転グラファイト電極におけるクロルプロマジンの酸化反応とリン酸イオンの触媒効果

東京薬大　○井上　哲，楠　文代，高村喜代子
東農工大・工　小山　昇

〔目的〕 先に我々は中性水溶液中においてクロルプロマジン（CPZ）のサイクリックボルタンメトリーを行い、CPZの電極酸化機構を次のように推定した[1]。

$$CPZ \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} CPZ^{\cdot+} \quad (1)$$

$$CPZ^{\cdot+} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons [CPZ(HPO_4)]^{\cdot-} + H^+ \quad (2)$$

$$[CPZ(HPO_4)]^{\cdot-} + CPZ^{\cdot+} \rightleftharpoons [CPZ(HPO_4)]^0 + CPZ \quad (3)$$

$$[CPZ(HPO_4)]^0 + H_2O \longrightarrow CPZO + H_2PO_4^- + H^+ \quad (4)$$

これに対して本報は回転円板電極（RDE）法を用い、速度論的検討を行うことにより、CPZの電極酸化反応におけるリン酸イオンの触媒効果を明らかにし、上記反応機構の妥当性を検討することを目的とした。

〔方法〕 作用電極として回転グラファイトディスク電極を使用した。対極に白金線を、参照電極として飽和カロメル電極（SCE）を使用した。支持電解質溶液として0.1 M CF_3COONa 溶液およびリン酸塩緩衝液を用いた。

〔結果〕 Fig.1にRDEを使用して得たCPZのボルタモグラムを示す。溶液中にリン酸塩が存在する場合、CPZ酸化波の限界電流値（i_c）はCF_3COONa溶液中で得た値（i_o）に比べ明らかに大きい。これはリン酸イオンがCPZの酸化に対して触媒的に作用していることを示している。

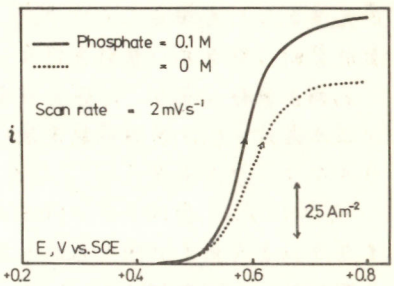


Fig.1 Current-potential curves of 1.0×10^{-3} M CPZ in 0.1 M CF_3COONa.

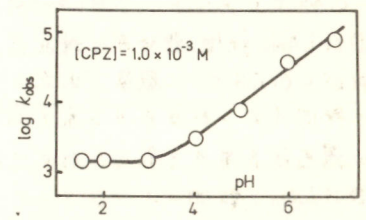


Fig.2 Plot of log k_{obs} vs. pH obtained in 0.1 M phosphate solution.

CPZの電極酸化反応中の後続化学反応（(2)~(4)式）の見かけの反応速度定数 k_{obs} をHolubの行った、half-generation reactionについての解析法[2]に従い算出した。i_cとi_oの比、$(i_c-i_o)/i_o$ より k_{obs} を求め、log k_{obs} vs. pH，k_{obs} vs. $[H_2PO_4^-]$ のプロットをFig.2およびFig.3に示す。その結果、pH 3~7，$H_2PO_4^-$ 濃度0.05~0.5 Mにおいて直線関係が得られた。これは(1)~(4)式から予想されることとよく一致しており、既報のCPZ電極酸化機構の妥当性を示している。なお、$CPZ^{\cdot+}$，CPZOの生成は定電位電解法により確認され、また、$CPZ^{\cdot+}$-$H_2PO_4^-$ 付加体の形成は$CPZ^{\cdot+}$ を含むリン酸塩溶液の^{31}P-NMRスペクトルから示唆された。

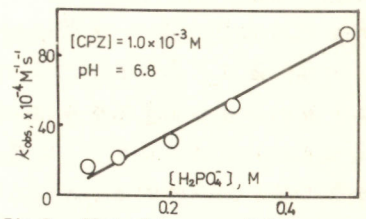


Fig.3 Plot of k_{obs} vs. $H_2PO_4^-$ concentration.

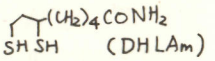
1) K.Takamura, S.Inoue, F.Kusu, M.Otagiri, and K.Uekama, Chem.Pharm.Bull., 31,1821 (1983).
2) K.Holub, J.Electroanal.Chem., 30, 71 (1971).

S.inoue, F.kusu, K.takamura, N.oyama

D 104　ジヒドロリポアミド-鉄(II)の還元能に関する電気化学的考察

東京工業大学・資源化学研究所　○木島正志・南部洋子・遠藤剛

1). すでに我々は、1,3-ジチオールであるジヒドロリポアミド(DHLAm)が鉄(III)イオンと弱アルカリ性水溶液中で1:1の錯体を形成し、ヒドロキシルアミン誘導体、ニトロベンゼン等を還元することを報告している。[1,2] 本報告ではこの錯体の還元挙動を明らかにするために電気化学的手段を用い検討を行なった。



(DHLAm)

2)指示電極に金を、対極に白金を、参照電極にSCEを用い0.8M KCl水溶液-0.1M炭酸塩緩衝液(pH9.8)-0.1M $LiClO_4$ エタノール溶液(1:1:1)混合溶媒中サイクリックボルタモグラムの測定を行なった。

3). DHLAm, 鉄(II)イオン($FeSO_4(NH_4)_2SO_4$), さらにDHLAm-鉄(II)系のサイクリックボルタモグラムをそれぞれ図1に示した。DHLAm(a)は-0.4V付近から酸化波がみられ、鉄(II)イオン(b)では鉄(II), 鉄(III)イオン間の酸化還元によるものと考えられる可逆波が観察された。その酸化還元電位は-0.48Vであった。DHLAm-鉄(II)系(c)ではあらたにDHLAm-鉄(II), DHLAm-鉄(III)錯体間の酸化還元にもとづくものと考えられる可逆波が-0.65V に観察された。このことは弱アルカリ性でDHLAmと鉄(II)イオンが存在する系ではDHLAmあるいは鉄(II)イオンより高い還元能を有する錯体が形成されることを示すものである。また、DHLAm, 鉄(II)イオンはメチルビオロゲン(MV^{2+})を還元しにくいがDHLAm-鉄(II)は容易にMV^{2+}を還元しMV^{+}を与えることを見出した。本溶媒系でMV^{2+}は-0.64Vに、可逆波が観察され、このピークと重なりをもつDHLAm-鉄(II)でMV^{2+}は溶易に還元を受けたものと考えられる。

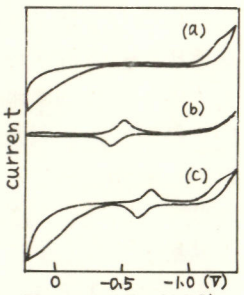
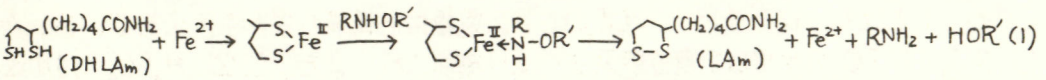


図1. (a) DHLAm (b) Fe^{2+}
(c) DHLAm-Fe(II)

表1　酸化還元電位

Compound	E_p^a	E_p^c	$E_{\frac{1}{2}}$
NH_2OCH_2Ph	-	-0.80>	-
$PhNO_2$	-	-0.88	-
PhNHOH	-	-	-
MV^{2+}	-0.60	-0.68	-0.64
Fe^{2+}	-0.44	-0.52	-0.48
DHLAm	>-0.40	-1.10>	-
DHLAm-Fe(II)	-0.62	-0.69	-0.65

一方、表1に示すように O-ベンジルヒドロキシルアミン、ニトロベンゼンの還元電位は-0.8V以下であり、さらにフェニルヒドロキシルアミンは還元波が観察されなかった。しかしDHLAm-鉄(II)はこれらの化合物を定量的に還元することができる。これはおそらく基質がDHLAm-鉄(II)錯体に配位することにより基質の電子密度が下がり還元を受けやすくなったものと考えられる(式1)。



1) Y. Nambu, M. Kijima, T. Endo, M. Okawara. J. Org. Chem. 47, 3066(1982).

2) M. Kijima, Y. Nambu, T. Endo, M. Okawara. J. Org. Chem. 48, 2407(1983).

M. Kijima, Y. Nambu, T. Endo.

D105　カラム電解ストップトフロー分光法による9－フェニルアントラセン陽イオンラジカルの研究

○野崎浩一、　長岡　勉、　波多野博行、　岡崎　敏
（京都大学理学部、山口大学工学部）

電極反応過程の解析にはサイクリックボルタンメトリ、回転リングディスク電極法などが一般的に用いられているが、これらの方法では、電解で発生するラジカルの構造に関する情報が乏しいのが欠点である。そのため最近では、光透過性電極などを用いて可視、紫外吸収スペクトルをｉｎ　ｓｉｔｕで観測することにより反応中間体の構造を推定する方法が開発されてきている。今回、演者らはストップトフロー分光装置に大量のラジカルを瞬時に発生させることのできるカラム電解法を応用した新しい装置を開発した。本装置の利点は、反応過程における吸収スペクトル変化を観測できると共に、不均一反応である電極反応を均一系に還元して解析するため複雑な反応にも応用できることである。

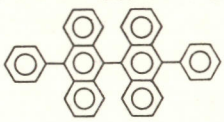
Ｆｉｇ．１に本装置の原理図を示す。まず、試料溶液を窒素ガスで加圧した後、パルス電解によりジェネレータでラジカルを大量に発生させると同時にコントールバルブを瞬時開き、ジェットミキサーを通して反応溶液と混合させる。その直後、一定波長での吸光度変化を測定して反応を解析したり、あるいはマルチチャンネルフォトダイオード検出器（ＭＣＰＤ）により反応中のスペクトル変化を高速で追跡する。これらの信号はＡ／Ｄコンバータによってデジタル化され、オンラインで解析することができる。

１９８２年、ＰａｒｋｅｒはＤｅｒｉｖａｔｉｖｅ　ＣＶ法を用いて、９－フェニルアントラセン（９ＰＡ）陽イオンラジカルがアセトニトリル中でＤｉｍｅｒを生じることを報告し、その反応過程を次のように推定したが、その後確定はされていない。

$$2(\ 9PA^{+\cdot}\ ) \xrightarrow[\text{order}]{\text{2nd}} \text{Dimer} + 2H^{+}$$

Ｆｉｇ．２は本装置で追跡したこの反応の差スペクトル変化である。反応と共に増加している３８０、４００ｎｍ付近における吸収はＤｉｍｅｒに特有のものであり、また、９ＰＡの吸収の変化がみられないことから、９ＰＡはこの二量化反応に関与していないことが確認される。更に、９ＰＡ陽イオンラジカルに特有な６４２ｎｍにおける吸収の時間変化の解析から、この反応が２次反応であることが確認され、またその速度定数は（2.65±0.23）×10^{3} M^{-1} s^{-1} と算定された。

以上、本装置によって９ＰＡ陽イオンラジカルの二量化反応の次数及び速度定数が決定できたので報告する。



10,10'-Diphenyl-9,9'-bianthranyl
(Dimer)

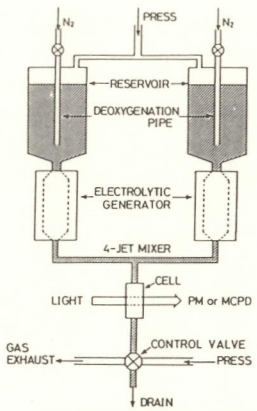


Fig.1 SCHEMATIC DIAGRAM OF ELECTROLYTIC STOPPED-FLOW SPECTROPHOTOMETER

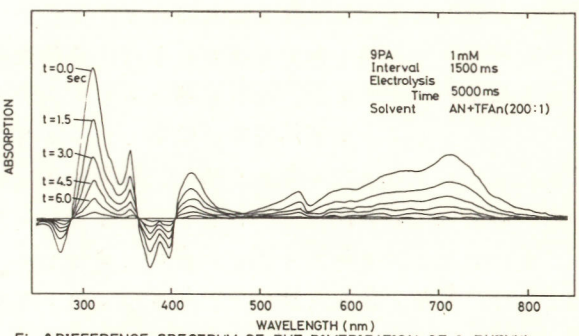


Fig.2 DIFFERENCE SPECTRUM OF THE DIMERIZATION OF 9-PHENYL-ANTHRACENE CATION RADICAL

K. nozaki , T. nagaoka , H. hatano and S. okazaki

D106　　ポリピロールの電気化学的ドーピング

（東大・工）°岡野光俊，藤嶋　昭
（京大・工）　本多健一

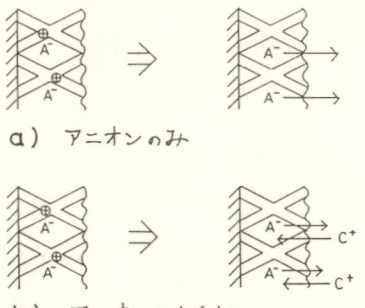
（目的）近年、導電性高分子の電気化学的ドープ・脱ドープが注目され、高分子バッテリーやエレクトロクロミック素子などへの応用に関する研究が活発である。しかしながら、反応機構の詳細はまだ解明されていないことが多い。今後の反応系の発展のためには、もっと現象を良く理解することが大切であると考え、水溶液中におけるドープ・脱ドープ過程について考察を試みた。

（方法）ポリピロール膜は、0.1Mピロール，0.1M TBAPを含むCH_3CN溶液より、定電流酸化により調製した。基板電極には、Pt, SnO_2, ITOなどを用いた。KClなどの支持電解質を含む水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行ない、ドープ・脱ドープについて調べた。

（結果）図1に示すように、ポリピロールは、アニオンを取り込んだ形で成膜されることが知られている。この電極の電位を負の方向へスイープすると、ポリマーのマトリックスに電子が注入されて行き、これに伴ない、アニオンが脱ドープされる（図1a）と、今まで考えられてきた。しかし、電荷を中和するためだけの理由では、必ずしもアニオンが脱ドープされる必要はない。つまり、図1 b)に示すように、アニオンが脱ドープされるか、カチオンがドープされるかのどちらかが起これば良い。b)の現象は、膜が粗であり、膜中のアニオンが動きにくく、溶液中のカチオンが動きやすいときに起こるものと予想される。本実験の条件では、プロトンのドープ・脱ドープが起こる可能性がある。プロトンは非常に動きやすく、これに比べ、膜中のClO_4^-イオンは大きいため動きにくいと考えられる。

Cl^-イオンの濃度を一定に保ち、さまざまなpHの水溶液中において、−0.25 ～ +0.15 V vs SCEの間でサイクリックボルタンメトリーを行なった。その結果、低いpHの水溶液中において、より大きなドーピング電流が得られた。つまり、プロトンが多く存在する条件のときに、より大きな電流が流れており、この結果は、電荷の中和のためにプロトンが移動して膜を出入りするという考えを示唆する。

また、プロトンが膜を出入りするならば、電極近傍のpHが変化するはずである。これを確かめるために、フェノールフタレインを電解液中に添加したところ、電位を+0.5Vから−0.5Vへ変えた時に、電極近傍において淡い赤色が認められた。この色は、電位を変化させることにより、無色赤色の間で可逆的に変化した。このことは、電位の変化に伴なうプロトンの出入りを示唆する。また、これは一種のエレクトロクロミズムともなっている。



a）アニオンのみ
b）アニオン＆カチオン
図1　ドーパントの移動

M. Okano, A. Fujishima, K. Honda

D107　メチルビオロゲンのノーマルパルスポーラログラムにおける吸着波の解析とそのシミュレーション

横浜国立大学（工学部）　小林勝義° 仁木克己

1.目的　メチルビオロゲン（ＭＶ）は酸化体及び還元体の両反応種が水銀電極上に吸着する為、その電気化学挙動は複雑である。なかでもノーマルパルスポーラログラム（ＮＰＰ）は初期濃度、初期電位、サンプリング時間（t_s）及び掃引方向によって著しく異なる為その解析が難しい。Flanaganら[1]の報告しているＮＰＰの digital simulation は他の吸着種との競争吸着を考慮していない為、酸化体及び還元体が共に強く吸着する場合には適用できない。本研究では酸化体と還元体の競争吸着、吸着種の再配向及び溶媒との交換吸着を考慮して Frumkin 型の Flory-Huggins isotherm (1),(2) 式を用いて simulationを行い、ＭＶの特異な吸着挙動を解析した。

2.方法　イ）ＭＶの吸着挙動の測定　滴下水銀電極及び吊下水銀電極を用いて、ノーマルパルス、微分パルス、交流の各ポーラログラフィー、ポテンシャルステップクロノクーロメトリー（ＰＳＣＣ）、三角波ボルタンメトリーを行った。ロ）ＮＰＰのdigital simulation　次の吸着等温式を用いた。

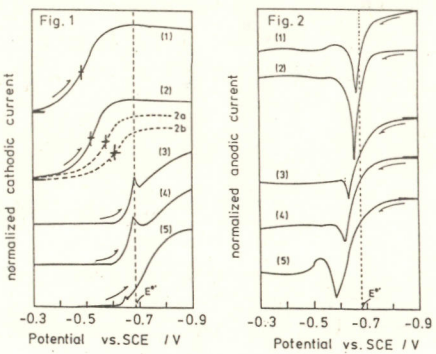
$$B_OC_O = \theta_O \exp(n_OA_O\theta_O + n_RA_{OR}\theta_R) / \{n_O(1-\theta_O-\theta_R)^{n_O}\} \quad (1)$$

$$B_RC_R = \theta_R \exp(n_RA_R\theta_R + n_RA_{RO}\theta_O) / \{n_R(1-\theta_R-\theta_R)^{n_R}\} \quad (2)$$

ここで、B,C,θ,n,A は各々吸着係数、界面濃度、被覆率、交換吸着される溶媒分子(団)の数、Frumkin の吸着分子間の相互作用パラメータであり、suffix O,R,OR は酸化体、還元体、酸化体－還元体間を意味する。1) O,R は Nernstianで可溶、2)吸着速度は非常に速い、3) $A_{OR}, A_{RO} \ll A_O, A_R$ を仮定し、1),2)式 及び Nernst式をBrent法を用いて数値解析し被覆率－電位曲線、電流－電位曲線をシミュレートした。

3.結果　ＮＰＰにおいて逆方向掃引（anodic)では 0.1mM ＭＶの時、$E^{0'}$(-0.68V vs. SCE)よりやや貴側に鋭い吸着ピークが現われ、この吸着ピーク電位は濃度増加につれて貴電位方向にシフトした(5mMの時 -0.59V,図2)。一方、正方向掃引では、0.6~5mM の濃度で逆方向掃引の時に比べて約30mV卑側に同様に鋭いピークが現われたが、0.25mM以下の濃度では一段波となり、その $E_{1/2}$ は逆に濃度低下につれて貴電位方向に大きくシフトし(0.1 mM, t_s=30msで $E_{1/2}$ = -0.48V)、かつt_sの増加と共に卑電位側にシフトした(図1)。ＰＳＣＣで求めた還元体の飽和吸着量は 4×10^{-10} mol/cm^{2}であり、ＭＶの分子構造から電極表面に垂直に吸着し、一方、酸化体（飽和吸着量 ~2×10^{-10} mol/cm^2）は電極とのπ電子相互作用により平行に吸着すると推定された。還元体は卑電位側で attractive な相互作用を持つ垂直配向から、貴電位側では酸化体と同様に repulsiveな相互作用を持つ平行配向に変化し、吸着係数が増大する事が示唆された。これらの特異な吸着挙動はＮＰＰにおける digital simulation によってシミュレートできる事が明らかとなった。

1) J.B.Flanagan,K.Takahashi and F.C.Anson, J.Electroanal.Chem.,85(1977)257.



NPP of MV on reversal scans
Fig.1 On cathodic scan.
Fig.2 On reverse scan.
Each current is normalized. t_s=30ms, t_d=2s, scan rate =5mV/s
Concentrations of MV. (1)0.1mM (2)0.25 mM;2a:50ms;2b:70ms (3)0.75mM (4)1mM (5)5mM
····· formal potential of MV(-0.68V).
+ half-wave potential

Kobayashi Katsuyoshi , Niki Katsumi

D108　有機金属化合物の炭素－金属結合における電子授受性について

北海道大学触媒研究所

能登谷玲子，松田秋八

1．単原子イオンの溶媒和結合における電子の授受作用は，一般の化学結合にもあてはまることを，気相二原子分子等を例に明らかにしてきた[1]。今回の目的は，有機金属化合物のC－Mの結合について有機物と金属イオンの電子授受性を定量的に決定することである。

2．有機金属化合物(M-R)の平均結合エネルギー D'_{M-R} は，気相における有機金属化合物から有機物陰イオンと金属陽イオンを作るのに要するエネルギーとして定義され，次式によって与えられる；

$$D'_{M-R} = \bar{D}_{M-R} + (I_M/z_M) - EA_R, \quad (1)$$

ここに $\bar{D}_{M-R}$，I_M，z_M，EA_R は，それぞれ有機金属化合物から金属原子および有機分子への通常の平均解離エネルギー[2]，金属カチオンのイオン化ポテンシャルと原子価，および有機陰イオンの電子親和力を表す。金属陽イオンの溶媒和エネルギー $(\Delta^\circ_{M,s})$ について見い出された経験則を D'_{M-R} に適用し；　第1則：$D'_{M-R'} = \beta_{R'} \cdot D'_{M-R}$　(2)

第2則：$D'_{M-R} = \rho^a_R \cdot I_M/z_M$ または $= \rho^b_R \cdot (I_M/z_M) - k$ または $= \rho^c_R \cdot (I_M/z_M) - k'$，(3a,3b,3c)

有機陰イオンの電子供与性 ρ^a_R および，金属イオンの電子受容性は，I_M/z_M または，その微少補正値である。　第二則は，金属陽イオンの電子構造より，3種類の直線性を示す。また，$\beta_{R'}$ は有機陰イオンの性質を表すパラメータである；$\beta_{R'} = (\rho^a_{R'}/\rho^a_R) = (\rho^b_{R'}/\rho^b_R) = (\rho^c_{R'}/\rho^c_R)$。

3．有機金属結合を作る有機基として $-CH_3$ (Me)，$-C_2H_5$ (Et)，フェニル基 (Ph) およびシクロペンタジエニル基に関して，D' を算出し，メチル金属結合に対する他の $D'_{M-R'}$ の関係および，金属のイオンポテンシャルに対するそれらの関係を調べ，その結果，第1則および第2則が有機金属結合についても良くあてはまることがわかった。図1は D'_{M-Me} と D'_{M-Et} の間の直線性を示している。これら D'_{M-R} の計算に用いた EA_R は，次の方法により求めた。(1)，(2)式から明らかなように，A-グループのMについて，$\bar{D}_{M-R} + (I_M/z_M)$ を I_M/z_M に対してプロットして得られる立て軸の切片は，EA_R に等しい。図2は，D'_{M-Me} と I_M/z_M の関係を示す。溶媒和結合についてみられたと同様に，Mの種類に対応する三本の直線が示された。きれいなσ－結合ではないメタロセンの場合についても同様の結果が得られた。決定された有機基の電子供与性 ρ^a_R，β_R，EA_R を表1に示す。結論として，炭素－金属のσ結合およびメタロセンにおける結合は，いづれも炭素と金属イオン間の電子授受によって，形成されていると考えられる。

図1

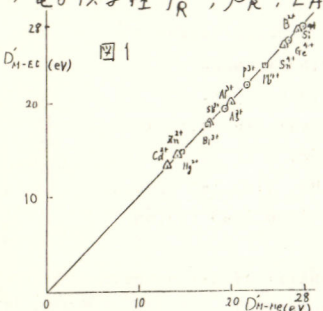


図2

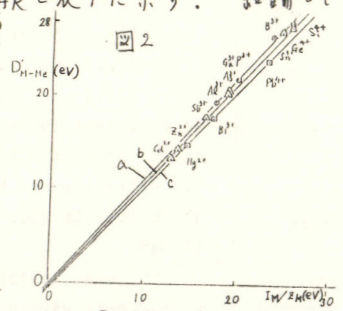


表1

R	ρ^a_R	β_R	EA_R (eV)	文献値(CRC-HandBook)
$-CH_3$	1.090	—	1.24	1.08
$-C_2H_5$	1.097	1.006	0.82	0.89
$-C_6H_5$	≒1.1	1.009	2.1	2.20
$-C_5H_5$	0.88	—	4.95	—

1) ぶどう糖等電気化学会誌 Vol.30 (1982年ISEにて発表)，2) 山本明夫「有機金属化学」高分子金属化合物研究会有機錯体部会

R. Notoya, A. Matsuda

D109　カルボニル化合物酸化に対する白金電極上のad-atomの効果の比較

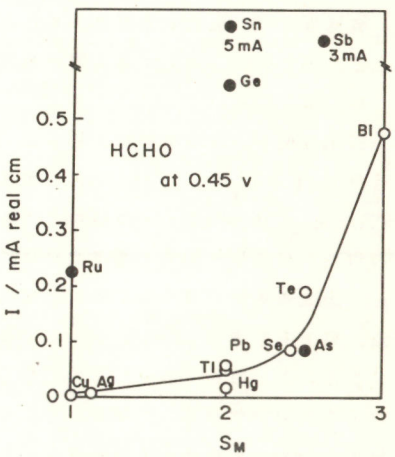
山梨大学工学部　○柴田正実，本尾　哲

〔目　的〕一酸化炭素および簡単な有機化合物の電解酸化に対する ad-atomの効果を調べた結果，反応物によって賦活効果の大きい ad-atom種が異なることがわかった。 ad-atomの触媒効果を反応物の官能基によって分類することを試みる。今回はカルボニル化合物のうちフォルムアルデヒドとアセトアルデヒドに対する ad-atomの効果を比較し，アルデヒド基（-CHO）を含む反応物に対する ad-atomの触媒効果の類似点および分子の大きさによる相違点を明らかにする。さらにカルボキシル基（-COOH）を含むギ酸の結果と比較し，両者の特徴を整理する。

〔方　法〕1M HCHO または CH_3CHO を含む高純度 0.5M H_2SO_4 水溶液（40℃）中において電位ステップ法により，酸化電流値を測定した。白金を素地電極とし ad-atom種は Ru, Cu, Ag, Hg, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te を用いた。

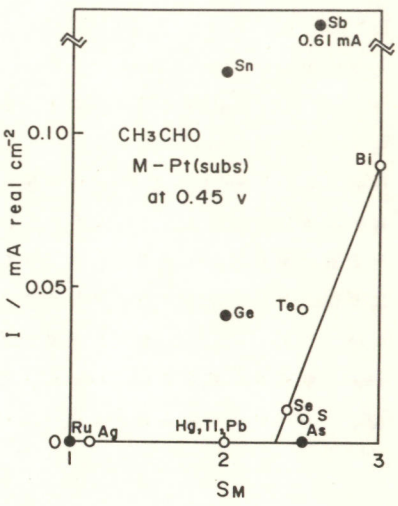
〔結　果〕HCHO酸化に対し種々の ad-atom 被覆電極の最大酸化電流値（at 0.45v）と S_M（ad-atom　1コが占める白金サイト数）の関係を図1に示す。同様に図2に CH_3CHO 酸化の結果を示す。両者を比較すると　（類似点）（1）白丸で示した酸素吸着しない ad-atom では実線のように S_M = 3 の Biが最大であり，S_M が小ほど賦活効果小となる。（2）黒丸で示した酸素吸着 ad-atom のうち Ge, Sn, Sbは実線からはずれて賦活効果大である。（相違点）（1）CH_3CHO 酸化では S_M = 2 以下の ad-atom の効果は微小である。（2）CH_3CHO では酸素を吸着する Ru ad-atomの効果が微小である。

図 1



ギ酸酸化に対する ad-atom の効果も S_M 依存性を示す（ref.1）。しかしアルデヒド酸化のような酸素吸着 ad-atom による大きな賦活効果はない。ギ酸の官能基はカルボキシル基 -COOH である。カルボキシル基はカルボニル基 -CO と水酸基 -OH とからなる。HCHO, CH_3CHO の官能基はアルデヒド基 -CHOである。アルデヒド基はカルボニル基と水素原子からなる。各反応物に共通した ad-atom の S_M 依存性はカルボニル基の存在による。また反応物の官能基がカルボニル基と水素原子との結合である場合には酸素吸着 ad-atom の賦活効果が非常に大きい。カルボニル基と水酸基との結合である場合には酸素吸着しない ad-atom の効果と差はない。

図 2



（ref.1）本尾哲，電気化学，48 （1980） 328

M. Shibata, S. Motoo

D110　　酸，アルカリ性水溶液中でのCO酸化反応に対する VI族(S，Se，Te)ad-atomの効果

山梨大学工学部　○柴田正実，本尾　哲

〔目　的〕

酸性水溶液中での白金電極は一酸化炭素酸化に対し低活性である。律速段階はPt上の酸素吸着反応である。酸素を低電位で吸着するad-atomを電極上に析出させ酸素供与サイトを設けると，白金電極の活性は著しく増大することを我々は明らかにした。今回は酸素を吸着しないVI族（S,Se,Te）ad-atomの効果について調べる。

一方，アルカリ性水溶液中では酸性に比べ低電位で酸素を吸着するために白金電極は一酸化炭素酸化に対し高活性である。VI族 ad-atomによる触媒効果を調べ，酸性の結果と比較する。

〔方　法〕

高純度0.5M H_2SO_4 水溶液あるいは1M NaOH 水溶液（40℃）中に1atm ＣＯを導入し，活性を測定した。電位ステップ30s後の酸化電流値を活性値とした。

〔結　果〕

図1にH_2SO_4 水溶液中におけるad-atom被覆白金電極の電極電位（at 0.01mA）とad-atomの被覆率の関係を示す。○はS，△はSe，□はTe ad-atomの結果である。S,Se,Teともに被覆率の増加にほぼ反比例して電極電位は低下する。S,Se,Te ad-atomによる過電圧の減少はおのおの最大0.37v,0.39v,0.24vである。酸素を吸着するSn,As ad-atomに比べると，その触媒効果は小さいが，酸素を吸着しないVI族のad-atomを被覆させても，白金電極の活性は著しく増大することがわかった。

図1

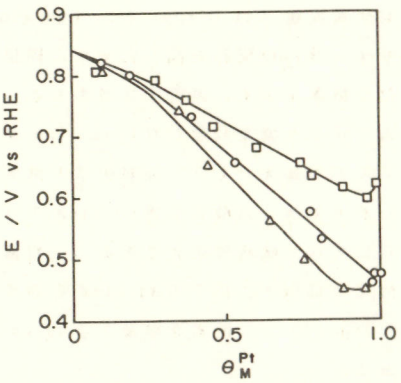
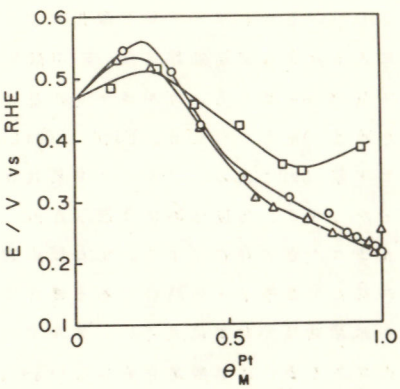


図2に NaOH水溶液中での結果を図1と同様に示す。白金電極の電位は0.47v（at 0.01mA）である。S ad-atomの被覆にともない電位は一旦0.56vまで上昇し，ついで低下する。Se,TeもS ad-atomと同様の傾向を示す。S,Se,Te ad-atomによる過電圧の減少はおのおの最大0.25v,0.24v,0.11vである。酸素を吸着しないS,Se,Te ad-atomの被覆にともない白金電極上の吸着酸素量は減少する。このためにS,Se,Te ad-atomは低被覆率で被毒効果を示し，過電圧の上昇が起こる。しかし高被覆率で過電圧は著しく減少する。アルカリ性中でも酸性中での結果と同様，S,Se,Te ad-atomによる賦活効果は大である。VI族ad-atomは酸素を吸着するad-atomによる賦活機構とは異なった機構で，ＣＯ酸化反応を促進することがわかった。

図2



M. Shibata, S. Motoo

D111

一酸化炭素の酸化反応に対するPb-Pt極の触媒活性

徳島大学工学部　*松井　弘，久野武夫，佐立和則，寺沢敏夫

目的　鉛-白金二元触媒電極（以下Pb-Pt極と呼ぶ）における一酸化炭素の吸着と酸化を、酸化パルス法と準定常分極法とによって研究する。

方法　1M過塩素酸ナトリウムを含む0.1M水酸化ナトリウムを基礎液とし、5×10^{-6} Mの酢酸鉛(II)を含む基礎液から白金板上に鉛をUnderpotential depositionさせることによってPb-Pt極を作製した。析出した鉛は、析出電位によって、溶出し易い鉛(α)と溶出し難い鉛(β)とに分けることができ、Pt_αは0.5 VでPb_βは0.06 Vで析出させた。一酸化炭素の吸着と酸化は定電位でおこない、それぞれ濃度約2.5% N_2中と純粋な一酸化炭素とを用いた。鉛の析出量と一酸化炭素の吸着量とは、7.7 v/s の酸化パルス法によって決定した。

結果　一酸化炭素の吸着量はPb_α量の増加とともにほぼ直線的に減少し、白金表面をPb_αで完全に覆うと、一酸化炭素の吸着量はほぼ零となった。また、一酸化炭素吸着の動力学自身は、吸着量の減少以外には大きな変化は認められなかった。Pb_αとPb_βとで白金の表面を完全に覆うと、Pb_βの割合が大きい時にも一酸化炭素の吸着量が零に近いことから、Pb_β上でもその吸着はおこり難いものと考えられる。

Pb_α-Pt極における一酸化炭素の酸化に対する準定常的な分極曲線（図1）によると、約0.6 V以下の電位では、Pb_α量の増加とともに一酸化炭素酸化の電流がほぼ直線的に減少し、Pb_αで白金の表面を完全に覆った電極では、白金単独極の場合に比べて約110 mVだけ分極が増大した。0.6 V以上の電位では、Pb_αによる被覆率の小さい時に電流の減少が著しく、Pb_α酸化物がその減少に関与しているものと推測された。Leivasは白金上に析出した鉛は、鉛によって覆われていない白金の活性に対しても影響を与えると報告しているが、上の結果によると、少くとも一酸化炭素の吸着と酸化に関しては、そのような影響は認められなかった。白金単独極を鉛イオンと一酸化炭素との両者を含む基礎液に浸した場合には、鉛の析出と一酸化炭素の吸着との競争反応がおこる。鉛イオンの濃度が5×10^{-6} Mと低い時には、電極表面は最初に吸着速度の大きい一酸化炭素で覆われるが、電位が低いと吸着した一酸化炭素が徐々に駆逐されて鉛の析出がおこる。従って、一酸化炭素酸化に対する触媒活性は、初期には白金と同じ大きさを示すが、時間の増加とともに低下してPb_αの活性を示すようになる。

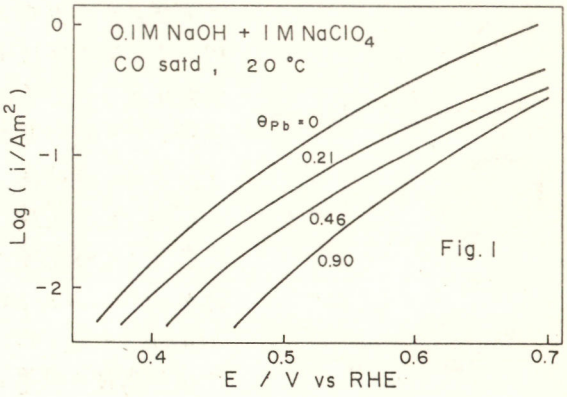


Fig. 1

H. Matsui , T. Hisano , K. Sadachi , T. Terazawa

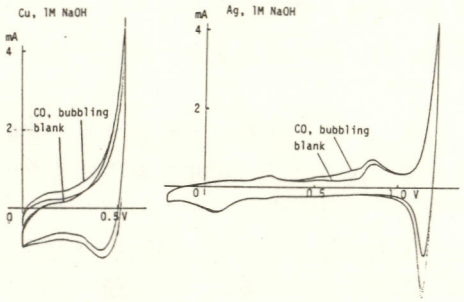
D112

CO の電気化学的酸化

(北大理) 喜多英明

1. CO の電気化学的酸化は、酸化反応のモデル反応として興味があるばかりでなく、メタノール酸化および燃料電池の観点からもきわめて重要である。本研究はこの反応に対する電極金属の触媒活性を明らかにする目的で、Pt、Au、Ag、Cu の4種類の電極で反応を行った。その結果について報告する。

2. 電極はいづれも foil (13~15 cm^2) で脱脂後、酸あるいは王水処理して使用した。ただし Cu のみは net (25 cm^2) であった。電解液は主に 1 M NaOH。電解槽は3極室型。CO は市販のものをそのまま使用。主に電位走査法 (60 $mV \cdot s^{-1}$) によって測定。電位 ϕ は可逆水素電極に照合。室温。IR スペクトルは北大触媒研究所国松敬二氏に依頼して測定した。



3. 結果は次の通りである。

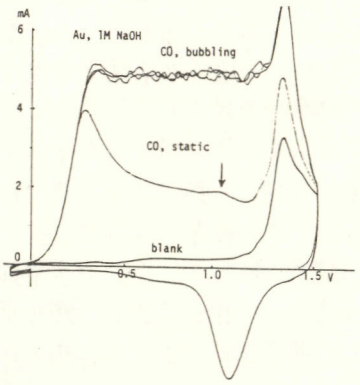
i) Cu は触媒としてあまり活性ではない。

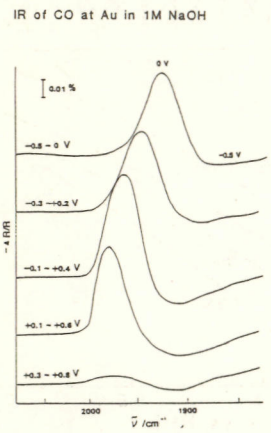
ii) Ag もあまり活性ではない。酸中でも同様。

iii) Au は極めて活性 (一部5/回電化大会発表)。pH の減小とともに活性低下。電極電位を 0.2V より負側で保持すると反応阻害種が生成、この阻害種は右図↓の電位で酸化。反応速度式は pH > 12 で

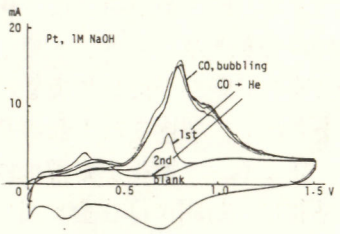
$$i \propto P_{CO} \cdot [OH^-] \cdot \exp(0.5F\phi/RT)$$

と与えられる。阻害種の IR スペクトル (電位変調法) を左下図に示す。阻害種は $\phi > 0.3V$ で消失する。





iv) Pt では $\phi > 0.5V$ で酸化電流が認められるが Au と比較して、その活性は低い (過電圧大)。0V に 5 min 保持しても酸化電流変化せず。5 min 保持後、溶液中の CO を He で置換、電位を走査すると吸着種の酸化が認められ、2nd pulse では blank と一致した。Pt 電極では阻害種の吸着が極めて速やかに進行するものと思われる。



Hideaki KITA

D114

ad-atomの触媒効果の諸測定法による結果の比較

山梨大学工学部　○本尾　哲，柴田正実

〔目　的〕ad-atomによる賦活効果を評価するために，種々の測定法が用いられている。各測定法でのad-atomの触媒効果の順位は一致していない。本報ではギ酸酸化に対する白金電極上のBiとPbの触媒効果を例にとり，諸測定法から得た結果を比較し，異なった実験結果を与える原因を検討する。

〔方　法〕Method 1：0.265Mギ酸とBiまたはPb塩を含む 1M $HClO_4$ 水溶液中でcyclic voltamogram (CV)（50mV／s）を測定（Adzic）。Method 2：0.1Mギ酸と ad-atom塩（10^{-3} M）を含む 1M $HClO_4$ 中で電位ステップ後，1s間の電気量を測定（Pletcher）。Method 3：0.265Mギ酸と ad-atom塩を含む 1M $HClO_4$ 水溶液中で電位ステップ90s 後の電流値を測定（Adzic）。Method 4： ad-atom塩（10^{-6} M）を含む 1M $HClO_4$ 中で白金電極上に ad-atomを析出させた後，0.265Mギ酸を含む別の電解槽に電極を移し，電位ステップ90s 後の電流値を測定（Motoo）。☆活性測定法：CV法－Method 1，定常法－Merthod 2,3,4 ，☆ad-atom 析出溶液：ギ酸を含む－Method 1,2,3，ad-atom 塩のみ－Method4

〔結　果〕Method 1，2，3，4 の結果をおのおの図1，2，3，4に示す。Method 1，2，3では，触媒効果の順位はPb＞Biである。Method 4では触媒効果の順位はBi＞Pbである。触媒効果の順位の相違は測定方法（CV法，定常法）には無関係であり，ad-atom の析出方法（ギ酸を含む溶液中でad-atom を析出させるMethod 1,2,3；　ad-atom 塩のみの溶液中でad-atom を析出させるMetode 4）に密接な関係がある。

周知のようにギ酸酸化の被毒種生成反応は非常に速く，その被毒種は安定である。ギ酸を含む溶液中でのad-atom 析出は被毒種生成との競争反応となる。生成した被毒種の存在はad-atom の析出を阻害する。$S_M = 3$ のBi ad-atomは$S_M = 2$ のPb ad-atomに比べ白金占有サイト数が大であるので，析出しにくい。従ってギ酸を含んだ溶液中でのad-atom 析出法（Method 1,2,3）では，Biの効果が実際より小さくなるので触媒効果の順位はPb＞Biと評価された。ギ酸酸化におけるad-atom の触媒効果の真の順位はBi＞Pbと結論される。

図 1

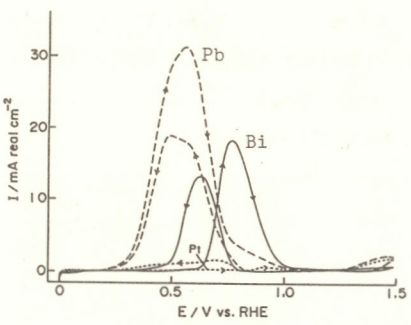


図 2

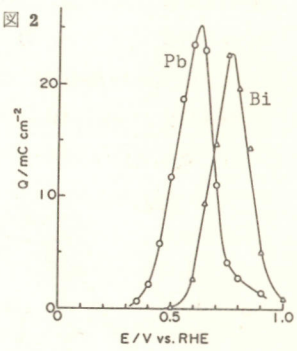


図 3

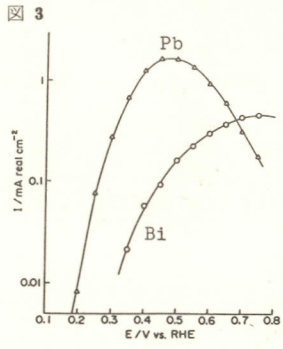
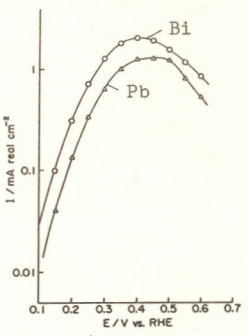


図 4



S. Motoo, M. Shibata

D115

白金単結晶(111)(100)(110)面のギ酸の電気化学的挙動

山梨大学工学部　○本尾　哲，古屋長一

〔目　的〕白金単結晶面上でのギ酸酸化反応を次項に述べる方法によると清浄面の分極曲線が得られることを報告した(1)。ここでは各基本的低指数面の主酸化反応，触媒毒生成反応に対する反応速度と被毒種に覆われていない空きサイトとの関係を調べ，サイトの幾何学的配列と各反応速度の関係を明らかにする目的で本研究を行った。

〔方　法〕白金の（111）（100）（110）の各面を各実験前に1200℃，5秒間アニール，水素気流中で冷却後実験に供した。各電位毎に前記アニールを行った試料を dip直後および2分後の電流を測定し，清浄表面および被毒表面上での分極曲線を求めた。セルはHe雰囲気とし，温度40℃，電解液は 1M CHOOH - 0.5M H_2SO_4 である。

〔結　果〕図1に清浄表面（白抜き）および dip 2分後の被毒された表面（黒抜き）の分極曲線を示す。500mV以下の電位ではクリーンな表面では（111）≈（100）＞（100）である。被毒種の蓄積により電流は低下するが，その程度は面に依存する。被毒種のできやすさは（100）＞（110）＞（111）である。それぞれの面の水素波と比較し，被毒反応が吸着水素に関係しないことが分かった。dip 2分後の被毒された表面での空きサイトを測定した結果，空きサイトは（110）にほとんどないが（111），（100）ともθv 0.2 のこっていることがが明らかとなった。空きサイト当りの活性を求めると図2となる。空きサイト当り最も活性なものは（111）であり，他の面より 100倍の活性があることが分かった。図3に主反応（a），被毒反応（b）の起こるサイト集団の幾何学的配列を示した。以上の結果から，これらのサイト集団上で主反応は（111）≈（100）＞（110），被毒反応では（100）＞（110）＞（111）である。

〔1〕電化第50回年会，予稿集C131（1983）

図1

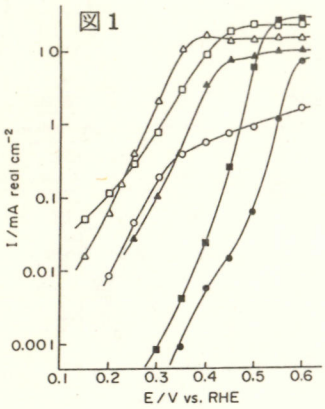
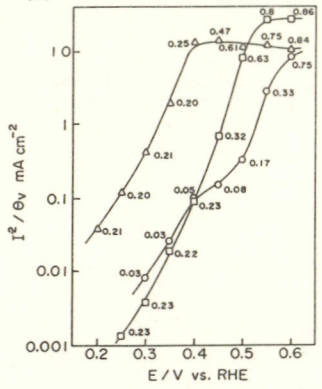
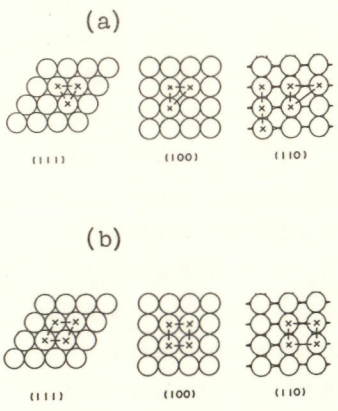


図2



△ (111)
□ (100)
○ (110)

図3



S. Motoo, N. Furuya

D116　　酸素吸着性ad-atomの金電極上における電気化学的挙動

山梨大学工学部　○渡辺政広，本尾　哲

〔目　的〕白金電極上における ad-atomの挙動と触媒作用に関しては多くの研究がなされている。しかし，金電極上におけるそれはほとんどされていない。金電極は広い電位領域で，不活性であるため，白金電極表面では分からない ad-atomの挙動，あるいは触媒作用を解明できる可能性がある。そこでまず，白金との協力効果の見い出されているV族元素のAs，Sb，Biの Au電極上の電気化学的挙動を調べた。

〔方　法〕0.3mm 径金線電極を用いた。高純度に精製した 1N H_2SO_4 溶液に，各元素のイオンを約 10^{-5} M／l 溶解して電解液とした。電極表面を電位処理で清浄後，各電位での析出時間を増し，ad-atomを電着した。析出した ad-atomをアノーディク電位パルス（15 V／s）でストリッピングしてその飽和吸着量を求めた。酸素吸着量は，一定被覆率の ad-atom電極を各電位に保持後，カソーディクパルスを加え，その還元電気量から決定した。これらの実験は，全自動ロボット実験装置（RB007）によって行った。

〔結　果〕図1に各電位で平衡吸着した ad-atomの脱着電気量（Q_M^{Au}）を全サイト数（$N^{Au} = {}_sQ_0^{Au}/2e$）を基準として示した。但し ${}_sQ_0^{Au}$ は金サイトの酸素種飽和吸着電気量である。図中に示した各元素の Redox 電位より，いずれもアノード電位で吸着する。すなわち underpotential depositionする。Redox 電位よりカソード電位で ad-atomを析出させると，時間と共に増加し，平衡吸着量は得られない。図2の例（As）に示す如く $\phi \geqq 0.3$V の場合，0.4，1.3V 付近に酸化ピークが現れる。また 1.4V以上の電位では完全に脱着していることが分かる。$\phi < 0.3$V の場合新たにカソード電位にピークが現れる。各ピークをA，CおよびBとするとき，全ピーク電気量（${}_TQ_{As}^{Au}$）に対するピークC電気量（${}_CQ_{As}^{Au}$）を図3（A）に示した。　$\phi \geqq 0.3$V では，それが 2／5 となり，ピークAで3価の，ピークCで更に2価の酸化を受け脱離していることが分かる。またφ＜0.3Vで析出した（バルク）Asはピーク B で完全に酸化脱離することが判明した。図3（B）に ad-atom被覆率と電位の関係を示した。UPD ad-atom 量は0.2 以下であり，Pt（subs）の場合（≒0.4）と比較して小さいことが分かった。

Sb，Bi ad-atomに関しても，脱離電位等に差異はあるがAs ad-atomとほぼ同様の挙動が見えされた。

As ad-atomはSbと比べ約0.15V カソード電位で酸素種を吸着するが，その吸脱着速度は後者に比べ著しく遅い。両者とも最大3価相当の酸素種を吸着することが分かった。

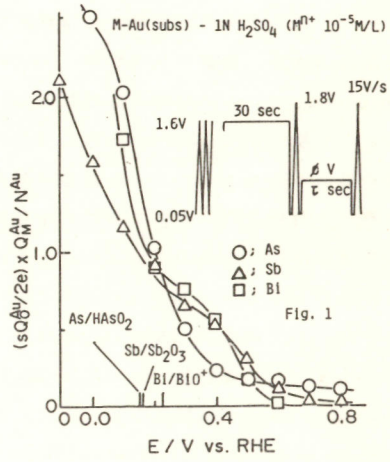


Fig. 1

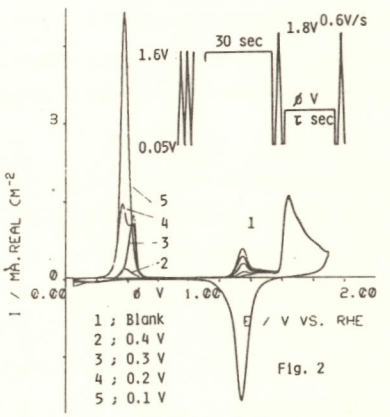


Fig. 2

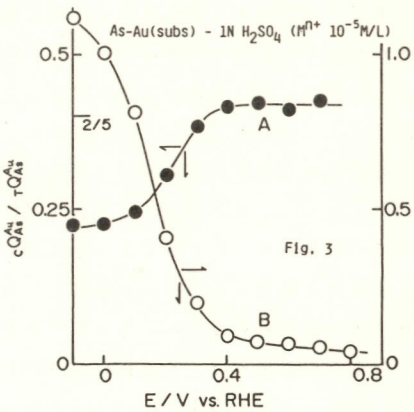


Fig. 3

M. Watanabe, S. Motoo

D117　白金単結晶高指数面上での水素および酸素吸脱着ボルタングラム（その2）

山梨大学工学部　○古屋長一，本尾　哲

〔目　　的〕白金単結晶面の低指数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。すでに（100）と（110）の間の高指数面について測定し，表面原子の配位数とそれぞれのピークが対応することを明らかにした(1)。今回は（100）と（111），（111）と（110）の間の各種面方位を持つ単結晶面のボルタングラムの変化を測定し，これらの高指数面についても波形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〕　自作の3 mmφの白金球形単結晶をレーザービームを用いて方位の決定を行い，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，He雰囲気，0.5 M H_2SO_4 液面に 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Fig.1 に示す23面である。

〔結　　果〕　Fig.1 に各面の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 のように3次元的表示した。これらの波形で水素波の鋭いピークは6ピークある。それぞれのピークは面方位の変化によって電位をあまり変えずに増減する。（100）.では380mV に大きいピークをもち，かたに270，310mVの2つのピークを持つ。（111）ではかなりブロードな波形であるが380mV に特徴的な鋭いピークをもつ。（100）と（111）の中間の面指数（311）で270mV のピークは面積的に極大となっているが，ピークが2つに分離する微細な変化が起こっている。（110）は145mV にピークをもち 210mVに肩をもつ。（111）と（110）の間では新しいピークは表れず，順次増減する。酸素波についても同様なことが言える。すなわち高指数面の水素波および酸素波の変化はその面を構成する基本的低指数面の波形の和としてではなく，その面指数固有の波形となることがわかった。表面原子配列状態から表面原子の配位数を調べると（100），（111），（110）ではそれぞれ8，9，7配位でありそれらの中間の（210），（311）では6，9，11および7，10となる。これらの配位数とピークの増減が総ての面指数について対応することがわかった。しかしながら配位数と吸着エネルギーとの間には相関がない。これは吸着サイトの性質の違いによるものであろう。

Fig. 1

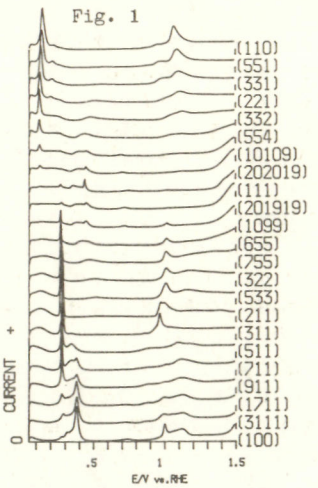
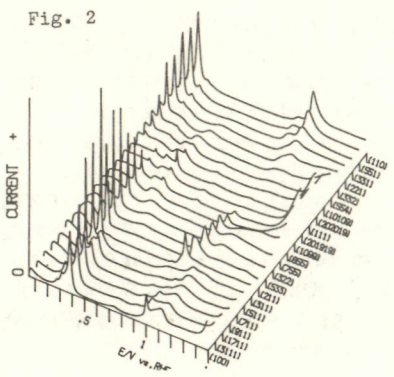


Fig. 2



〔1〕電化83春季大会，予稿集A106（1983）

N. Furuya, S. Motoo

D118　赤外反射法でみたイリジウム上のメタノール電解酸化反応

（北海道大学触媒研究所）　荒又明子　山崎忠良　延与三知夫　清野和夫

［目的］　メタノール電解酸化反応に対して単一金属ではPtが高い触媒活性を持つとされたが、我々は低過電圧領域ではIrの方が高活性であることを見出した。従来の報告においてIrの活性が低く見積られた理由も明らかにした。しかしIrでもPtと同様に電流に経時的減少が観測され、メタノール導入によって水素吸着が阻害される。　これは強吸着種の存在を示唆している。ところでPt上ではCH_3OHからの吸着COが観測されているが、この吸着種を反応中間体としうるかどうか議論のあるところである。そこで我々は in-situ赤外反射法で吸着種を観測してそれが反応にどう関与するかの知見をうることを目的とした。

［実験］　Bewick-国松らが使用した赤外反射法用セルを改良すると共に電位変調法によらず一定電位における赤外吸収スペクトルを観測した。

［結果及び考察］　図1に示したセルによって赤外光のセル窓からの反射光をdetectorの位置で低くすることが出来た。　窓からの反射光の強度は Si窓では電極からの反射光の1/3、ZnSeでは1/6、CaF_2では～0であった。　このように窓からのbackground強度を低くすることによりdetectorの増幅器 lock-in ampの感度を高め得たため一定電位における赤外吸収スペクトルの変化分だけを高い増幅度で観測することが出来た。

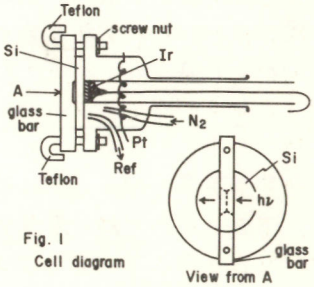


Fig. 1
Cell diagram

その結果を図2Aに示した。　この波長領域の吸収はリニア型吸着COに依るものと解釈されている。　CH_3OHの導入により、この赤外吸収は観測されたのでCH_3OHからの吸着COであるが、Pt上の吸着COより波数が20 cm^{-1}低い。ここで比較のために電位変調法によって得られたスペクトルを図2Bに示した。図2AとBを比較すると2つの大きな差異がある。(1) 強度が異なる。すなわち、BはAの1/3ほどの強度である。これは電位変調法では各電位における平衡量を観測しえないことを示す。(2) Bでは0.2Vにおけるスペクトル強度が低いが、Aではそれに反して強度は高い。これは0.5Vにおけるスペクトルの巾が広いため(Aのb)、この様に観測されたことがAのcから判かる。したがってスペクトルは一定電位で観測することが望まれる。Ir上で吸着COが観測されたことはCOガス導入による低過電圧領域での電流減少等と相まって、吸着COが反応阻害種である可能性を示唆している。なおCOガス導入時におけるスペクトルは10cm^{-1}正方向にシフトした。しかしスペクトル強度はCOガス無しの場合とほぼ変わらなかった。

IR spectra at const. potentials for Ir in 1M CH_3OH + 0.5M H_2SO_4

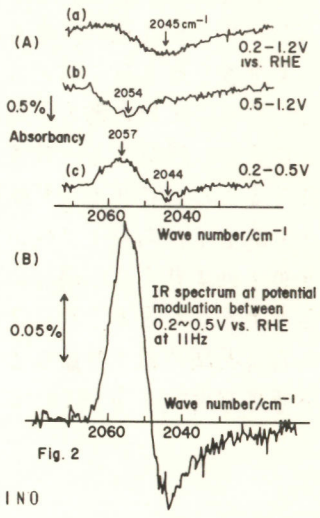


Fig. 2

Akiko ARAMATA, Tadayoshi YAMAZAKI, Michio ENYO, kazuo SEINO

D119

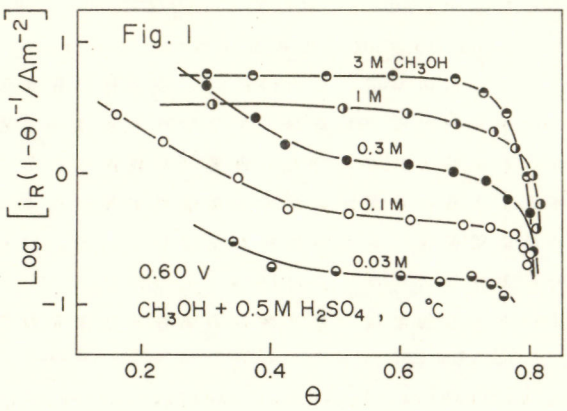
メタノール酸化の速度に対する大被覆率の効果

徳島大学工学部　°松井　弘，久野武夫，寺沢敏夫

目的　白金電極を用い1M以上のメタノールを含む酸性溶液中でメタノールを酸化すると、メタノール濃度（C_M）の増加とともにその濃度に関する反応次数は減少する。本研究では、メタノール酸化の電流とその時に生ずるCO_{ad}による電極表面の被覆率（θ）との関係から、その減少原因を検討する。

方法　粗面白金（Rf≒40~2）を作動極とし、0.5M硫酸を基礎液とした。メタノールは定電位で酸化し、その時のθの値は水素析出法（$\theta=\Delta\theta_H/Q_H^\circ$）によって決定した。

結果　θが定常値に達した時のメタノール酸化電流のC_Mに対する依存関係から得た反応次数は減少し、電流は時間とともに徐々に減少し定常値には達しなかった。同じような電流の減少は、非定常的なCO_{ad}生成による電流を測定電流から差し引いた電流（i_R）の場合にも認められた。C_Mの大きい程そのi_Rの減少は著しく、C_Mが大きいとθも大きくなることから、i_Rの減少は高被覆率においておこるものであると推定される。CO_{ad}によって覆われていない電極表面当たりのi_Rとθとの関係（図1）によるとθ≒0.8で電流密度は零に向かって減少し、反応次数の低下はその減少に起因することが分かった。Breiterはθに関する研究の中でメタノールから生ずる吸着物は反応サイトの利用に対して立体障害効果を持つと報告している。もしそうであるならば、その効果によってθ≒0.8でメタノール酸化の電流が零となることは可能である。しかし、前に報告したように吸着物はCO_{ad}であり、溶液からの一酸化炭素の吸着ではθ=1.0が達成されるから、CO_{ad}が立体障害効果を持たないであろう。演者らは、一分子のメタノールを酸化するために2以上の隣接サイトの集団が必要であり、CO_{ad}が白金上に一様に分布していることを立証し、θ≒0.8でそのサイト集団が消失しi_Rが零に向かって減少することを報告する。2サイト又はそれ以上からなるサイト集団は、何らかの中間体の吸着用のサイトとメタノール1分子当たり4個の水素原子を取り除くためのサイトとを考えれば、必要である。また、CO_{ad}の一様な分布は、CO_{ad}生成の動力学式が一様な分布を仮定した理論式と一致することから立証することができる。実験は、CO_{ad}がθ＜約0.6において2個のサイトを占め、θがそれより大きい時には1個のサイトを占めることを示した。2個のサイトからなる集団の数が零になることに、CO_{ad}が重要な役割を演じているものと考える。



H. Matsui ,　T. Hisano,　T. Terazawa

D120

SPE膜電極の挙動(6)膜電極の特性

北海道大学理学部 ○中島弘司・喜多英明

［概要］ 固体高分子電解質膜に金属をメッキしたいわゆるSPE膜電極を用いるとCOを電解質溶液に通さずに直接気相から酸化することが出来るので大きな酸化電流が得られる。[1] 前回はカチオン交換膜にAuをメッキした電極を用いてCO酸化を行ない，アルカリ中においてより小さな過電圧でCOが酸化されることを示した。本研究ではSPE膜にアニオン交換膜を用いてCO酸化を行ない，その電気化学的挙動を観察することを目的とした。

［方法］ アニオン交換膜として，旭化成のA201を使用した。その片面にAuを透過法[2]で化学メッキし，SPE膜電極を作製した。メッキ面を試験極室へ向けてSPE膜電極を電解用セルに固定し，対極室および参照極室に1M NaOHあるいは0.5M H_2SO_4溶液を入れ，試験極室にN_2，COを通した後，可逆水素電極を参照極として主に電位走査($60\ mV\cdot s^{-1}$)で測定した。

［結果と考察］ (i) N_2を通した場合，酸，アルカリのいづれにおいても水素発生，酸素発生の電位領域において電流～電位関係は直線的となり，抵抗支配を示している。抵抗成分は溶液および膜の抵抗からなる。 (ii) アルカリ中のCO酸化はfoil電極に比較して2桁以上の速度で進行する。吸着酸素の還元量から見積られるroughness factor(約60)を考慮して得られる電流～電位曲線をfoil電極と比較して図1に示す。同図より膜電極におけるCO酸化の開始電位はfoil電極よりかなり低く，また後者で見られる強吸着COの酸化ピークが現われていない。そこで一定電位でCOを吸着させてから溶存COをN_2で置換し電位走査すると図2がえられ，強吸着COの存在が認められるが，そのピークはfoil電極に比較して小さい。吸着時間を10分としたときの吸着量～電位の関係を図3に示す。膜電極でCO酸化が容易におこるのは阻害種である強吸着COの量が小さいためである。これらの結果をカチオン交換膜の結果と比較し，膜の特性を検討する。

1) 中島，喜多：電化第51回大会講演要旨集 p.49 (1984).
2) 竹中，鳥養：特開昭55-38934.

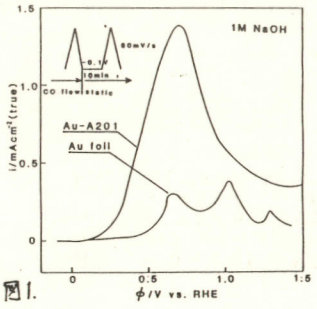


図1.

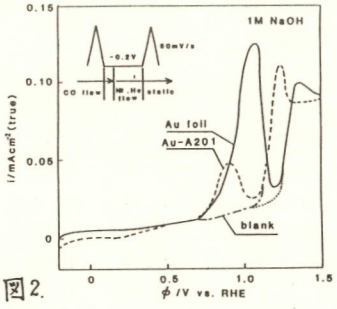


図2.

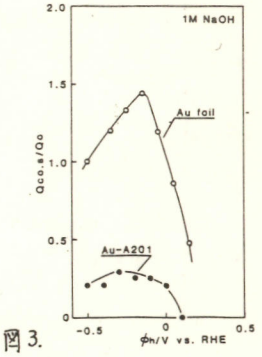


図3.

Hiroshi Nakajima Hideaki Kita

D121　SPE膜電極の挙動（7）*)

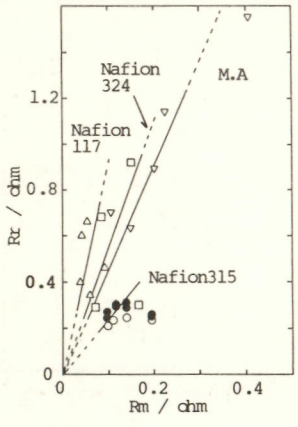
種々のPt-SPE膜電極のH_2，O_2電極反応

（室蘭工業大学）○石川英彦，成田和之，畠山計吉
（北海道大学理学部）　中島弘司，喜多英明

1. 固体高分子電解質（SPE）膜に触媒電極を保持させた，SPE膜電極は電解質溶液の無い電池を構成するのに適している。ガス電極上の過程を，[I]. 反応気体が気相を拡散して電極界面に達し，[II]. 電極反応により電子の授受をしながら，[III]. SPE膜内のイオンの移動を起すとの段階に分けると，ここで用いたセルは触媒電極が気体に直接接触している，および，比較的触媒活性の高いPt黒を電極とすることにより，[I]および[II]は比較的容易に起る可能性がある。主に[III]が抵抗となる条件下の電極挙動について，種々のSPE膜を用いた結果を報告する。

2. 強酸性あるいは強塩基性の陽あるいは陰イオン交換膜を5種類（表）使用した。白金担持法は竹中・鳥養の方法に従った。膜電極の白金面を反応気体に，他の面を種々の酸溶液に接触させ，H_2およびO_2の半電池反応を調べた。温度は室温，参照電位は可逆水素電極電位である。また，反応と類似条件下のSPE膜電導度を交流ブリッジ法により測定した。

3. 定電位分極法により定常電流を求めた。水素酸化において電流は，分極初期から直線的に増加する。一方，酸素還元反応において電流は，分極初期に指数関数的に，分極を大きくするに従って直線的に増加する。また，ある酸濃度において両反応ともに限界電流が観測された。以下に種々のSPE膜電極における結果をまとめる。　(1). SPEに共通な挙動；(a). いずれのSPE膜電極においても，電流－電位の直線領域のOhm抵抗値，Rrは，膜電導度の測定から求めたSPE膜抵抗，Rm，と平行関係にある（図）。(b). RrおよびRmはともに平衡化酸濃度1～4Mの間でH_2SO_4，$HClO_4$，および　HCl溶液ともに最小値を示す（表）。(C). 限界電流が観測されたのは，水素酸化では酸濃度の高い時（例，8M以上），一方，酸素還元では酸濃度の低い時（例，0.1M以下）であった。これらの挙動のうち，(a)，(b)はSPE膜内のイオン移動が，(c)は反応気体の全圧および流速を変えても，また，気体の温度を上昇させても電流値が変化しなかったことより，SPE膜と溶液の間のイオンの移動が困難となっていると結論した。　(2). SPEの挙動の比較；(i). 陰イオン交換膜（M.A）に比べて陽イオン交換膜を用いた電極，(ii). 陽イオン交換膜の中で当量の小さいもの（交換基密度の大きいもの，M.C），(iii). 補強用の網が付いていないものより付いているものが良い性能を示した。



SPE	Minimum Rr/ohm H_2	O_2
Nafion117	0.34	0.68
Nafion315	0.21	0.18
Nafion324	0.25	0.42
M.C	0.14	0.28
M.A	0.63	0.81

*) 過去の関連報告
電気化学会同秋季大会，F221（1983）
電化道支部第10回発表会，5（1984）
日化道支部冬季発表会，2B17（1984）
電気化学第51回大会，A312（1984）
日化道支部夏季発表会，C16（1984）

H.Ishikawa　K.Narita　K.Fujikawa　H.Nakajima　H.Kita

D 122　　SPE 膜電極の挙動 (8)

SPE 膜電極を用いる H_2-O_2 燃料電池の特性

(室蘭工業大学)　○成田 和之，石川 英彦，冨士川 計吉

(北海道大学理学部)　中島 弘司，喜多 英明

1. SPE 膜電極を用いた電解液なしの H_2-O_2 燃料電池は、液漏れ対策、常温作動、あるいは薄形セル等の点で興味あるが、一方、(a) SPE の含水率低下、(b) 反応物の膜透過による漏れ、あるいは、(c) 膜および電極の劣化等が電池特性に悪影響をする恐れもある。そこでテフロン骨格をもつ種々のカチオン交換樹脂膜を使って電池の特性を調べた。

2. SPE 膜の片面あるいは両面に白金黒を無電解メッキ（竹中、鳥養の方法）し、単極型あるいは二極型の膜電極を作製した。単極膜電極を２枚、背面に酸溶液と接触した状態のセル(A型)、および、二極膜電極を、全く溶液無しの状態で装着したセル(B型)を構成した。見掛の電極表面積は約 14 cm^2、膜厚は約 0.2 mm である。H_2、O_2 極間に定抵抗を結合し室温で電流電位を測った。いくつかの処理の効果についても調べた。

3. (1) A型セルの測定例；図-1 の 2 と 3 に Nafion 315 膜等を用いた例を示す。点線は溶液抵抗分を差し引いた値である。このセルの場合、(a) および (b) の影響は小さいであろう。　(2) B型セルの測定例；Nafion 315 を使った二極型膜電極により得た初期の電流電圧曲線を図-1 の 1 に示す。また、連続放電した結果を図-2 に示した。電流の時間変化は、A型の結果と類似する。初期には水分の補給を行っても電流電圧の回復は少なかった。開回路電圧は 0.96 V を示した。開回路状態で電圧は 40 日以上 0.8 V 以上を保った。この間に徐々に水が生成した。この事実は (b) の起こることを示している。連続放電後に出力がかなり低下した電極を 1 M $HClO_4$ 溶液に 2 日間、および約 80℃ に熱しながら約 10 分間水溶液と接触させた（図-3, A および B）。これにより、電流は約 60% 増加した。後者の場合電流の回復は放電中に飛躍的に何回か起った。これは SPE 内のイオンクラスターを結ぶ細孔の連絡が水分を含むことにより一挙に起こることを示す。

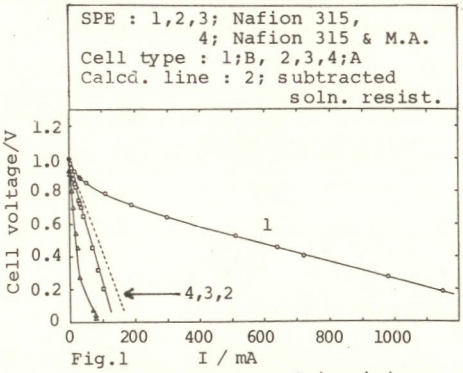


Fig.1

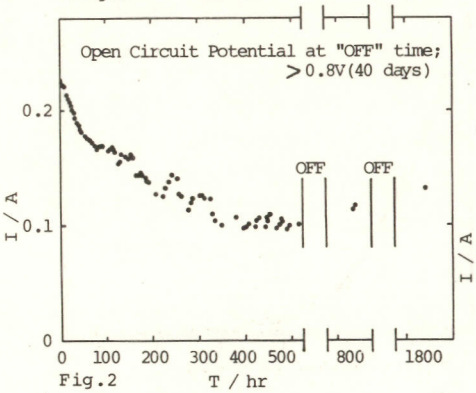


Fig.2

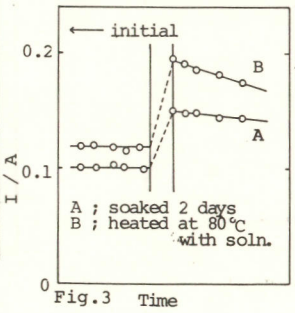


Fig.3

他の SPE 膜の結果は当日報告するが、アニオン交換膜電極上でもプロトン移動がかなり起り得ることは注目される。

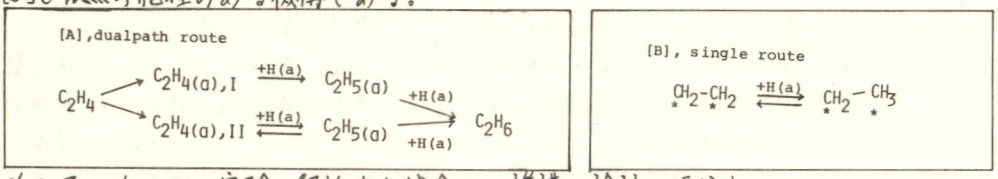
K.Narita　H.Ishikawa　K.Fujikawa　H.Nakajima　H.Kita

D 123

Pd 電極上のオレフィン還元機構

(室蘭工業大学，北海道大学理学部*)
°菊地弘一，畠山計吉，鳩津克明*，喜多英明*

1 白金上のモノオレフィン還元は吸着オレフィンの状態の差異に起因する2つの径路[A]をとる。[1] 一方，パラジウムの上で現在得られている諸事実から[A]の他に一径路還元[B]も依然可能性のある機構である。



そこでいくつかの実験と解析法を総合して機構の検討を行なう。

2 Pd線(純度99.99%，見掛表面積10cm²)，D_2SO_4(96~98 Datom%)，D_2O(99.75 Datom%)，C_3D_6(99 Datom%)等を使った。1.4Vまで分極することにより電極を反応毎に活性化した。オレフィン還元の初期状態においてPdには溶解水素がないことを確かめた。また還元条件下に併発する水素溶解電流を観測される電流から差引いた。

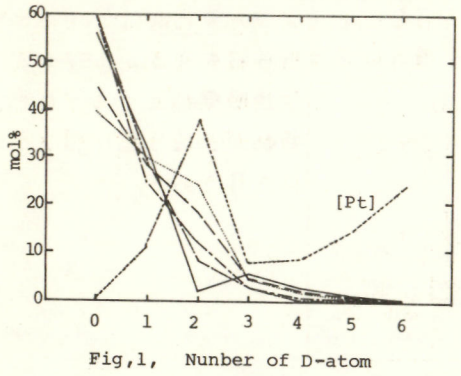
3 (1) 実測エタンのD原子分布；水素の供給方法を下の様に変えてエタンのD原子分布を測定した(図-1)。分布の形にほとんど差がない。点線はPt電極による結果である。

(a) Pdに溶解した水素(開回路還元) (b) 電解水素(予めPdから溶解水素を除いた)

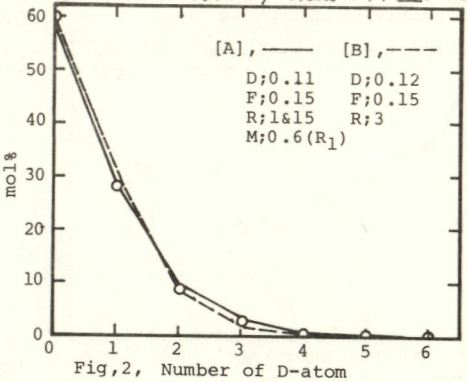
(c) D_2還元(溶解水素のないPd上で開回路還元) (2) 計算によるエタン分布の再現；定常条件下の反応をシミュレートし，計算によるエタン分布を求めた。[方法] 先ず吸着水素のD原率(D)および吸着エチル基のC-HあるいはC-Dの解離確率(F)等を変数とし，吸着エチレン$C_2H_{4-i}D_i(a)$，i=0~4の存在割合(χ_i)を求めた。[1] これより生成エタン$C_2H_{6-i}D_i$，i=0~6の割合(y_i)を次式で求めた。$y_i = \chi_i \cdot D^i \cdot (1-D)^{6-i}$ [結果] DおよびF等の値を与え実測の分布を再現しようとした結果を図-2に例示した。いずれの機構[A],[B]をとってもほとんど再現出来る。D値が溶液あるいはD_2のD原率に比べ著しく小さい。

更に方法を変えた検討結果を当日報告する。

[文献] 1) J.C.S. Faraday Trans. 1, 77, 3055 (1981)



Fig,1, Nunber of D-atom



Fig,2, Number of D-atom

H.Kikuchi K.Fujikawa K.Shimazu H.Kita

D 124　半導体電極上の水電解における金属メッキの影響 (5)☆)
n-GaAsの貴金属析出による促進と基板安定化の試み

(室蘭工業大学, 北海道大学理学部*)
°中橋正信, 冨士川計吉, 魚崎浩平*, 喜多英明*

1. n-GaAs上の水電解による水素発生は、電極表面に白金等の貴金属を極微量析出させることにより大幅に促進される。析出法の改善により活性は貴金属電極の活性に一致する。析出金属の種類を変えたとき、触媒活性の大きい金属ほど促進効果が大きかった。白金析出初期にTafel slopeはn-GaAsのそれに一致し、析出量を多くすると白金のそれと一致した。今回は更に析出金属の状態に関する知見を求め、また、活性の安定化に関する条件を実験的に検討する。

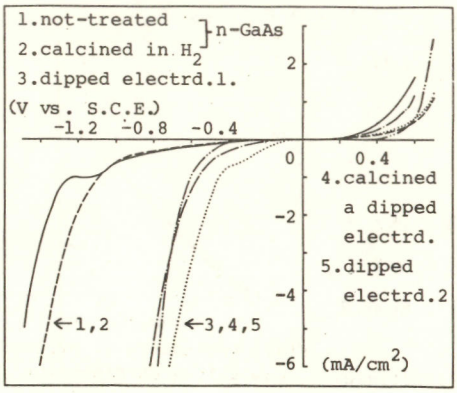
2. n-GaAsの片面に常法によりOhmic contactをとり他の面を反応面とした。反応前にetching処理をし、次に(1).塩化白金酸溶液(10^{-5}～10^{-2} M)への浸漬、あるいは、(2).同溶液中で電解メッキをした。別に基板の安定化条件を調べるため、処理の各段階等で水素雰囲気下に電極を加熱する等の試みをした。反応は電位走査法(0.01～0.3 $V \cdot S^{-1}$)によった。白金の状態をESCA, XMA, XRD等で検討した。

3. (1).析出した白金の状態; 白金量はXRDによっては全く検出されない程度の少量である。XMAでは視野内に白金は均一に分布している。ESCAによると浸漬法で析出した白金は0価に対する+2および+4価の状態をとる量の割合が非常に大きい。測定の前に電極を空気にさらしていることを考慮すると白金は「分散した微粒子」となって析出していると考えられる。

(2).水素雰囲気における電極の熱処理; 図に全く処理しない電極1.とこれを浸漬処理した電極3.の他に、種々の結果を比較のために示した。基板を熱処理した2.および5.が比較的良い結果であった。陽電位の酸化電流も小さく、時間的にも安定している。浸漬後に焼成した電極のは水素発生電流の電位変化が白金電極のそれに近づく。陽電位の酸化電流は他に比較して最も大きい。これらの事から基板をH_2中熱処理により安定化し、また、浸漬法で担持した白金は、熱処理でシンターリングし、かつ、基板の安定性を失う原因となる。

(3).促進機構の推測; (i).浸漬処理では吸着水素の量が増すことによる。Tafel slopeが無処理のそれと一致するのは、$H_{(a)} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$.による。白金は「分散した微粒子」状態にある。

(ii).電解メッキおよび浸漬→熱処理の場合、Tafel slopeが白金のそれに類似するのは、$2H_{(a)} \rightarrow H_2$.による。白金粒子は互いに結合し合って成長している。



☆) 過去の関連報告
電気化学会同秋季大会, C113 (1983)
電化同支部第10回発表会, 8 (1984)
日化同支部冬季発表会, 2B19 (1984)
電気化学第51回大会, B321 (1984)
日化同支部夏季発表会, C18 (1984)

M. Nakahashi K. Fujikawa K. Uosaki H. Kita

D125

グラファイト電極におけるガス発生特性

日本電信電話公社　茨城電気通信研究所

○荒川正泰，山木準一

1.目的　リチウム金属を負極に用いる電池では放電および充電時にガスが発生し、充放電サイクルを行なった場合、爆発の危険性のあることが指摘されている。　今回は正極の導電性を高めるために混入している炭素の基本特性を調べるため、グラファイトについてそのガス発生特性を調べたのでこれを報告する。

2.方法　グラファイト粉末を良く擂潰し結着剤としてポリテトラフルオロエチレンを加えて正極とした。　電解液は1M $LiClO_4$ のプロピレンカーボネート（PC）溶液を用いた。作製した電池を真空ラインに接続し真空引きして、発生ガスを精度良く検出できる様にした。　発生ガス量の測定は真空ライン中の油マノメーターで、ガス成分の同定は真空ラインに接続したマススペクトロメーターで行なった。

3.結果　Fig.1はそれぞれ1mA，3mA，6mA定電流放電を行なった時発生するガスの量を流した電気量に対してプロットした図である。　三者はよく一致し、Dey[1]やEichinger[2]の提案する2電子反応を仮定すると、45～50%のガス発生率が得られた。　Fig.1の結果からはガス発生反応が4電子反応で、ガス発生率は100%であると考えることもできる。しかし、グラファイト電極を0V（vs.Li）まで定電流放電したところ電極の膨潤が見られ、ガス発生中もグラファイトとリチウムの反応が同時進行していると予想されることから、2電子反応が妥当と思われる。　この時流した電気量とガス発生量の差からグラファイトとリチウムの化合物における炭素とリチウムの相対比を計算したところ $C_{24}Li$ まで反応することがわかった。　グラファイトへの挿入反応の場合最大でも C_6Li であることが知られているから、ガス発生を伴う上記反応は通常の挿入反応とは考えたくい。　そこで0Vまで放電した電極を充電しX線回折の測定を行なったところ、充電容量はほとんど無く、グラファイト特有の（002）ピークが消失していることが観測された。従って、グラファイトの層状構造の破壊を伴って生成したグラファイトとリチウムの化合物は電気化学的に非可逆な化合物であると思われる。　以上の結果から次の反応式が考えられる。

$$2xLi^+ + 2xe^- + x(C_nLi_m) \rightleftharpoons x(C_nLi_{m+2}) \quad (1)$$

$$x(C_nLi_{m+2}) \xrightarrow[PC]{kc} C_nLi_m + CH_3CH{=}CH_2 + CO_3^{2-} + 2Li^+ \quad (2)$$

$$Li^+ \downarrow + x(C_nLi_2) \quad (3)$$

即ちガス発生反応と、グラファイトの層状構造破壊を伴なうグラファイトとリチウムの反応が競争的に起こる反応である。

グラファイトの充電時の発生ガスを調べたところ二酸化炭素と同定された。

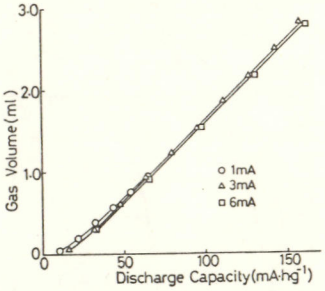


Fig.1 Dependence of evolved gas volume on discharge capacity.

1) A.N.Dey and B.P.Sullivan, J.Electrochem.Soc.,117,222(1970)
2) G.Eichinger, J.Electoanal.Chem.,74,183(1976)

Masayasu Arakawa and Junichi Yamaki

D126 空気極における中間体分解速度の電極電位に及ぼす影響

日本電信電話公社 茨城電気通信研究所
○平井敏郎，山木準一

1．目的　アルカリ電解液におけるカーボンで構成される空気極に関して中間体分解の触媒を添加することはカソード分極低下の一つの有効な方法である。触媒効果の評価のため空気極における中間体濃度を評価することが重要となる。そこで，開路電位（OCP）から中間体濃度を求める方法を試み，この方法の妥当性と副反応の影響について検討した。

2．実験　触媒として鉄およびコバルトフタロシアニン（FePc，CoPc），ビタミンB_{12}（VB_{12}），白金黒，活性炭（AC）を選びこれと炭素粉末（C），テフロン粉末とを2：5：3の割合で混合し，これに集電用Ni網を付けて試験電極を作成した。OCPは，1N KOH中対極にPt板，参照電極にSCEを用いて測定した。中間体の分解速度定数kは，1N KOH 50ml中に触媒0.05gを入れさらに3wt% H_2O_2溶液5mlを加え，発生するO_2の量から求めた。

3．結果　Fig.1に触媒無添加とCoPc添加の両空気極の分極曲線を示した。CoPc添加のアノード曲線は無添加に比べ大きく左方向に移動している。アノード曲線がHO_2^-の酸化反応であるならば，CoPcの存在によりHO_2^-濃度$C_{HO_2^-}$が減少したためと解釈できる。副反応は少なくともCoPc添加のアノード曲線より図の左側に位置するといえ，無添加のOCPに対する副反応の影響は小さいと予想できる。

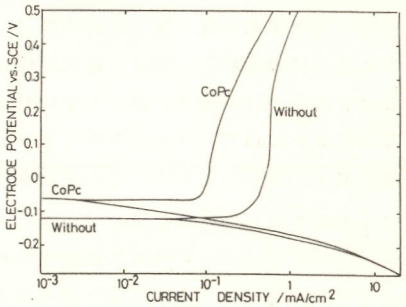


Fig.1. Polarization curves for air electrodes.

活量を濃度で近似すると，1N KOH中のOCPはNernst式より

$$E = -0.306 + (RT/2F)\ln(P_{O_2}/C_{HO_2^-}) \quad (1)$$

となる。$P_{O_2}=0.3$におけるOCPの値から求めた$C_{HO_2^-}$（C_{ex}）のk依存性をFig.2に示した。また，副反応を考慮し，HO_2^-分解が一次反応と仮定したときの$C_{HO_2^-}$の式の導出を試み，次式を求めた。

$$C_{HO_2^-}^5 = 5.35\times10^{-111} P_{O_2} k^{-4}\left\{1 - \frac{A_2}{A_1} P_{O_2}^{-1} C_{HO_2^-}^3 k^3\right\} \quad (2)$$

これより求めた$C_{HO_2^-}$を実線で，さらに副反応を無視したときの計算値（C_{ex}）を破線で示した。この図より，OCPの値はHO_2^-の分解効果と深く関係し，さらに副反応の影響を考慮してもOCPから中間体濃度$C_{HO_2^-}$を求めることがある程度妥当であることが示された。

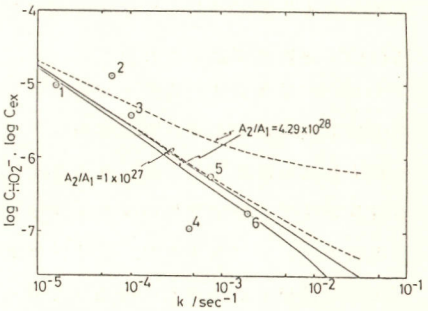


Fig.2. Relatioship between $C_{HO_2^-}$ or C_{ex} and k for electrodes, assuming first-order reaction of HO_2^- decomposition. Line indicates $C_{HO_2^-}$ and broken line indicates C_{ex}. 1:Without catalyst; 2: With AC; 3: With VB_{12}; 4: With FePc; 5: With CoPc;6: With Pt black.

Toshiro Hirai and Jun-ichi Yamaki

D127　鉄－コバルト系スピネル型酸化物の電極挙動

慶應義塾大学　理工学部

°高橋　覚，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　チタン基板上に熱分解法によって生成した $Fe_xCo_{3-x}O_4$ で示されるスピネル型の鉄－コバルト系酸化物層の電気化学的性質を明らかにする目的で，アノードおよびカソード分極下におけるこれらの酸化物の電極挙動を究明した。

2．方法　試料電極はチタン板を基板とし，鉄およびコバルトの硝酸塩の混合水溶液を基板上に塗布し，これを 350°Cにおいて熱分解することによって得た。溶液には緩衝溶液（pH 4～12）および 1N－KOHを用いた。測定は窒素あるいは酸素雰囲気下で，定電位分極挙動を調べ，またカソード定電位下での鉄とコバルトの溶解量を求め，これらの電極組成や電位依存性を調べた。

3．結果　得られた試料電極の X線回折の結果より，酸化物層はスピネル構造を有し，さらに鉄の含有率の増加とともに格子定数が直線的に増大することがわかった。また回折線の半価幅は xの増加とともに単調に増加する傾向を示した。

アノード電流密度－電位曲線の形状は溶液の pH や電極組成によらずほぼ同様で，電極の酸化，酸素の発生が順次進行する。酸素発生の Tafel領域における電流密度は図 1 に示したように電極組成x の増加，すなわち鉄の含有量が多くなるとともに単調に減少した。これに対して，電極自身の酸化の起こる電位域での電流密度も同様に組成x の増加とともに減少したが，図 2 に示したように x＝1 付近で急激に上昇し不連続性を示した。さらにこの電位域での定電位下の電流密度は時間の－1／2乗に比例して減衰し，拡散律速の特徴を示した。またその傾きや通電電気量も組成x に対して減少の傾向を示したが，x＝1付近で同様の不連続性が認められた。

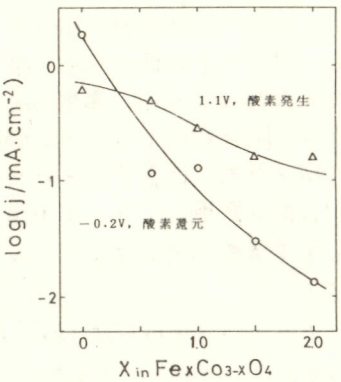


図 1　酸素発生および還元反応の電流密度と電極組成（pH 10）

カソード電流密度－電位曲線においては，電極の還元，水素発生反応が順次起こり，酸素雰囲気下では酸素還元反応が分極の最も初期の段階で起こる。酸素還元反応の起こる一定電位での電流密度は，酸素発生の場合と同様に組成x の増加とともに単調に減少した（図 1 参照）。また水素発生の Tafel領域での電流密度は組成x に対しほぼ独立であった。これに対して，水素発生前の電極自身の還元反応の電位域での電流密度は，組成x に対してアノード分極で見られたのと同様に x＝1 付近で不連続性を示した。

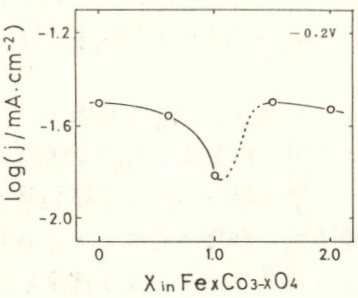


図 2　アノード酸化電流密度と電極組成 X（pH 10）

これらの結果から，これらの電極反応の速度に対する電極組成の影響を検討した。

S. Takahashi, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

D128　白金アノードの厚い酸化層生成と白金の損耗、活性化現象との関係

横浜国立大学 工学部　　高 橋　正 雄

目的　白金を酸素発生などのアノードとした場合に表面には、優れた耐食性を発揮する2～3原子層の酸化層とその上に成長する厚い水和酸化物層ができる。この厚い酸化層を還元して元の白金にすれば白金黒のような有効表面積の大い電極表面となり「活性化処理」となる。また電解によるアノード消耗を、1.溶液分析による溶出量、2.被覆電極では白金担持量の減少、3.白金の重量減などから求める場合にこの水和白金酸化物は熱濃塩酸に溶けることを利用して様々な考察を展開することができる。直流電解ではこの厚い酸化層の成長速度は小さいが、電位を上下する三角波、方形波走査では短時間で生成するので、この方法を応用し厚い酸化層生成の様子を硫酸濃度の影響などを中心に検討した。

方法　試験電極は重量変化を測定する場合は表面積1 cm^2 の0.5mmφ白金線をチタン線ホルダーに取付けて、他の場合は面積を0.5cm^2に規正した1mmφの白金線を用いた。例えば上限電位(E_u)を1.8v (RHE基準) 下限電位(E_1)を0.5vとして電位走査すれば厚い酸化層が生成し繰返しに応じて成長、蓄積する。100v/sの速い電位速度を用いれば4分20秒で1万回の走査ができる。この酸化層はカソード還元を受けるので1mv/sのおそい電位走査を行った還元電気量からその量を見積ることができる。

結果・考察　図1Aは王水処理した白金線のボルタングラムで見掛表面積当りの有効表面積はアノード吸着酸素のカソード還元電気量から見積られ、0.1 v/s, 1.5～0.05 v vs RHEの走査ではラフネスファクターR.F.＝5.9 $\times i_{p,o}$(mA/cm^2) となり1に近い。これを 1.8～0.5 v (vs RHE) 、100v/sで2.6分間走査すれば6千回の繰返えしとなる。図2はこれを 1mv/sのおそいカソード走査を行ったもので 0.37 v にピークのある還元を示し83 mC/cm^2の電気量に見合う酸化層の生成を知る。還元後の電極表面は図1BからR.F. が 12.4と粗面化したことを知る。E_uが 1.8 v ではE_1がこの 0.5v より低くても高くても厚い酸化層の成長はおそい(次報参照)、生成のはやいこの電位条件で硫酸濃度を変化させると表1で Q、R.F. ともに0.5Mが最大で濃度の上昇で厚い酸化層の成長はおそくなり6Mでは全く生成しない。1Mと6Mの硫酸中で 1.8～0.5vの走査を13分間(3万回) 行った場合の白金の変化は1Mでは酸化層として 1.3mg/cm^2h (10ng/cm^2回) 、溶失が 1mg/cm^2h (7ng/cm^2) であるのに、6Mではすべて溶出で 3.4mg/cm^2h (25ng/cm^2回) となる。直流電解でも3M以上ではほとんど厚い酸化層は生成しないことと符合する。

表1

硫酸濃度	還元電気量(Q) $_2$	粗度係数(RF)
0.1M	55 mC/cm^2	10.1
0.5	124	16.5
1.0	83	12.4

硫酸濃度	還元電気量	粗度係数
2	36	6.7
3	3.3	1.4

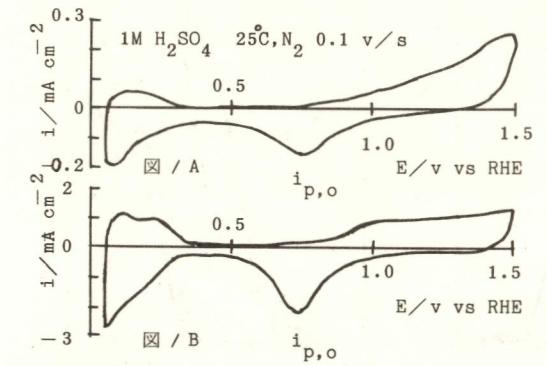


図1A　図1B

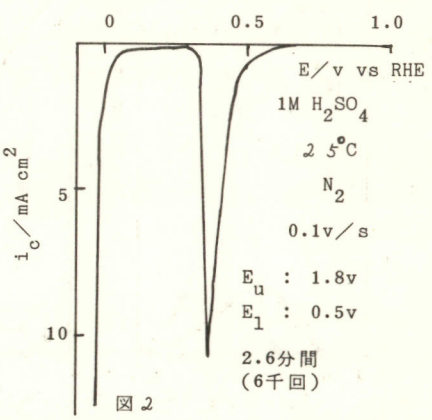


図2

M.Takahashi

D129　酸素発生アノードとしての白金の損耗に及ぼす有機物質の影響

横浜国立大学 工学部　○ 梶原 さをり、高橋 正雄

目的　酸素発生を行っている白金アノードは溶液中に有機物が混入すると常識では予見できない異常な損耗をすること、この場合に電解電位は著しく上昇し、電位を大きく上昇させる有機物ほど電極の加速消耗も大きいことを示した。[1)～4)] 本研究はこのような有機物による異常現象解明の手掛りとして白金アノードの保護と消耗を支配する「厚いアノード酸化層」の電解生成に及ぼす有機物の影響を検討した。

方法　有機溶媒として広く用いられるアセトニトリル(CH_3CN) は酸素発生白金アノードの消耗を最も加速するもので、40°C、1M硫酸、1A/cm^2の電解条件での白金の消耗は5μg/Ah に過ぎないのにこれに1M 濃度の CH_3CNが添加されると900μg/Ah と180倍にも加速されるところから、本実験もこの1M 硫酸＋1M CH_3CN 溶液で行った。白金電極の電位を上限電位(E_u)と下限電位(E_l)との間を三角波走査する常法によってアノード酸化層を生成させる。生成したアノード酸化層は1mv/s の電位速度での還元走査電気量 (Q)から定量できる。また、この場合の白金の重量減少がひよう量可能になるまで三角波走査のサイクルを繰返し1サイクル当りの重量減△W (ng/回)が求められる。厚いアノード酸化層は白金(水)酸化物の水和物で熱濃塩酸に溶解するので、塩酸溶解を行ってひよう量した重量減は酸化層と溶出の和である。三角波走査の電位速度は100v/s とし数千～数万回の走査が短時間にできる。

結果・考察　図1はE_uを1.8v vs RHE としE_lを0.7～0.3v にかえた走査を6×10^3 回行った場合に生成する酸化層の量をその還元電気量Q (mC/cm^2)で示している。硫酸だけでは酸化層生成の極大は0.5vのE_lにあり60mC/cm^2 にもなるのにCH_3CN を添加すると1/4 になってしまう。図2はこの走査を6×10^4 回行った場合の白金の重量減を走査1回当り△W (ng/回) で示した。硫酸中では酸化層の生成に見合う重量減を示しているのに、CH_3CNを添加した場合は酸化層の生成に関係なくE_lを下げるほど白金の消耗は大きく、白金とアセトニトリルとの相互作用による溶解を思わせる。図3はE_lを0.5vにし上限電位を2.1vまで上昇させた走査であり、この場合もCH_3CNの添加が酸化層の生成を抑制するとともに白金の消耗を増大させている。酸素発生電位に保ったままの直流電解においても電解時間の経過にともない、硫酸が特に濃くなければ、水和白金酸化物である厚い酸化層が次第に成長するのに、この条件下でアセトニトリルを添加した電解では厚い酸化層は認められない。アセトニトリル(有機物) による酸素発生白金アノードの異常消耗はここに明らかにした酸化層生成への影響につながる現象といえよう。

1) '83電気化学合同秋季大会講演要旨集 C212 p.135 (1983),2)第7回ソーダ工業技術討論会講演要旨集 p.31 (1983) 3) 電気化学協会第51回大会講演要旨集 E212 p.310 (1984) ,4) エネルギー材料(横浜国大 工 エネルギー材研 研究報告) No.5 p.17～21(1984)

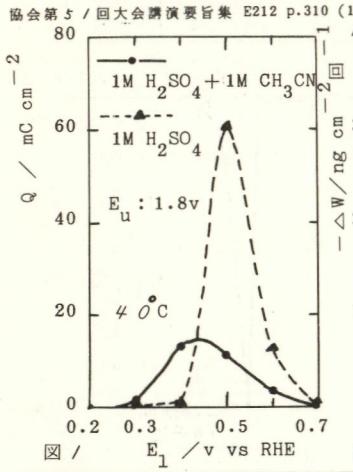


図1

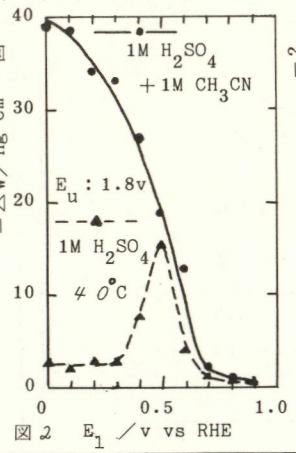


図2

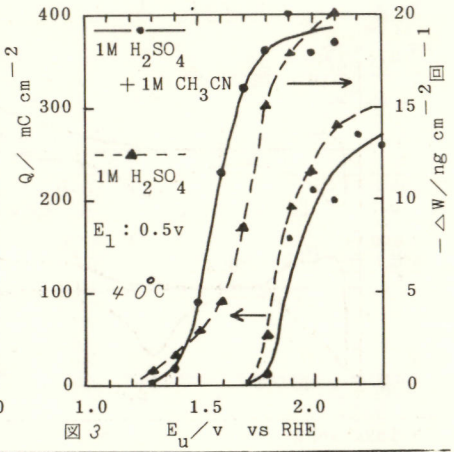


図3

S.Kajiwara,M.Takahashi

D130　　硝酸鉛浴における電析鉛樹枝晶の成長機構

埼玉大学工学部　　○野口文雄，高荷昌承，飯田武揚，三田村　孝

1．目的　体心正方格子のβ－スズ樹枝晶の成長機構は過電圧の増加に伴い凹入角機構から二次元核連続発生機構へ変化することを報告した[1]。面心立方格子の鉛樹枝晶についても同様な成長機構の過電圧依存性があるかを樹枝晶の構造より検討する。

2．方法　定電位電解法により0.2M $Pb(NO_3)_2$ + 1M HNO_3 浴から鉛メッキした白金円錐形電極（有効面積：0.28cm^2）上に過電圧（100～1400mV）、浴温度（5～25℃）を変えて鉛樹枝晶を電析させた。走査電顕および傾角顕微鏡を用いた表面観察と透過ラウエ法X線回折試験によって樹枝晶の構造を調べた。

3．結果　浴温度5℃の場合、過電圧200～1100mVの範囲で幹と枝とが同一平面内に発達したシダの葉状晶（Photo.1）が析出した。400mV以上では枝が一平面上にない八面体晶（Photo.2）が析出した。浴温度25℃の場合、八面体晶が析出し始める過電圧は600mVとなり、温度上昇は外方成長（Outward growth）を抑制し沿面成長（Lateral growth）を促進することがわかった。シダの葉状晶は（111）面を双晶界面とする回転双晶であり、幹や枝の側面に凹入角が見られることから、凹入角機構によって結晶成長するものと考えられる。八面体晶は平衡形の（111）面を斜面とする八面体を連ねた形態を示し、成長方向を＜100＞方向とする単結晶であった。過電圧1300mVで1分間電解したのち過電圧を100mVに低下させて6分間電解したところ、結晶学的に等価な＜100＞方向に三次元的に分枝した針状晶（Photo.3）から八面体晶へと形態が変化した。このことより、針状晶が外方成長によって成長したのち沿面成長によって（111）面から成る八面体晶が完成されることがわかった。Pangarovの理論[2]によれば面心立方格子金属の二次元核形成仕事を最小とする結晶面は過電圧の増大により（111）面から（100）面に変化する。針状晶の成長方向はこの（100）面に垂直な＜100＞方向であることより、八面体晶は（100）面の二次元核連続発生機構によって外方成長すると推測した。

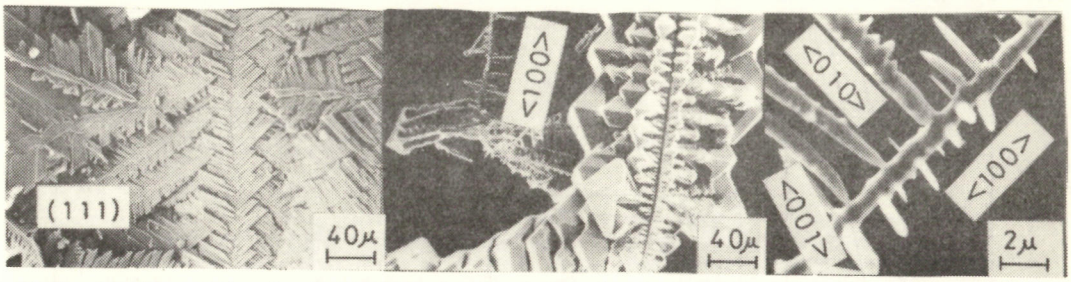


Photo.1　Fern-like dendrite　Photo.2　Octahedral dendrite　Photo.3　Acicular dendrite

文献　1）野口，飯田，三田村．電気化学　51　386（1983）
2）N.A.Pangarov,J.Electroanal.Chem.. 9 .70 (1965)

F．Noguchi，M．Takani，T．Iida，T．Mitamura

D131　アルカリ中での電池亜鉛の水素発生型溶解の抑止法としてのアマルガム化の効果

横浜国立大学 工学部　高橋 正雄

目的　pHの全域において、水素電位より卑な電位域に腐食域と不動態域をもつ亜鉛を強アルカリ溶液中で作動させ、高性能でしかも保存性のよい電池とした技術の展開には驚くほかない。そのためのひとつは水銀の利用による亜鉛の水素発生型腐食の抑止であるが、これに対し水銀使用量の切下げと進んで水銀を使用しない電池技術の確立が要望さている。本研究はアマルガム化の効果を改めて正しく認識することにあり、これが他の有効な方法開発にあたっての目標とその実用的評価のための出発点となる。

方法　亜鉛試料は1mmφの高純度(99.99%)の線で分極特性は1mv/sのおそい電位走査で求めた。電池電解液は予め亜鉛を溶存、飽和させているので、クーロメトリックに亜鉛を溶かしてその溶液とした。

結果・考察　図1は1M KOH中でのアマルガム化した亜鉛の分極特性で、この外部電流以外に極めて小さい水素発生とこれに見合う溶解の局部電流が流れている。Aは亜鉛の溶存なし、B、Cは1mMと3mMの場合で、B、Cには亜鉛析出のカソード電流が表われており腐食電位は貴に移行している。図2は腐食系を電気化学的に理解するための　E～log i プロットで両分極曲線ともにここで直線で近似されるとして　$E=-b_a \log i_{o,a}+b_a \log i_a$　、$-E=-b_c \log i_{o,c}+b_c \log i_c$とすれば、図1のAは$b_a$が30 mv/decであるが亜鉛の溶存で$b_a$は小さくなりCでは0に近くなる。分極曲線の$i_a$と$i_c$が等しくなる点として腐食速度$i_{corr}$と腐食電位$E_{corr}$がきまり、$\log i_{corr}=[b_a/(b_a+b_c)]\log i_{o,a}+[b_c/(b_a+b_c)]\log i_{o,c}$　、$E_{corr}=[b_a b_c/(b_a+b_c)]\log(i_{o,c}/i_{o,a})$となる。これから、アマルガム化で亜鉛の水素過電圧を増大($i_{o,c}$を減少)させた場合の腐食速度への反映が予見される　Aのようにb_aが0でなければ$[b_c/(b_c+b_a)]$は1より小さく、$i_{o,c}$の減少そのままの腐食速度の減小とはならない。B、Cと亜鉛が溶存してb_cが0に近づけば、そのままの効果となる。図3は1M KOH、25°Cでの実測結果を作図したもので、A、B、Cは図1のアノード分極部分のA～Cで亜鉛の溶液濃度を0、1、3mMとかえ、SはZnOの飽和溶液におけるものである。D、Eは水素発生反応の速度を示しEがアマルガム化亜鉛のそれである。DとA～Sとの各交点はアマルガム化しない亜鉛の腐食速度を示し、電流密度での1μA/cm²は水素の発生速度では10 μl/cm²dayとなる。Eとの各交点はアマルガム化亜鉛の腐食速度で図中の数値は上記単位での水素発生速度である。アマルガム化で亜鉛の水素発生反応の交換電流は1/560となるのに亜鉛を溶存しない場合のAでは1/160に切下げられるだけで、B、Cと亜鉛濃度が大きくなれば1/560に近づき、ZnO飽和のSでは1/560となる。以上、水銀の有効利用による亜鉛の水素発生反応抵抗の増大とZnOを飽和させておく巧な工夫で水素発生型腐食が470から0.14へと1/3357に抑止される。目標はここにある。

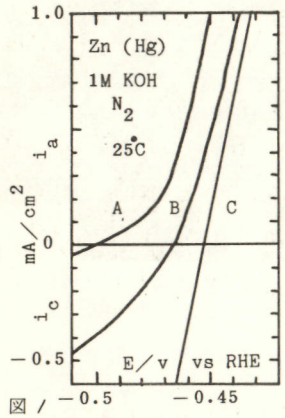


図1

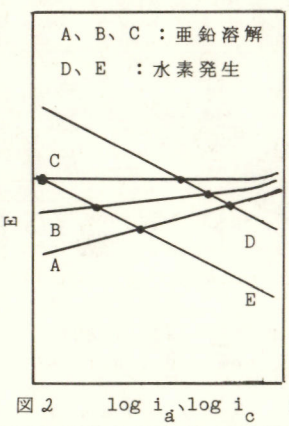


図2

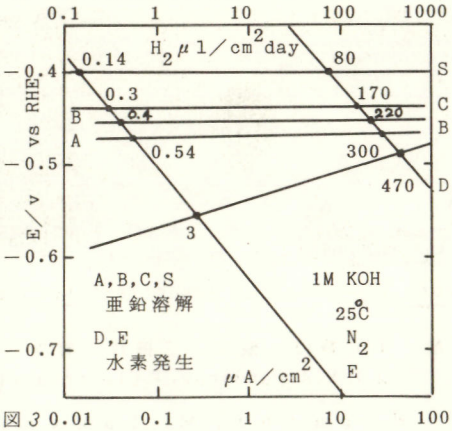


図3

M.Takahashi

エネルギー貯蔵・変換の化学

E101～E130
E201～E212

E 会 場

E 101　熱分解型金属被覆チタン電極の電解特性におよぼす塗布液組成の影響

横浜国立大学 工学部　○ 小原 光晴、星野 謙一、神谷 信行、太田 健一郎

1・目的　工業用電極として近年注目されているのはチタン基体上に白金族の塩を熱分解して被覆したものである。本研究室におけるこれまでの研究により、触媒となる貴金属の塩を種々の有機溶媒に溶かした場合熱分解温度が低下することが明らかになったが、ここでは溶媒として用いた n－BuOH と Pt イオンとの反応機構を中心に分解過程と電極性能の関係を調べることを目的とした。

2・方法　塗布液は塩化白金酸（H_2PtCl_6）をブタノール（n－BuOH）に溶かして用いた（Pt含量50 mg／ml n－BuOH）。溶液中のPtイオンについてはジチゾンを用いた比色分析を、ブタノール等の有機物に関してはガスクロマトグラフィーによる分析を行なった。熱分解電極の製造は、1．6mmφのチタン線を塗布液に浸漬し、乾燥・熱分解のサイクルを10回くり返した後一定時間アニールを行なった。電極は、水素の吸脱着量から求めたラフネスファクター（R.F.）、硫酸中での酸素発生反応を行なった際に槽電圧が9V以上になるまでの時間より求めた電極寿命を調べて評価した。

3・結果　n－BuOH を加えた塗布液の分解温度は約300°C で、加えない場合と比較すると約200°C 低下している。また、この塗布液を使い300°C で電極を製造した場合の R.F. は190を示したが、温度の上昇とともに R.F. は低下した。しかし、温度を上昇するとPt が基体上に強固に付くため電極の寿命という点から考察すると最適温度は400°C という結果が得られた。一方、塩化白金酸水溶液では、500°C 以下では分解が不十分でそれ以上の温度にするとシンタリングが進み良好な電極を得ることはできなかった。次に n－BuOH が白金イオンの熱分解にどのように作用するか調べた。電極を製造する際、基体上に塗布液を塗布した後100°C で乾燥する過程を経、熱分解を行なうが、この熱分解前の状態を知るため別途に塗布液を空気中で蒸発乾固させ、分析を行なった。

IR 分析では、アルデヒド基の存在が確認された。また、蒸発乾固物に濃塩酸または王水を加えた溶液の分析から Pt^{2+}、Pt^{4+} の存在が明らかとなったが、いずれの溶液中にも未溶解物が存在した。元素分析から、C. H. Cl が8.76%、1.53%、25.41%存在することが分った。また、塗布液を一定温度（100°C）で加熱した場合の経時変化をTable 1に示す。これから、Pt^{4+} の濃度は時間の経過とともに減少しているが、PrCHO の量は初期段階で生成した後ほとんど増加していない。一方、n－BuOH は Pt^{4+} と反応し中間体としてアルコキシドを形成した後、PrCHO を生じると考えられるが、存在する H^+ によってさらに高次の縮合物を形成するものと考えられる。ガスクロマトグラフィーを用いた分析でもPrCOOH は全く検出されず、上記の縮合物が分解に関与している可能性を示唆している。

以上の結果から、Pt イオンと比較的強い錯体を作る縮合物は、100°C 程度の温度では安定であるが300°C 付近で分解し、Pt^{2+} または Pt^{4+} の還元反応が起こる。この結果分解温度が水溶液中の場合と比較して低下し、低温度で R.F. の大きな Pt 表面を形成するものと考えられる。他の有機溶媒についても検討を加えたが、n－BuOH が良好な結果を示した。

Table 1　Reaction of $H_2PtCL_6.6H_2O$ and n-BuOH

t/h	0	1.5	3.0	9.0
$C_{Pt^{4+}}$(relative conc.)	1	0.676	0.550	0.30
C_{PrCHO}(mol%)	0	0.8	0.82	0.81
C^*_{PrCHO}(mol%)	0	0.6	0.87	1.35

*)calculated from $C_{Pt^{4+}}$

initial conc.　$H_2PtCL_6.6H_2O$　200.8mg

n-BuOH　1.49ml

M. Obara , K. Hoshino , N. Kamiya , K. Ota

E102　酸素発生アノードとしての白金族被覆チタン電極の損耗に及ぼす硫酸濃度の影響

横浜国立大学 工学部　○ 苅込 時夫、高橋 正雄

目的　硫酸などの酸性溶液中で酸素を発生させるアノード反応は亜鉛などの金属の電解採取や亡硝電解、有機電解還元などの対極反応として重要であり、古くからの鉛に代る白金、白金－イリジウム、酸化イリジウムなどをチタンに被覆した電極が使われ出し、それぞれの特徴を発揮している。この場合に硫酸濃度の上昇による著しい電極損傷が問題となるので、本研究はこれが各白金族被覆に不可避な特性であるか、チタン基体およびその接合部の問題であるかを明らかにし、電極改良への有効な指針を提供したい。

方法　試験電極はシュウ酸エッチングした 1.6mmφ のチタン線を基体とし、塩化白金酸のブタノール溶液(50mg 金属Pt／cm^3)をこれに塗布、100°C乾燥、500°C熱分解被覆を 10回行い約1mg／cm^2の白金を被覆担持させたもので、その定位置の白金担持量の電解にともなう変化をケイ光X線微小膜厚計で測定する。現象考察の基となる白金そのものの損耗は 0.3mmφ、1cm^2の白金線を同条件で電解し重量減を求めて明らかにした。

結果・考察　図１の A、B は白金被覆チタン電極を 1M と4M の硫酸中、 1A／cm^2で電解した場合の損耗を示している。1M硫酸では 150 Ah までは 2μg／Ahの速度で損耗するが以後、急速に損傷し白金を残存担持したまま300Ahで電解電圧は９vを越え電解不能となる。4M では電解初期より 6μg／Ahで損耗し200Ahで電解不能となる。白金より優れた耐久性をもつ酸化イリジウム電極でも硫酸濃度上昇による電極の損傷は起こり、Cは 1M硫酸で 0.03μg／Ah の小さい損耗で 1mg／cm^2を担持したこの電極は３.３万Ahの電解達成が期待され(実際には８千Ah) るのに 4M硫酸では 0.14μg／Ahの損耗となり 1000Ahで電解不能となった。硫酸濃度を 1M、2M、4M、電流密度を 1、0.5、0.25A／cm^2にそれぞれ変化させた９の電解条件について、おなじ条件で調製された電極２７を用意して、各条件３本ずつで同時に電解試験を行った結果を50～300Ah での損耗速度とし、おなじ条件３本の結果を平均して表１に示した。おなじ条件での白金線の損耗速度を （ ）内に示している。各電流密度での損耗はともに硫酸濃度の上昇で増大し、1M から2Mへの上昇が顕著である。電流密度の増大でAh当りの損耗量(電極消耗原単位) はわずかに増大する。これらを ( )内の白金線の損耗と対比すれば 1A／cm^2での 1～4M の両損耗を図示した図２から明らかなように硫酸濃度の上昇で被覆電極の白金の損耗は加速されても白金線のそれは加速されるのではなく却って緩和されていることを知る。従って白金被覆チタン電極が硫酸濃度の上昇で損耗が増大する原因は、白金自体の性質ではなく白金とチタン基体との接合部の損傷によるものと考えられる。図１ Aにみられるように 1M硫酸では電解 150時間後にこの損傷が支配的となるのに Bの 4Mでは電解直後から起こっている。このような電極損傷を回避するための方策は被覆材自身の改良より基体、接合部の強化改良にある。

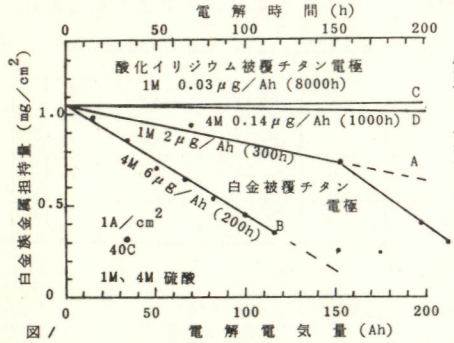


図１

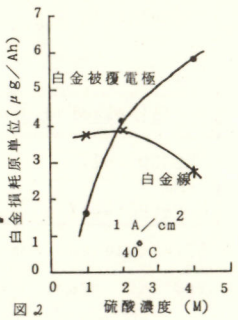


図２

表１　損耗原単位(μg／Ah) と硫酸濃度及び電流密度との関係 (40°C)

硫酸濃度 (M)	電流密度 (A／cm^2) 2	1	0.5	0.25
1	―― (4.1)	1.6 (3.8)	1.0 (4.8)	1.5 (4.5)
2	―― (3.8)	4.2 (3.9)	3.4 (5.2)	3.3 (5.0)
4	―― (2.3)	5.8 (2.8)	4.2 (3.9)	4.0 (3.6)

K.Karikomi、M.Takahashi

E 103　塩水電解用高性能アノードとしての白金族の特徴と応用

横浜国立大学 工学部　○ 苅込 時夫、高橋 正雄

目的　塩化ナトリウム水溶液での塩素イオンのアノード酸化反応はソーダ電解における塩素ガスの採取、海水電解や次亜塩素酸塩の電解製造(電解 Cl_2の不均化分解による NaClO の生成)、塩素酸塩の製造(Cl_2から生成したHClOとNaClOの不均化分解による $NaClO_3$の生成)の各プロセスの中心となるもので、平衡論的には強酸性域でさえ酸素発生が優先するため副反応の酸素発生は不可避である。従って目的の塩素イオンの酸化を選択的に進行させるには塩素電極反応に対する触媒能を高揚させながら酸素電極反応に対するそれを徹底的に抑圧した電極が不可欠で鋭意開発が進められている。本研究はこの目標に沿った電極触媒としての白金族の特徴を明らかにし、合目的な材料開発への有効な指針を提供したい。

方法　無隔膜で電解すれば発生塩素は溶液中に NaClOとなるのでヨウ素滴定、電解電気量とから塩素発生の電流効率が求められるので各電極の塩素発生効率が簡単に評価できる。セルに所定濃度の食塩水を 200cm^3 入れ、0.5cm^2の試験電極、10A／dm^2、50mA で 1時間電解すれば、理論生成量は 1.87m当量で理論濃度は 9.35m当量／dm^3 (332 ppm)のうすい有効塩素濃度に止まる。この低塩素濃度と0.2cm^2の小さい表面積の白金対極により生成塩素の還元による誤差を少くした。食塩濃度は膜法ソーダ電解分解率50％相当の 2.5M、1M から海水電解の 0.5M、溶液の有効塩素濃度が上昇するとそのpH緩衝能により酸素発生を促進するので、この条件での試験を塩素濃度は低くしたままで食塩濃度を下げて実現することとし0.25M、さらに0.1M とした。試験電極は金属のままアノードとなる 1.Pt,2.Irと3.Rh (0.5mmφ) 、チタン基体の表面を熱分解で白金族被覆した 4.Ti／Pt,5.Ti／IrO_2,6.Ti／Rh_2O_3,7.Ti／RuO_2,8.Ti／PdO (Pt) 、9.Ti／RuO_2(30)—TiO_2と10.Ti／IrO_2(30)—Ptで、500℃熱分解、4～8 の担持量は 1mg／cm^2。

結果・考察　表１にまとめられた結果から、2.5M の濃厚食塩、低有効塩素濃度ではすべての電極で塩素発生効率は 100％に近く優劣、特徴は判然としない。この場合でも塩素濃度が上昇してpH緩衝性が賦与されると差異がで実際にはそれが重要であるが食塩濃度を低下させても明らかにできる。1M で各電極の優劣が現われ出し 0.5M では 98～64％に開き(海水電解で塩素濃度を上げた場合の差はこれより大)、さらに食塩濃度を下げれば優劣は大きく開き 98～17％となる。8.PdO が最も優れた選択性を示し塩素過電圧も最も小さくエネルギー効率は最大である。7.と9.からRuO_2へのTiO_2固溶の顕著な効果も明らかとなる。

表１．各電極の塩素発生電流効率－食塩濃度との関係－

10A／dm^2 、25°C 、200cm^3当り0.05Ah (1.87 mF) 、理論濃度 9.35 m当量／dm^3

No	電極	電流効率 ％				
		0.1 M	0.25 M	0.5 M	1 M	2.5 M
1	Pt	41	65	80	88	95
2	Ir	46	71	81	90	96
3	Rh	21	58	76	87	97
4	Ti／Pt	27	53	72	86	97
5	Ti／IrO_2	17	37	64	85	97
6	Ti／Rh_2O_3	33	62	88	95	97
7	Ti／RuO_2	39	66	82	90	96
8	Ti／PdO (Pt)	98	98	98	98	98
9	Ti／RuO_2—TiO_2	79	90	93	94	97
10	Ti／IrO_2—Pt	30	58	74	89	97

T.Karikomi,M.Takahashi

E 104

アモルファスPt-Zr合金の電極触媒特性

(北大触研) °町田憲一，近江三知夫
(リケン) 戸田幸生 (東北大金研) 増本健

1. 目的 急冷法より作製したアモルファス合金は一般に，機械的強度ならびに耐食性にすぐれ，各種電極材への応用が試みられているが[1]，演者らも最近水素吸蔵性アモルファス合金の電極特性を明らかにし，興味ある結果を得ている。[2] 今回はアモルファスPt-Zr合金の水素，メタノール，ホルムアルデヒド，ギ酸に対する電極触媒特性を明らかにした。

2. 実験 用いた合金はリボン状(幅0.5mm，厚さ数十μm)のもので，これを適当な長さに裁断後，Ta線でリードを取り電極とした。また測定に先立ち合金表面を1MHFで数十秒間処理した。測定は0.5M H_2SO_4 および1MNaOH中，あるいは所定量の CH_3OH，HCHO，HCOONaを含む各溶液中，RHEおよびSCEを参照極として行なった。また合金の酸処理前後の表面状態は，SEM像ならびにXPSスペクトルを観察することにより検討した。

3. 結果 水素 表面を酸処理しない合金は，通常のPt電極に比べかなり低い電極活性しか示さないのに対し，処理後の試料では活性は著しく向上した。これは，SEM，XPSによる表面分析の結果から既報[3]と同様に，合金表面に存在する不活性被膜(ZrO_2)がフッ酸により取り除かれ，表面に多孔質Pt層が生成するためである。すなわち合金のroughnessは酸処理により容易に~1000倍程度まで増大し，高活性の主な原因はこの比表面積の増大による。またこの多孔質Pt層は，その水素波の形(Fig.1，0.5M H_2SO_4中)が多結晶Pt電極のそれに近いことから，Pt層の一部は結晶化しているものと推察される。

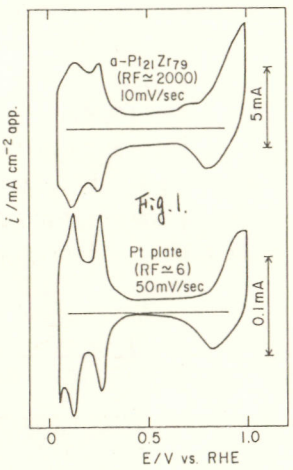


Fig.1.

メタノール 酸ならびにアルカリ溶液中でのメタノールは，0.6ならびに0.5V付近からそれぞれ陽極酸化されることが判った。特に注目すべき点として，通常の白金電極に見られる様な活性の低下はさほど顕著ではなかった(Fig.2)。 ホルムアルデヒド 硫酸中では0.55V付近，アルカリ溶液中では0.4V付近からホルムアルデヒドを酸化出来，特にアルカリ溶液中で高い電流密度が得られた。 ギ酸 0.3V(酸)ならびに0.4V(アルカリ)前後からギ酸の酸化電流が観察され，電極活性も非常に安定したものである(特に酸中)ことが判った。

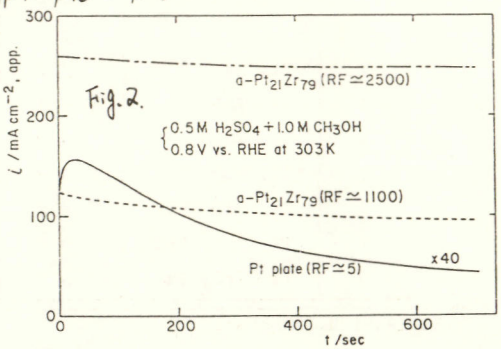


Fig.2.

以上今回作製したアモルファスPt-Zr合金電極は，通常のPt電極とは異なる興味深い特性を持つことが判った。

1) 増本編：アモルファス合金の基礎(オーム社)
2) Electrochim. Acta, 28, 1573 (1983)：Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3393 (1983).

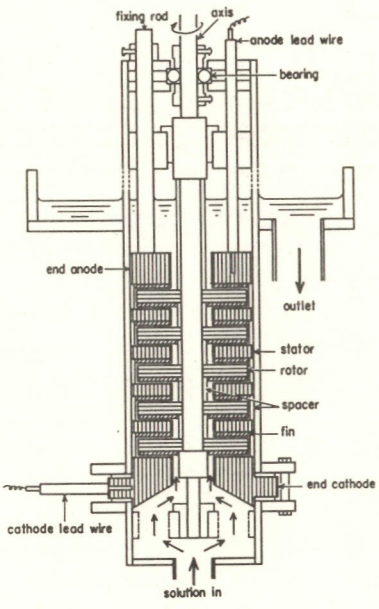
K. Machida, M. Enyo, Y. Toda, T. Masumoto

E 105　積層型回転二重電極電解槽による希薄溶液からの重金属の回収に関する一考察

北海道大学工学部　○佐々木 健、新野祐二、石川達雄

（目　的）資源の有効利用および廃水処理の観点から、希薄溶液から重金属を回収することが重要な課題となっている。特に電気化学的回収方法は、重金属イオンを、直接金属として回収可能なため注目されている。しかし、反応の場が二次元であるために、希薄溶液からの回収速度が極めて低いという問題がある。このために、電解槽の単位体積あたりの電極面積を非常に大きくしうる、いわゆる、三次元電極電解槽、あるいは溶液を激しく撹拌することによって物質移動を促進する乱流促進型電解槽など、種々の新しい型の電解槽が考案され、実用化への検討がなされてきている。著者らは、電極を二重電極機能にすれば、従来の方式による電解槽よりも単位体積あたりの電極面積を大きくできること、更に、積層させて回転しうることに着目し、乱流促進型の全く新しい電解槽を考案し既に報告してきている。本報告では、この電解槽の特徴と性能を、他の種々の電解槽のそれと比較して示す。

（方　法）電解槽は図示したように、静止電極4個、回転電極5個および端子電極2個を極間3㎜に積層させた構造をもつ。中間の電極は二重電極として機能する。各電極の下の面に高さ2㎜のアクリル製のヒレがとりつけてあり、一段おきに回転することによって溶液を激しく撹拌し、物質移動を促進する。溶液は下部から導入され、静止電極の中心孔および回転電極の外周部を通り、極間を縫って上部へ流れる。本電解槽では、電解時間の短縮および析出金属の回収の簡便さから、金属イオンの拡散限界電流で電解し、粉体状で析出させ回収する方法が有利である。その時、ヒレは粉体状析出物の排出に有効である。また、比較的高流速で溶液を循環する回分方式の電解に適する。



（結　果）希薄硫酸銅溶液から銅を回収する場合、あらかじめ電極面に粉体銅を析出させておくと、電極面積の増大あるいは乱流発生効果の向上で電解速度はより高まる。直径6㎝の電解槽で、電極回転速度が700 rpm、400 mA 電解の場合、66分で30ℓの100 ppm硫酸銅溶液を10 ppmにできた。その時、電流効率は53％、消費電力は4.8 Kwh/kg、スペースタイムイールド（単位時間、単位容積あたりに析出する銅の量）は1.7 g/sm³となった。本電解槽は、三次元電極電解槽に比較して、単位体積あたりの電極面積では劣るけれども、粉体状析出が可能であるため、電極の単位面積あたり極めて高い電解速度が達成でき、スペースタイムイールドを高くしうる。更に、電解操作が容易であるという特徴をもっている。

T. Sasaki , Y. Shinno , T. Ishikawa

E 106　　電極材料としての黒鉛及び炭素繊維の耐臭素腐食性

化学技術研究所
金子茂十士，°近藤和吉，水田進，藤井欽二郎

1）黒鉛は臭素と反応して層間化合物（フッ素系の場合と異なり導電性を保持）をつくり，その際，膨脹破壊を起すため一般に黒鉛材料は臭素雰囲気下での使用に耐えないとされているが，我々の行なった臭化水素の気相電解[1]（温度118～165℃）では0.2atm以上の臭素ガスにさらされた集電体（黒鉛板），並びに電極（黒鉛布）にトラブルは発生しなかった。そこで，臭素に対する耐食データの乏しい炭素繊維材料並びに前述の実験例から温度条件によっては十分耐えられることが考えられる黒鉛材料につき臭素ガスに耐する耐食性を詳しく検討した。

2）黒鉛試料にはできるだけ灰分の少ない市販の合成黒鉛材（灰分0.1％以下）からカサ比重の異なるもの4種を選んで使用した。一方，繊維材の試料には，市販の布又はひもの中から熱処理温度の異なるものを選んだ。すなわち，2000℃以上で黒鉛化処理を施したもの3種類，1500℃以下の炭化工程のみのもの2種類である。実験方法としては，臭素ガス（温度；200, 130, 100, 80, 65℃，分圧；約1atm）にさらした試験片を所定の時間で取り出し，前者の場合，寸法，重量，強度（圧縮と曲げ）の経時変化を，後者については重量の経時変化と長期試験片の引張り強度を調べた。又，黒鉛材については，試作の膨脹計と熱天秤を用い，臭素ガス雰囲気下での寸法と重量変化を調べた。

3）黒鉛試料の場合，100℃以上の温度ではいずれの試料も寸法，重量，強度にほとんど変化は見られず長期試験に耐えた（表1参照）。しかしながら，80℃以下では寸法，重量とも増加傾向を示し，又強度も大きく低下した（表1参照）。65℃では膨脹によるヒビ割れを起し大部分の試験片が崩壊した。この試験片のX線回折パターンの変化（004ピークのブロード化と低角度側へのズレ）から，この侵食が黒鉛結晶の特徴をなす層構造の層間への臭素の侵入によるものであることが確認された。一方，繊維の場合，黒鉛化処理された3種類の試料は65℃，100日間の試験でもほとんど重量増を示さず，又引張り強度も1種類を除きもとの値を保った。又，1500℃以下の炭化温度で製造された2種類も，重量増を示したものの強度低下は見られなかった。このように，黒鉛材に比べて繊維材の臭素ガスに耐する良好な耐食性は繊維の特異な構造（黒鉛繊維の場合，年輪構造が報告されている）に起因すると考えられる。

表1，黒鉛試料の耐食試験結果

試料 NO.	カサ比重	温度(℃) / 試験日数		200	130	100	80	65
1	1.55	重量増※1		0.1	0.18	0.63	20.1	20.6
		伸び※2		0	0	0	1.6	2.3
		強度比※3		104	96	104	49	0
2	1.66	同上		0.03	0.04	0.35	19.2	18.3
				0	0	0	1.0	2.1
				102	99	105	31	12
3	1.82	同上		0.02	0.05	0.45	18.4	18.2
				0	0	0	1.6	2.2
				107	102	109	25	0
4	1.98	同上		0.02	0.02	0.69	21.2	19.2
				0	0	0	6.9	10.1
				105	97	101	5	0

※1 $\frac{(w-w_0)}{w_0}\times100$，※2 $\frac{(\ell-\ell_0)}{\ell_0}\times100$，※3 比較試料を100とした時の曲げ"強度比"

文献 1) Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 2504～08 (1983).
M. Kaneko, W. Kondo, S. Mizuta, K. Fujii

E 107　鉄ー塩素系ハイブリッドプロセスによる硫化水素からの水素製造

化学技術研究所
近藤和吉，°水田進，藤井欽二郎

1．序　現在，我国では重油の水添脱硫によって大量の硫化水素が発生しているが，ほとんどが硫黄と水の形に処理されている。この硫化水素の処理設備能力は，1980年統計で重油8360万kl，硫黄換算量にして150万トン前後と推定される。さて(i)1970年代前半に作られたこれら処理設備が1980年代後半から更新の時期を迎える事，又(ii)今後ガス化，液化などによる石炭の利用が広がるにつれ発生する硫化水素量も増大する事が予想される事，更には(iii)地熱発電の開発により炭酸ガスを多量に含んだ硫化水素の発生が想定される事などから，現在，硫化水素の処理技術について新しい見直しの必要があると考えられる。そこで著者らは，これまでの処理技術について熱力学的視点から考察を加えると共に，湿式吸収と電解との組み合わせによる新しい方法について研究を行なった。

2．プロセスの提案　本プロセスは，鉄イオンの酸化還元を利用した湿式吸収反応，及び水素イオン交換膜を隔膜として用いた，リン酸型燃料電池タイプのセルによる電解反応とから成り次式の如く書かれる。

$$H_2S_{(g)} + 2FeCl_{3(aq)} \longrightarrow 2FeCl_{2(aq)} + S_{(c)} + 2HCl_{(aq)} \quad \cdots (1)$$
$$\Delta G^\circ_{(298K)} = -27.6 \text{ kcal/mol}$$

$$2FeCl_{2(aq)} + 2HCl_{(aq)} \longrightarrow 2FeCl_{3(aq)} + H_{2(g)} \quad \cdots (2)$$
$$\Delta G^\circ_{(298K)} = 35.6 \text{ kcal/mol}$$
$$E^\circ = -0.77 \text{ V}$$

$$H_2S_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + S_{(c)} \quad \cdots (3)$$

実験の結果，反応(1)，(2)に共通する最適条件として次の様な値を得た。温度＝70~75℃，$C_{(FeCl_2)} + C_{(FeCl_3)} = 1.0 \sim 1.2$ mol/kgH_2O，$C_{(FeCl_2)}/C_{(FeCl_3)} = 0.5 \sim 2.0$，$C_{(HCl)} = 5.0$ mol/kgH_2O，ただし，原料H_2Sの濃度は，脱硫プロセスの出口を想定して30 vol%，供給速度200 cm³/min，又，電解液の供給速度は，20 cm³/min である。

3．本プロセスの特徴

(i) 電解反応の標準理論電解電圧は0.77Vであるが，強塩酸下で行なう事により，100 mA/cm²の電流密度で0.70Vという値が得られる。電力価格を15円/kwhとすると1Nm³H_2の製造に要する電力費は25円となり，ナフサから作る水素の価格約30円/Nm³を下まわる。

(ii) 湿式吸収反応のガス吸収率は強塩酸下にもかかわらず，99%以上が達成できる。この為，現行法であるクラウス法（除去率97~98%）で必要とされたテールガス処理設備を省略することができる。

(iii) クラウス法で得られていたH_2Sの部分燃焼熱を得ることはできない。

(iv) 電解槽のコストは電極面積1m²当り10万円程度になれば，設備投資の面でも，クラウス法に競合できると推算している。

Wakichi Kondo, Susumu Mizuta, Kinjiro Fujii

E 108

Mg-S-I系熱化学法水素製造サイクルの熱効率

化学技術研究所

°熊谷俊弥，進藤勇治，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]

$$I_2(c) + SO_2(aq) + 2H_2O(\ell) \xrightarrow{70°C} H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \quad (1-1)$$

$$2MgO(c) + H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \xrightarrow{70°C} MgSO_4(aq) + MgI_2(aq) \quad (1-2)$$

$$MgI_2(aq) \xrightarrow{400°C} MgO(c) + 2HI(g) + nH_2O(g) \quad (2)$$

$$MgSO_4(c) \xrightarrow{995°C} MgO(c) + SO_3(g) \quad (3-1), \quad SO_3(g) \xrightarrow{995°C} SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (3-2)$$

$$2HI(g) \xrightarrow{995°C} H_2(g) + I_2(g) \quad (4)$$

本講演では従来の基礎研究及び実証運転の結果[1]をもとにして熱効率の推算を行なうことを目的とする。

表1 Mg-S-Iサイクルの熱効率

case	H_2O/MgI_2 *1	ガス分離法 *2	Q_+/kJ	Q_-/kJ	η/% *3
A	50	急冷法	9956	9670	8-16
B	10	急冷法	4398	4112	17-32
C	10	MgO法	3320	3034	21-39

*1：反応(1)後，*2：反応(4)後，*3：r=65-85%

2 熱化学サイクルの熱効率ηは次式で与えられる。

$$\eta = -\Delta H°_{298} / (Q_+ - r \cdot Q_-)$$

但し，$\Delta H°_{298}$：$H_2O(\ell)$の標準生成エンタルピー，Q_+,Q_-：1mol H_2生成あたりのプロセスへの全熱入力，全熱出力，r:熱回収率，である。予備的検討から熱収支に対する支配因子は①反応(1)に使用する循環水量,及び②反応(4)の生成ガスの分離法の両者であることが明らかとなったため，表1に示す3つの場合についてフローシートを作成し熱効率の比較検討を行なった。ここでcase Aは固体の輸送を含まないプロセス，case B,Cは固体を動かすプロセスを想定している。またcase CにおけるMgO吸収法とはMgOによるHIの選択的吸収を利用したHIの分離法である。[2]フローシートの一例を図1に示す。

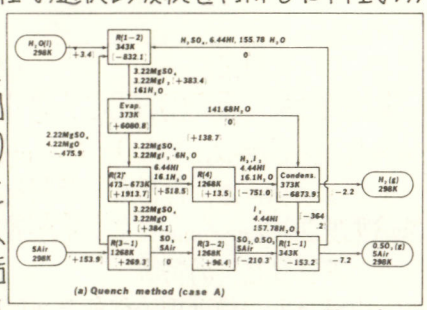


Fig. 1 Material and heat flowsheet

3 各フローシートを用いてQ_+,Q_-を算出し，rを仮定してηを推算した。これらの値を表1に示す。固体を動かさない場合には副反応を避けるため反応(1-1)に多くの水を要し熱効率が低下する。次にcase B,Cについて熱の入出力の温度分布を調べ，図2を得た。以上の結果から本サイクルにおいては(i)溶液の濃縮や結晶水の脱水に低温域で多量の熱を必要とすること，及び(ii)HI分解率が低い(~31%)ため過剰物質の溶液反応への循環量が増大し(i)の傾向をより顕著にすること，がサイクルの熱効率を下げる主な原因であると考察された。従ってMgO吸収法のような方法を用いて反応(4)の生成ガス分離を効率的に行ない溶液反応への循環物質量を減少させることにより，サイクルの熱収支は著しく改善されることがわかる。

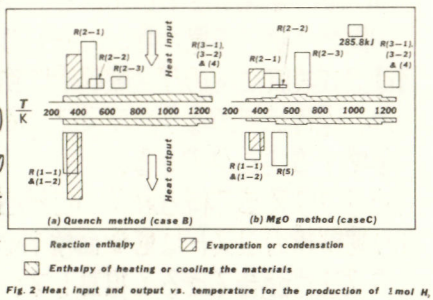


Fig. 2 Heat input and output vs. temperature for the production of 1mol H_2

文献 1)前報：'83電気化学会同秋季大会F101,参照，2)電気化学47, 105('79).

T. KUMAGAI, Y. SHINDO, S. MIZUTA

E109 水素製造ハイブリッドサイクルにおけるSO_2の電解の高効率化

（東京大学工学部） ○川田達也 岸尾光二 山内 繁 笛木和雄

1. 目的　熱化学水素製造法のうち、われわれは硫酸系ハイブリッドサイクル

$$H_2SO_4(g) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(g) + 1/2\ O_2(g) \quad (850°C) \quad (1)$$

$$SO_2(g) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq) + H_2(g) \quad (Electrolysis) \quad (2)$$

をとりあげ、(2)の電解過程を検討してきた。従来この反応は硫酸中にSO_2を飽和溶解させて電解する方式がとられていたが、今回は燃料電池用のガス拡散電極を用い、SO_2を直接電極に供給する方法を試みた。

2. 方法　用いた電極は硫酸型燃料電池用として、カーボンブラックとPTFEを焼結して作られたもので、内部にガス供給層、及びPt(0.56mg/cm²)を担持した反応層とを持つ。電解液は硫酸（2-10M）とし、これを電極前面で流動させ、SO_2ガスを電極背面から供給した。カソード室とアノード室は陽イオン交換膜で仕切られている。電解はSO_2供給開始後開放電位が一定になった後、定電位電解を行い定常電流値を測定した。

3. 結果　サイクルの熱効率を考えた場合、(2)ではできるだけ高濃度の硫酸中で電解を行なう必要があるが、従来法によるとFig.1のように硫酸濃度増大に伴って分極が著しく増加する。これはSO_2の溶解度が減少し、濃度分極の効果が顕著になるためと考えられる。今回のガス拡散電極を用いる方法ではこの点が大幅に改善され、硫酸2-7Mまで同程度の分極で高い電流密度を得ることができた（Fig.2）。また、従来法ではアノード室に飽和させたSO_2がイオン交換膜を透過してカソード室に達しカソードを被毒するという問題があったが、本法ではアノード溶液バルク内へ溶解していくSO_2は飽和量に比べてごく少量であるため、この点の改善も期待される。さらに電解槽の温度を上昇させた場合、従来法では反応速度増大と溶解度減少が相殺し効果がみられなかったのに対し、本法では分極の減少が確かめられた。また、SO_2アノード酸化の均一系触媒として$I_2 \rightleftarrows I^-$系が知られているがこれは本法においても有効であった。

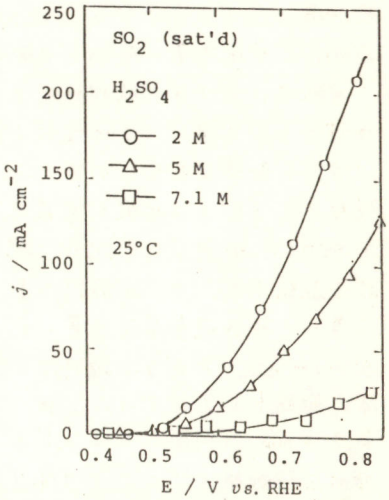


Fig.1 Anodic polarization for SO_2 oxidation on Pt/C electrode

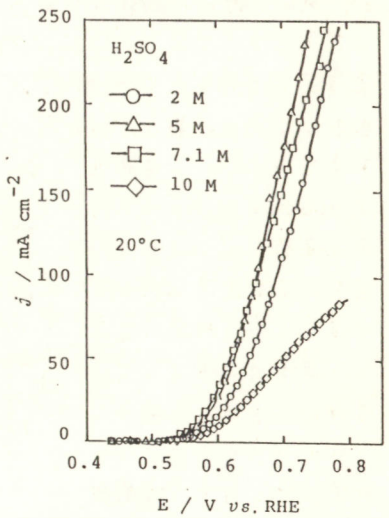


Fig.2 Anodic polarization for SO_2 oxidation on gas diffusion electrode

T. Kawada, K. Kishio, S. Yamauchi and K. Fueki

E 110

酸素発生反応としての硫酸の熱分解

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］熱エネルギーの化学エネルギーへの変換の形態の1つとして，水の熱化学分解による水素製造があるが，提案されている数つかの方法のうち硫黄を循環物質として用いるサイクルでは，酸素発生反応として硫酸あるいは金属硫酸塩の熱分解が使われる。硫酸の熱分解は次のようになる： $H_2SO_4 \rightarrow H_2O + SO_3$，$SO_3 \rightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2$。硫酸塩の分解では生成物に三酸化硫黄の解離の自触媒作用が認められるが，硫酸の場合には触媒を必要とする。この触媒に関する系統的な研究はなされていないので，本研究では遷移金属酸化物を触媒の対象として選び，その活性を調べた。

［方法］触媒反応管に内径 15 mm，長さ 400 mm の透明石英管を用い，その中央部分に触媒層を，下部には硫酸気化器を付属する。ヘリウムをキャリアガスとし，60 wt% の硫酸を 500°C に加熱した気化器に送る。硫酸蒸気は触媒層を通過したのち冷却され，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，残る気体は酸素計に導いて生成酸素量を定量した。硫酸の供給量は 1.35 ~ 7.76 $cm^3 h^{-1}$，ヘリウムは 100 ~ 575 $cm^3 min^{-1}$ である。触媒層の高さを 10 mm としたので，空間速度は 4300 ~ 25000 になる。触媒としてはクロム，鉄，ニッケルの硫酸塩を熱分解して得た酸化物を直径 3 mm，長さ 3 mm の円筒形ペレットとし，1000°C で 2 時間焼成して製した。参照触媒として市販の白金触媒とアルミナ担体についても調べた。

［結果］触媒として用いたアルミニウム，クロム，鉄，ニッケルはいずれも硫酸塩を作るが，熱力学的には酸化状態の高い金属の硫酸塩が分解しやすい。同一温度における平衡圧の大きさは　アルミニウム > クロム ≒ 鉄 > ニッケル　の順に小さくなる。白金触媒は空間速度が 10000 h^{-1} 以下ではいずれの温度においても SO_3 はほぼ平衡組成まで分解する。酸化物ではクロムが最も活性が高い。酸化クロム触媒の温度と分解率の関係を図1に示す。空間速度 4300 h^{-1} では活性は 700°C 以上において白金の場合と同じになる。図2は空間速度 4300 h^{-1} の場合の各種触媒の温度と分解率の関係を示す。活性は　クロム > 鉄 > ニッケル > アルミニウム　の順に低くなり，硫酸塩の平衡圧の大きさの順とほぼ一致する。

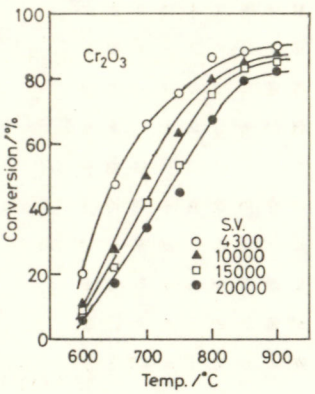


図1　酸化クロムの触媒活性

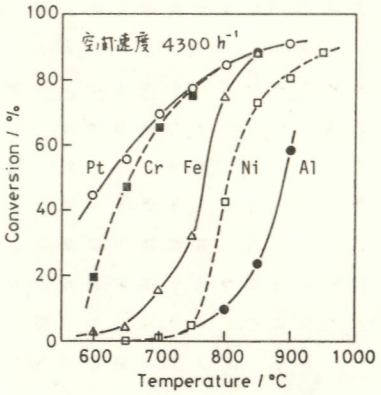


図2　白金と各種酸化物の触媒活性

H. Tagawa, T. Endo

E 111

金属錯体を含む熱電池の熱起電力

東北工業技術試験所　池庄司民夫

電極（T_1）／電解質溶液／電極（T_2）という形式の電気化学的な熱電池（Thermo-galvanic cell）はその熱起電力が高い（$\approx 1\,mV/K$）ということから、熱電発電の素子としての期待が持たれる。[1] その熱電変換は、電極反応（$M^{z+} + ze^- \rightleftarrows M$）のエントロピー変化及び熱輸送によるものであるから、電極反応に関与するイオンを錯体化してそのエントロピーを変化させることにより熱起電力を向上させられる。[2] 本報告はこの場合に熱起電力が特異的に極小及び極大を持つことに関する報告である。

その初期熱起電力 $\varepsilon_{initial}$ は電極反応（$ML_m^{z+} + ze^- \rightleftarrows M + mL$（Lは錯化剤））のエントロピー変化を ΔS として次の様になるはずである。Hg^{2+} - EDTAの系について、H^+ - EDTA及び Hg^{2+} - OH^- の各平衡を考慮して Hg電極の電位Eと熱起電力 ε とを式(2)より計算した結果は図1のようになった。（E_0 と $\sum \tau_i^* Q_i / T$ は無視）ここで注目すべきことは、錯化剤濃度が金属イオン濃度と等価になる前後で、熱起電力が特異的に極小及び極大を持つことである。これはこのところでEが急激に変化することによるものと考えられる。

$$\varepsilon_{initial} = \frac{\Delta S}{zF} + \sum \tau_i^* Q_i / T, \quad \frac{\Delta S}{zF} = \frac{\Delta S_0}{zF} - \frac{R}{zF}\left(m \ln[L] - \ln[ML_m^{z+}]\right) \cdots\cdots (1)$$

$$= \frac{1}{zF}\frac{\partial}{\partial T}(-\Delta G) = \frac{\partial}{\partial T}E = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{zF}\ln[M^{z+}]\right) + \frac{\partial E_0}{\partial T} \cdots\cdots (2)$$

実験方法……$Hg_{(15°C)}$ / $Hg^{2+}_{(0.2\,mM)}$, EDTA, $NaNO_3$ (1M), CH_3COOH (0.1M), CH_3COONa (0.1M) / $Hg_{(25°C)}$ の $\varepsilon_{initial}$ を測定した。無関係塩 $NaNO_3$ の濃度を大きくして、錯化剤を加えても熱輸送の項 $\sum \tau_i^* Q_i / T$ が変化しないようにした。pH 4.6 (±0.01) で一定であった。Ar bubling をして脱気と同時に水銀上の液を撹拌した。

結果・考察……図2に測定結果を示した。破線は錯体化反応を図中に示したように単純化して平衡定数、ΔH, ΔS を測定結果と合うように仮定して解析的に解いた結果である。この計算結果は図1の曲線と絶対値は異なるが、極小及び極大付近の曲線の形状は同じであり、実測値と高濃度側を除いて良く一致する。高濃度側では活量係数の変化あるいは輸送熱の変化があると考えられる。

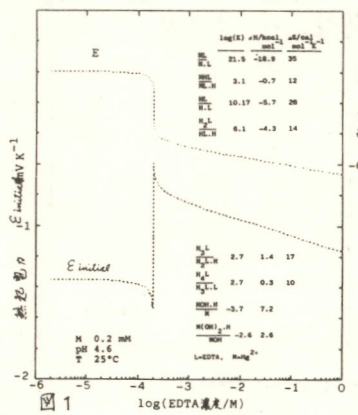


図1

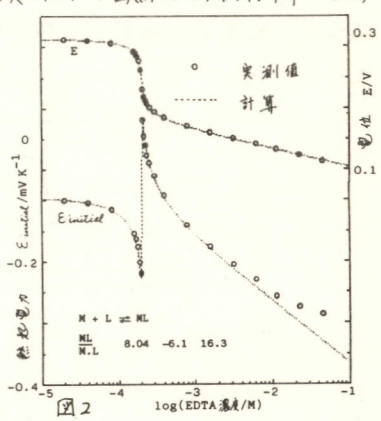


図2

1) 池庄司; 東北工業技術試験所報告, 17, 39 (1984).
2) 池庄司; '83電気化学秋季大会講演要旨集 p. 238.

Tamio IKESHOJI

E 112

塩素雰囲気下で加熱処理を行なったフッ化グラファイトの初期放電特性

京都大学工学部　渡辺信淳，°萩原理加，野川薫，中島剛

目的　非水溶液系リチウム電池の正極活物質であるフッ化グラファイトは電気的には絶縁体であるにもかかわらず，その放電は100％近くまで進行する。これは放電により生成する三元系黒鉛層間化合物(GIC)相を通じての電子伝導及びイオン伝導が可能であるからと考えられる(Fig.1)。この際電子は以下のような経路を通って外部回路よりフッ化グラファイト結晶子表面に到達する。

①外部回路⟶②集電体(伝導剤，アセチレンブラック等)⟶③GICの分解により生成した炭素(graphitic)⟶④GIC⟶⑤フッ化グラファイト結晶子表面

同じフッ化炭素ポリマーであるテフロンが活物質になり得ないのは上記③④の過程が欠落しているためと考えられる。このような放電機構により結晶子のバルクが放電している間はその内部抵抗の増大が起こらない。放電はアセチレンブラックとフッ化グラファイトの粒子の接触点から始まるが，放電が進行して結晶子表面に③④の相が充分広がるまでは電流密度の局所的増大が起こり，放電電位が落ち込む。このような放電初期の電位の落ち込みは一定電位を必要とする場合に用いられる電池として不都合な現象である。最近塩素雰囲気下で比較的低温でフッ化グラファイトの熱分解が起こることが見い出された。本研究ではこの方法を用いて$(C_2F)_n$粒子表面に炭素相を生成させ，初期放電特性の改善を試みた。

方法　$(C_2F)_n$を石英反応管中塩素雰囲気下で加熱し一部分解させた。得られた試料の元素分析，X線回折，ESCA測定を行ない，アセチレンブラック，ポリエチレンを混合圧縮成型したペレット電極の1M $LiClO_4$-PC中での放電試験を行なった。

結果　Fig.2に処理を行なった$(C_2F)_n$の初期放電特性を示す。未処理の試料でみられる放電初期の電位の落ち込みは300°Cで5時間加熱した試料では消失している。しかし350°Cでは逆に緩慢な電位の落ち込みが現われた。これは粒子表面が完全に炭素相で覆われ，リチウムイオンの物動が妨げられるためと考えられる。諸分析の結果から試料の分解反応機構について考察を行なった。

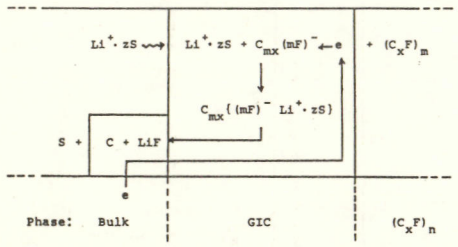


Fig. 1　Schematic illustration of graphite fluoride electrode

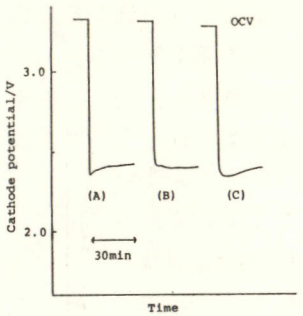


Fig. 2　Initial discharge characteristics of heat-treated $(C_2F)_n$ under chlorine atmosphere

(A) original (B) at 300°C (C) at 350°C

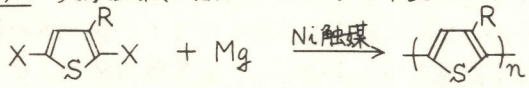
N. Watanabe, R. Hagiwara, K. Nogawa and T. Nakajima

E 114　　ポリ(2,5-チエニレン)型ポリマーとそのリチウム電池，亜鉛2次電池への応用

東京工業大学資源化学研究所，繊維高分子材料研究所+
山本隆一，座間正信，佐藤正昭+，実近健一，山本明夫

1　ポリ(2,5-チエニレン)型ポリマー  の合成法には(イ)Ni錯体触媒存在下に2,5-ジハロゲノチオフェン類をマグネシウムにより脱ハロゲン化して重合させる方法と(ロ)チオフェン類を電気化学的に陽極酸化して合成する方法がある。我々は以前より主に(イ)の合成法について研究を行なってきたが，[1] 今回は得られたポリマーとヨウ素の付加体を正極活物質とするリチウム固体電解質電池及び亜鉛ーヨウ素2次電池について報告する。

2，3　文献記載の方法[1]によって下記のポリマーを得た。


(R = H, CH_3, $CH_2C_6H_5$ 等)　　(1)

リチウム電池：ポリ(2,5-チエニレン)とヨウ素を150℃で15時間反応させることにより，両者の付加体を合成した。この付加体を用いてリチウム固体電解質電池を作製した。本電池の500kΩ定抵抗放電特性を図1に示す。図に見られるように，本電池はヨウ素の利用率が約85%となるまで2.3V以上の高い開路電圧を示した。他のポリ(2,5-チエニレン)型ポリマーとヨウ素の付加体を正極活物質に用いた場合にも同様の電池が得られた。

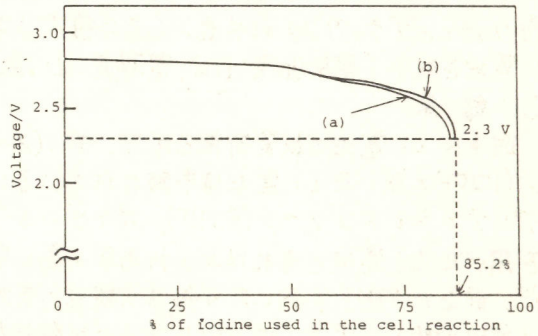


図1. Li|LiI|poly(2,5-thienylene)-iodine adduct の500kΩ放電図。付加体中のヨウ素重量%=(a)75%，(b)50%

亜鉛2次電池：Znを負極に，ヨウ化亜鉛の水溶液を電解液に，又ポリ(2,5-チエニレン)を炭素繊維に塗布したものを正極に用いて亜鉛ーヨウ素2次電池を作製した。導電性を上げるため，ポリ(2,5-チエニレン)に20 wt-%の炭素粉を混合した。この2次電池は下記の特徴を有する。

i)　2mA/cm² の定電流放電時の開路電圧は1.2～1.3 V.
ii)　ポリマー1Kg当りの充電エネルギーは約180Wh/kg.
iii)　充放電の電流効率，エネルギー効率は各々100～90%，85～76%であり，これらの効率を保ったまゝ200回以上の充放電を繰返し行なうことができる。

他のポリ(2,5-チエニレン)型ポリマー及び電解法(1の(ロ))で得たポリマーを電極とする同様の亜鉛ーヨウ素2次電池を作製し性能を比較した。

文献

1) T. Yamamoto, K. Sanechika, and A. Yamamoto, Polym. Lett., 18, 9 (1980); BCSJ, 56, 1493 (1983).

T. Yamamoto, M. Zama, M. Sato, K. Sanechika, and A. Yamamoto

E 115　ヨウ素と非共役系ポリマーの付加体を正極に用いるリチウム電池及び亜鉛２次電池

東京工業大学・資源化学研究所

°杉本 弘次，菱沼 祐一，山本 隆一，山本 明夫

1. 目的

ヨウ素保持能力を有する安価な汎用性の非共役系ポリマーにヨウ素を付加させ、その付加体を電池正極に応用する。負極にリチウムを使用した固体電解質電池、負極に亜鉛を使用した湿式２次電池をそれぞれ試作し、その性能評価を行う。

2. 方法

Li 固体電解質電池に用いるヨウ素－非共役系ポリマー付加体は、ヨウ素と各種ポリマーを真空下、溶封ガラス管中で 115℃（ナイロン-6 は 115℃と 145℃）で加熱して作製した。前報で示したのと同様に約 100 mg のヨウ素－ポリマー付加体を正極とする Li 電池を作製し、10 kΩ 定抵抗放電試験を行った。亜鉛２次電池は、正極として炭素繊維板上に炭素粉（ケッチェンブラック）20 wt% 混入した各種ポリマーを塗付したものを使用した。前報と同様に電池を組み（電極面積：1 cm²，電解液：2N ZnI_2），サイクル試験（2 mA 定電流下）を行った。

3. 結果

図１に Li 電池の放電特性を示す。ポリ(2－ビニルピリジン)(P2VP)を用いた Li 電池は市販されているが，ナイロン-6，ポリテトラヒドロフラン(PTHF)，ポリビニルアルコール(PVA)，を用いた Li 電池でそれ以上の利用率の高い電池性能を示した。図２に PTHF を用いた亜鉛２次電池の充放電特性（時間－電位曲線）を示す。他のポリマーの試験結果も同様な特性曲線を示し、電流効率ほぼ 100%，エネルギー効率 80～85% という値を示した。サイクル試験による容量低下の度合を各種ポリマーについて実験した結果を図３に示す。用いたポリマーは PTHF，ナイロン-6，PVP（ポリビニルピロリドン），PVA，PAN（ポリアクリロニトリル），PMMA（ポリメチルメタアクリレート），P4VP（ポリ(4－ビニルピリジン)）である。PTHF とナイロン-6 を用いた電池は容量低下の度合が小さく，炭素繊維板のみや PMMA などのヨウ素保持能力のないポリマーを用いた電池に比べて，コンパクト化２次電池としてより優れた性能を有している。　以上まとめると、Li 電池では前報のポリ(2,5－チエニレン)型ポリマーの電池が，亜鉛２次電池では本報の非共役系ポリマーの電池がそれぞれ優れた性能を示した。

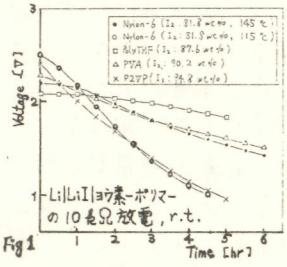


Fig 1

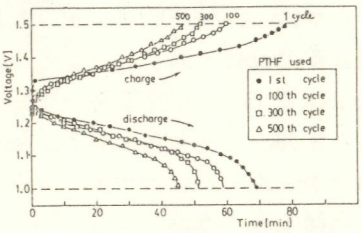


Fig. 2 Charge-discharge curves of $Zn|ZnI_2|$iodine-PTHF battery

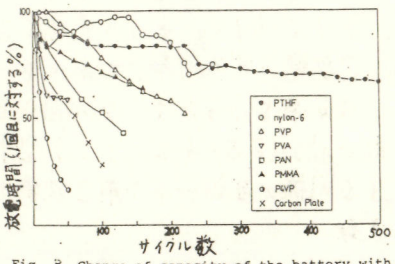


Fig. 3 Change of capacity of the battery with number of charge-discharge cycle.

K. Sugimoto, M. Hishinuma, T. Yamamoto, and A. Yamamoto

E 116

V_2O_5などのバナジウム酸化物へのリチウムの挿入

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　リチウム二次電池用の正極材料として注目されているバナジウム酸化物に関して，有機化学反応の解析をもとに，リチウムのバナジウム酸化物への固溶反応の速度，その固溶限界，さらに反応の可逆性について検討した。

2．方法　バナジウム酸化物として5酸化バナジウム（V_2O_5）と7酸化3バナジウム（V_3O_7）を取り上げた。リチウムのバナジウム酸化物への固溶反応の速度の測定は，ノルマルブチルリチウム(n－BuLi)とバナジウム酸化物のエチルエーテル中での反応について行なった。測定は1,10－フェナントロリン（$C_{12}H_8N_2$）を指示薬として加えて，系内のn－BuLiの消費に要する時間を測定する方法を用いた。また，n－BuLiによる種々の有機化合物のメタル化反応に及ぼす，バナジウム酸化物表面の触媒活性の大小を比較し，リチウムとバナジウム酸化物の反応の可逆性との対応関係を調べた。取り上げた反応は，以下の2つであった。

$$C_{10}H_7Br + n\text{－}BuLi \begin{cases} \xrightarrow{k_1} C_{10}H_7Li + BuBr \\ \xrightarrow{k_2} C_{10}H_7Bu + LiBr \end{cases} \quad (1)$$

$$C_{12}H_8O + n\text{－}BuLi \xrightarrow{k_3} C_{12}H_8OLi + \frac{1}{2}C_8H_{18} \quad (2)$$

3．結果　図1に，V_2O_5に n－BuLiを適当量添加した際の，n－BuLi の消費速度を，リチウムのV_2O_5への固溶量に対してプロットしたものを示した。x＝0.2までのリチウムの固溶が大きな速度で進行するのに対し，x＝1.0に近づくと，固溶反応の速度が急激に小さくなることがわかった。これを図2のLi／V_2O_5セルの開回路電位の変化[1]と比較すると，x＝1.0における開回路電位の急激な降下に対応することがわかる。以上のように，n－BuLiによるV_2O_5へのリチウムの固溶反応の速度は，固溶限界までは非常に大きく，それに対応してリチウムの固相内拡散の速度もかなり大きいことが予想された。

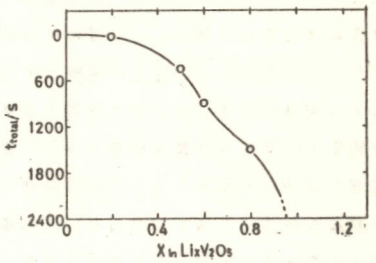


図1　n－BuLiの消費速度とx値の関係

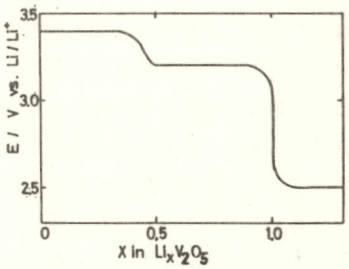


図2　Li／V_2O_5セルの開回路電位の変化

n－BuLi による有機化合物のメタル化反応に対する，バナジウム酸化物表面の触媒活性の測定結果を表1に示した。式(1)の反応については，溶媒にTHFを用いた際の生成物比より得た反応速度定数の比k_1/k_2を，式(2)については反応速度定数k_3を示した。いずれにしても，バナジウム酸化物が n－BuLiによるメタル化反応に触媒活性を有していることを示しており，また，V_2O_5がV_3O_7に比べて活性が高いことがわかった。これらの結果と，バナジウム酸化物とリチウムの反応性との比較検討を行なった。

表1．メタル化反応の速度定数

	k_1/k_2	$k_3/s^{-1}\cdot M^{-1}$
Free	0.43	0.047
V_3O_7	0.54	0.056
V_2O_5	0.79	0.073

1) J.P.Gabano,ed., "Lithium Batteries" Acad.Pr.,1983

Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

E117　活性炭素繊維を電極に用いたリチウム電池、および電気二重層キャパシターの充放電特性、および自己放電

（花王石鹸）　○八島　浩、　（阪大工）　野上　隆、　三川　礼

［序］　ポリアセチレンやポリアニリンを用いた有機電池が、高エネルギー密度２次電池として注目されている。[1,2] 我々は、これら有機ポリマー以外の電極材料を検討して、吸着布として開発された活性炭素繊維[3]（ＡＣＦ）を用いたリチウム電池、および電気２重層キャパシターを作成してその充放電特性を検討し、特に前者においてポリアセチレン電池に匹敵するエネルギー密度、パワー密度の電池を得た。[4-7] 今回は、Li－ＡＣＦ電池の3.0 Ｖ以下の特性、安定性、および、ＡＣＦ－ＡＣＦキャパシターの自己放電について検討したので報告する。[8]

［結果と考察］　（１）3.0 Ｖ以下のLi－ＡＣＦ電池の特性

ＡＣＦはLi/Li^+に対して3.0 Ｖの電位を持つ。そこで、3.0 Ｖ以下の起電力を有するLi | $LiClO_4$ in プロピレンカーボネート（ＰＣ）| （ACF^-）Li^+ なる電池を作成した。電池の構成は文献６と同じである。この電池は以前報告したLi | $LiClO_4$ in ＰＣ | （ACF^+）ClO_4^-型の電池に比べて、起電力、及びエネルギー密度は小さいが、自己放電の改善が期待される。前者の電池を3.0 Ｖから定電流放電すると、電圧は次第に減少し、平坦部分は得られなかった。これは陽極でＡＣＦとLi^+とが電気２重層を形成する為と思われる。この電池を3.0 Ｖから1.5 Ｖ以上の電圧まで放電した後放置すると、開放端電圧は次第に増加する。たとえば1.5 Ｖまで放電した後放置すると、V_{oc} は10時間で1.8 Ｖ、30時間で2.0 Ｖと回復する。この現象を反映して、この電池の充放電を繰り返すと、その電圧は、サイクルが増すに従って、次第に3.0 Ｖに向けて増加する傾向にある。これらの現象は、ＡＣＦからの Li^+の脱ドーピングによると思われるが、詳しい機構は不明である。なお、この電池は1.5 Ｖ以下に放電すると、何らかの不可逆反応がＡＣＦ極で起り、3.0 Ｖまで再び充電できない。

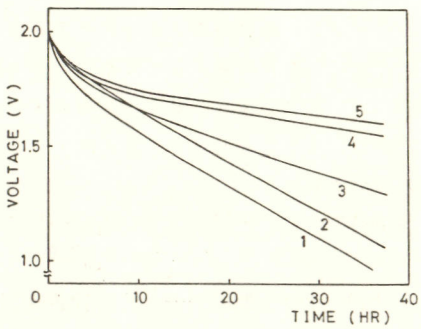


図１．１、N_2雰囲気；２、１＋乾燥アルミナ；３、１＋N_2バブル；４、３＋乾燥アルミナ；５、脱気

（２）ＡＣＦ－ＡＣＦキャパシターの自己放電

（ACF^-）Li^+| $LiClO_4$ in ＰＣ |（ACF^+）ClO_4^-なる電気２重層キャパシターを種々の条件で作成し、その自己放電を測定した（右上図）。自己放電のうちの約90%は陰極で起る。図で乾燥アルミナは、脱水の目的で入れた。図の１と２の比較から、水が自己放電に大きく影響する。１と３の比較から電解質溶液に溶けている酸素も自己放電に大きく寄与する。５に示したように、このセルを脱気しても自己放電は残る。これは主として、陰極でＰＣが還元される為と思われるが、詳細は不明である。

(1) G.C.Farrington et.al, J. Electrochem.Soc., 131, 7 (1984). (2) MacDiarmid et. al, Mol.Cryst. Liq.Cryst.,in press. (3)木畑ら、化学工業, 44, 343 (1980). (4) T.Nogami et.al, Chem.Commun., 1158 (1982). (5)T.Nogami et.al, J.Phys. (Paris), 44, C3-573 (1983). (6)M.Nawa et al, J.Electrochem. Soc., 131, 1447 (1984). (7)S.Toyota et.al, Solid State Ionics, 13, 243 (1984). (8) H.Mikawa et. al, Mol.Cryst.Liq.Cryst., in press.

E118　$LiAlCl_4$ および $NaAlCl_4$ 系溶融塩浴の構造解析

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○榛田高行，高橋節子
日本原子力研究所　大野英雄

1．目的　Al／FeS_2型溶融塩二次電池に関して一連の研究を行ってきた[1)]が，今回は$AlCl_3$-NaCl系溶融塩浴に注目し，その溶液構造を明らかにしようとした。初めに，$NaAlCl_4$ の組成についてX線回折法により解析したが，Alに関する錯体構造のみを明らかにするため，X線散乱強度のほとんどあらわれないLiを利用し，$LiAlCl_4$ 系の解析も同時に行った。さらに，MD法シミュレーションによっても各イオンの挙動を明らかにしようとした。

2．方法　溶融塩試料をパイレックスセルに真空封入し，液体X線回折法（$MoK\alpha$）により散乱強度を測定して，X線強度関数，動径分布関数を求めた。合せて，Debye 方程式によるモデル計算から各イオン間の距離，配位数を推定した。さらに，分子科学研究所大型計算機を用いて，MD法シミュレーションにより溶融塩の構造解析を行った。

3．結果　まず，$LiAlCl_4$ 系について，測定したX線散乱強度に各種補正を行い，X線強度関数を求めた（Fig.1の実線）。また，この動径分布関数を求めてFig.2に示した。Liは X線散乱強度が小さいため，Alに関する錯体構造のみを明らかにできる。Fig.2の2.15Å，3.50Åのピークはそれぞれ Al－Cl，Cl－Clのイオン対のものと考えられ，この距離の比は $\sqrt{3/8}$ の値に近くなっている。また，ピーク面積から Alに対するClの配位数はほぼ4と求まり，$AlCl_4$ の正四面体構造を基本とする浴構造が推定された。そこで，独立した $AlCl_4^-$ 正四面体構造モデルを考え，Debyeの式を用いて，最小自乗法によって構造パラメータを求めた。Q·i(Q)の計算結果をFig.1の破線で示したが，測定値と非常に良い一致を示し，Al－Cl対距離2.13Åの $AlCl_4^-$ 正四面体構造の存在が明確にされた。同様にして，$NaAlCl_4$ 系の解析を行ったところ，Al-Cl 2.13Å，Na-Cl 2.80Å，Cl-Cl 3.45Å，Na-Al 4.20Å，$AlCl_4^-$ －$AlCl_4^-$ 6.95Åという結果が得られた。また，$NaAlCl_4$ 系に関するMD法シミュレーションから各イオンの動径分布関数を求めたところ，その各ピーク位置はX線回折法から得られた結果とほぼ良い一致を示した。

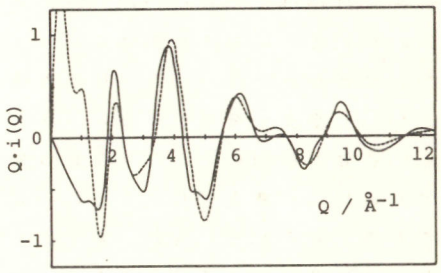


Fig.1 X-ray diffraction intensity Q·i(Q) of molten $LiAlCl_4$ at 200°C (—:observed, ---:calculated).

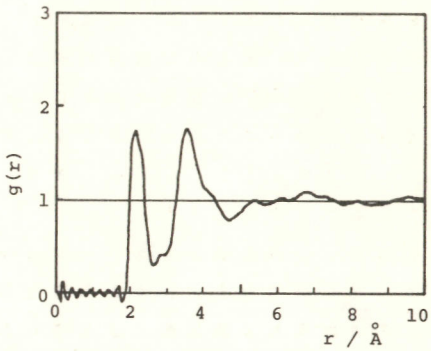


Fig.2 Radial distribution function g(r) of molten $LiAlCl_4$ at 200°C.

文献

1）高橋，小浦，井上，日本化学会誌　1982，1077

N. Koura, H. Ohno, T. Muneta, S. Takahashi

E119　$AlCl_3-NaCl$系溶融塩の浴組成変化と構造変化

東理大理工　○高橋節子、小浦延幸、棟田高行
日本原子力研究所　大野英雄

1.目的　Al/FeS_2型二次電池の電池性能および電極反応は、電解液の$AlCl_3$濃度に大きく依存する[1]。熱力学的研究およびラマン分光の研究によれば、50mol%$AlCl_3$濃度では$AlCl_4^-$が主として存在し、$AlCl_3$濃度が高くなるにつれて$Al_2Cl_7^-$が、そしてさらに高濃度では$Al_3Cl_{10}^-$も存在するようになる。そこで、実際に$AlCl_3$濃度とともに溶融塩構造がどのように変化するか、溶液X線回折法およびMD法シミュレーションにより解析した。

2.方法　各$AlCl_3$濃度の溶融塩におけるX線強度をFixed time法により測定したが、測定温度はすべて200℃とした。得られた値に偏光およびCompton散乱の補正を行ない、X線強度関数Q·i(Q)、動径分布関数D(r)、二体相関関数g(r)を求めた。また、60mol%$AlCl_3$-40mol%NaCl系に関してMD法によるコンピューターシミュレーションを行ない、各イオン対の二体相関関数を求めた。1 stepは1×10^{-14} secとし、1500 step行なった。

3.結果　Fig.1に200℃における50mol%$AlCl_3$-50mol%NaCl系、55mol%$AlCl_3$-45mol%NaCl系、60mol%$AlCl_3$-40mol%NaCl系についてのQ·i(Q)曲線を示した。最も顕著な変化は$5.5<Q<8.0$ Å^{-1}における2つのピーク強度比が逆転することである。すなわち、50mol%$AlCl_3$浴においては6.5Å^{-1}付近の強度が7.5Å^{-1}付近の強度と比較して強くあらわれるが、$AlCl_3$濃度を増加させるにつれ、後者の強度が増加している。この変化は、溶融塩中の$AlCl_4^-$および$Al_2Cl_7^-$の存在比の変化によるものと考えられる。得られたD(r)曲線ではいずれの$AlCl_3$濃度においても2.13Åに第1ピークがみられた。このピークはAl-Cl対によるものであると考えられ、第1ピークの面積からAlに対するClの配位数を求めると、いずれの系においてもほぼ4と求まった。したがって、$AlCl_4$四面体を基本単位としたイオン種が存在していることがわかった。50mol%$AlCl_3$浴では、ほとんどが独立した$AlCl_4^-$として存在していることが明らかとなったが、$AlCl_3$濃度変化によるQ·i(Q)曲線における変化を説明するため、$AlCl_4^-$と$Al_2Cl_7^-$のモデルをたて、それらの寄与の和として解析した結果、$AlCl_3$濃度とともに$Al_2Cl_7^-$が増加していることが明らかとなった。また、g(r)曲線からも、$Al_2Cl_7^-$濃度の増加してくることが示された。

さらに、MD法シミュレーションからもより詳しい構造を得ようと解析を試みたが、その結果もX線回折により得られた結果を支持していた。

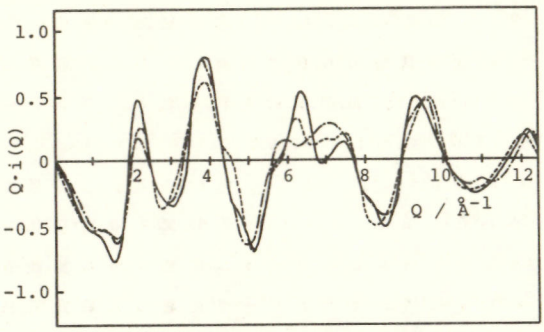


Fig.1　Reduced intensity functions Q·i(Q) of molten $AlCl_3$-NaCl mixtures. ——: 50mol% $AlCl_3$-50mol% NaCl, ---: 55mol% $AlCl_3$-45mol% NaCl, —·—: 60mol% $AlCl_3$-40mol% NaCl

1)高橋、小浦、米田、電化　51, 244(1984)
S.Takahashi, H.Ohno, T.Muneta, N.Koura

E120　Al／FeS_2型溶融塩二次電池の正極の開発
－正極反応の検討－

東京理科大学理工学部　○高見則雄　小浦延幸

1目的　高エネルギー密度二次電池としてAl／FeS_2型溶融塩二次電池の開発を続けている。これまでの研究では，高電圧部(1.5V)の正極反応過程に不均一化反応の存在が推測された。今回は，正極反応の浴組成($AlCl_3$-NaCl系溶融塩)依存性などを検討し，より詳しい正極反応の解析を行って，充放電特性の改善の指針を得ることを試みた。

2方法　電池の作製，作動方法等は前報[1]と同様とした。過電圧測定は定電流カソード分極時，および開回路後の経時変化より行った。EMF測定では，基準電位は，250℃，NaCl飽和の$AlCl_3$-NaCl溶融塩中でのAlの電位とした。

3結果　正極反応過程での不均一化反応をより詳しく調べるため，$AlCl_3$濃度を変えて検討した。例えば，61mol%$AlCl_3$浴中で，定電流放電した時の電流密度Iと過電圧ΔEeの間には，$I \propto \exp[\frac{2F(\Delta Ee)}{RT}]$　の関係が満足されることがわかった(Fig.1)。また，Fig.1の直線の傾きと切片から，この反応の反応速度と活物質表面に関する知見が得られるが，これまでの52～55mol%$AlCl_3$浴中での場合と比較すると，61mol%$AlCl_3$浴中では不均一化反応が律速となっていることが示唆された。ついで，正極のEMFの浴組成依存性ならびに温度依存性について検討した。放電生成物は明確に同定されていないが，正極反応を以下の3種類と仮定し，EMFを理論計算したものと実測したものとの比較を行った(Fig.2)。

$$FeS_2+1/3AlCl_4^- + e = 1/3Fe_3S_6Al+4/3Cl^- \quad (1)$$

$$FeS_2+1/3Al_2Cl_7^-+e = 1/3Fe_3S_6Al+1/3AlCl_4^- + Cl^- \quad (2)$$

$$FeS_2+4/3Al_2Cl_7^-+e = 1/3Fe_3S_6Al+7/3AlCl_4^- \quad (3)$$

計算値と実測値がほぼ一致したことから，さらに温度依存性dE/dTの検討を行った。(1)，(2)，(3)の正極反応と負極反応を組み合わせた際の電池反応のΔSを熱力学的に計算し，それからdE/dTを求めたところ，それぞれ0.464±0.04，0.524±0.05，0.7002±0.06mV/degとなった。一方，$AlCl_3$濃度49.8，52，61mol%での実測値は，それぞれ0.51，0.57，0.75mV/degと得られた。これらがほぼ一致することから，以上3種類の反応は，ほぼ正しいものと思われ，$AlCl_3$濃度が高くなると，正極反応は(1)から(3)の反応へと移行することが考えられた。

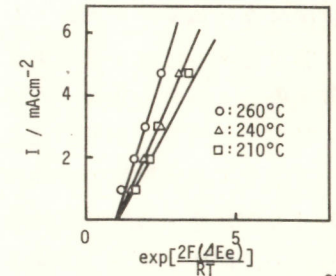


Fig.1 Relationship between I and $\exp[\frac{2F(\Delta Ee)}{RT}]$ in 61m/o $AlCl_3$ bath at various temperatures

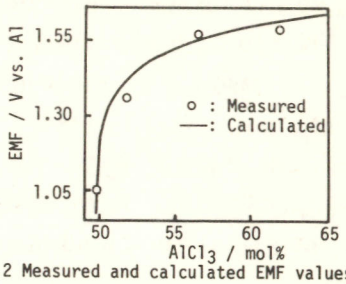


Fig.2 Measured and calculated EMF values for FeS_2 in $AlCl_3$-NaCl baths of various $AlCl_3$ contents at 250°C

文献

1)小浦，井上，　電気化学　49，71(1981)

N.Takami, N.Koura

E 121　　ホルムアルデヒド燃料電池 I.
貴金属電極上のアルカリ性 HCHO 陽極酸化

（北大触研）　延与三知夫

1. 目的　メタノール燃料電池の研究の一環として，CO, HCOOH, HCHO など関連物質の陽極酸化も興味がある。我々は，それらのうち，アルカリ性溶液中の HCHO 陽極酸化が有望な特性をもつことを見出したので報告する。

2. 実験　電極はいずれも平滑面のもの(R.F.～3)を Ta 線上に保持して用いた。HCHO(特級)は7％の CH_3OH を含むもので，下記の結果は CH_3OH 共存下のものである（なお，0.5M程度の CH_3OH の共存は特段に反応を阻害しない。）

3. 結果　上記各物質の陽極酸化は一般にアルカリ性溶液中で酸中より容易に進行するが，HCHO の場合それが顕著である。図1に，酸およびアルカリ性溶液中の Pt 電極上の CH_3OH および HCHO での観測例を示す(He雰囲気)。CH_3OH は酸よりアルカリ，また酸中では CH_3OH より HCHO の酸化速度がそれぞれ大きいが，全体として似た特徴をもつ。他方，アルカリ中での HCHO のみは際立った違いを示す。すなわち，酸化は大中に低い電位から始まり，hysteresis はなく，酸化速度は極めて大きい。なお，酸化速度はアルカリ濃度に関しほぼ1次であった。図2はいくつかの貴金属および合金電極での低電位での状況を拡大して観測した結果である。また図3は，セル内に一旦COを通気しHeで除去した後に得られた 0.20V RHEにおける酸化電流の経時変化である。結果を要約すると，(i). 酸化は0.1V以下から始まる，(ii). Au は Pt や Pd より高い活性をもち，Ag はやゝ低い，(iii). Au-Pd 合金は両純金属の中間的振舞いをする，(iv). Pt, Pd は CO により大きく被毒するが，Au は殆んど変らない。(v)酸化速度の時間的低下は CH_3OH の場合より緩やかである（Au の場合，0.2V，10分後の値は 2.5mAcm^{-2} 程度）。更に，アルカリの消費を必要としない系として，Na_2CO_3 溶液中での反応も調べた。酸化は約0.3V以上の電位で進行する。

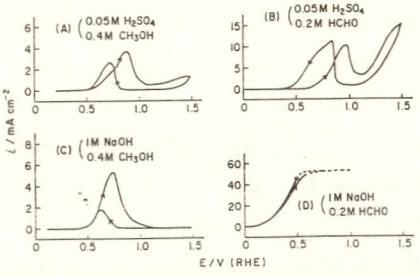


Fig. 1. Typical potentiodynamic curves on the anodic oxidation of CH_3OH and HCHO on Pt in acidic and in alkaline solutions

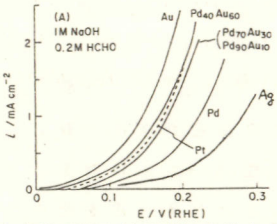


Fig. 2. Anodic oxidation of 0.2 M HCHO on Pt, Pd, Au, and Au-Pd alloys in 1M NaOH. (Portions of potential sweep curves taken in the range 0 - 0.2 V with the sweep rate 10 mV sec^{-1})

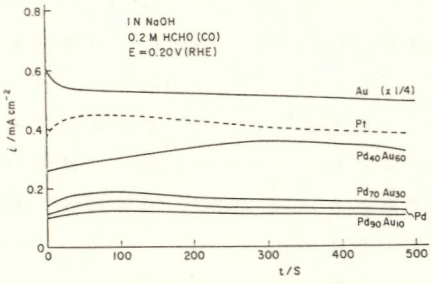


Fig. 3. Time-course of the anodic oxidation of 0.2M HCHO in 1M NaOH at E = 0.20 V RHE. (Electrodes once exposed to CO. see text)

M. Enyo

E 122

ホルムアルデヒド燃料電池 II.
銅およびラネー銅電極上のアルカリ性HCHO陽極酸化

(北大触研) 延与三知夫, °町田憲一

1. 目的 前の報告では，HCHO陽極酸化（アルカリ性溶液中）がAu，Ag，Pt等の貴金属電極上で極めて容易に進行することを明らかにした。しかしこの系が燃料電池として実用化されるためには，より低価格の電極材を用い得ることが望ましい。本報告では，Au，Agと同族のCu（平滑ならびにラネー状）の結果について述べる。

2. 実験 電極には平滑Cu板（99.5%）ならびにラネー状Cuリボンを用い，測定は所定量（0.01-1.0M）のHCHOを含む1M NaOHおよび0.5M Na_2CO_3 溶液中，303Kで行なった。なおラネー状Cuリボン電極は既報[*]に従い，アモルファスCu-Ti，Cu-Zr合金をフッ酸で展開することにより作製した。またその他の実験方法は前報の通りである。

3. 結果 1M NaOH まずHCHOを全く含まない場合各電極共，電位走査（0-0.5V vs. RHE，10 mV/sec）に伴なう電流は極めて僅かであるのに対し，HCHOの導入ならびにその濃度の増大により電流値は著しく増大した。更にこの酸化電流は100mV前後から明瞭に確認され，CuはAu，Agあるいは Pt と同様にHCHOに対し良好な電極触媒活性を示すことが判った。特にラネー状Cu電極を用いることにより，その比表面積に応じて，より大きな陽極酸化電流が観察された（Fig.1参照）。またこれらの酸化電流の経時変化を調べたところ，各電極共長時間安定した活性を保持し，耐久性の点でもすぐれていることが判った。更に反応中間体と考えられるメチレングリコールイオンと電流値との関係（Fig.2），陽分極時のTafel線の傾き，ならびに電気量の測定等から反応は，以下の様に進むと結論された。

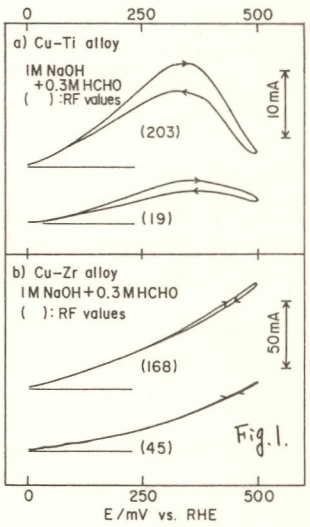
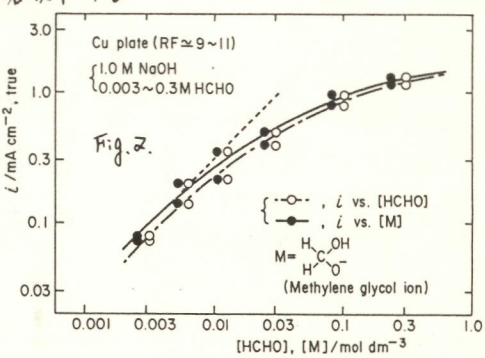


Fig.1.

$$HCHO \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} \left[H_2C(OH)O^- \right] \xrightarrow{OH^-} HCOO^- + \tfrac{1}{2}H_2\uparrow + H_2O + e^-$$

0.5M Na_2CO_3 NaOH溶液の場合と同様に，この溶液においてもCu電極はHCHOを100mV付近の電位から陽極酸化出来ることが判った。しかしながらその電極活性は，NaOH溶液中のものに比べ約1桁程低かった。



以上Cu（特にラネー状）は，アルカリ性ホルムアルデヒド燃料電池用電極材として有望と考えられるが，燃料の有効利用の観点から，副生するギ酸，水素に対する活性も今後電極に付与する必要がある様に考えられる。

*) J. Less-Common Met., 100, 377 (1984).

M. Enyo, K. Machida

E 123　　ホルムアルデヒド燃料電池 III
メタノールおよびギ酸燃料電池との比較

（北大触媒研究所）　延与三知夫

1. 目的　水素以外の燃料を用いる燃料電池の開発が望まれているが，そのためには炭素質燃料（特にC₁燃料）の直接利用が要求される。CH_4, CH_3OH, HCHO, HCOOH, CO のうち CH_4 は反応性が低く，またCOはこの目的に適しているとは考えられないので除外し，以下，いづれも水溶性燃料である CH_3OH, HCHO, HCOOH について比較を試みる。

2. 結果　表1に各種C₁燃料の基本特性を示す。理論電位は Latimer のデータから推算した。実現の可能性を別とすれば，完全酸化電気量からは CH_4, CH_3OH が，また電位からは他の3つが優位にある。

表1．各種C₁燃料の基本特性

燃料		$CH_4(g)$		$CH_3OH(aq)$		HCHO(aq)		HCOOH(aq) (HCOONa)	HCOONa	CO(g)	
$G°$/Kcal mol⁻¹		-12.14		-41.70		-31.0		-85.1 (-80.0)	-80.0	-32.81	
液性		酸性	アルカリ性	酸性	アルカリ性	酸性	アルカリ性	酸性	アルカリ性	酸性	アルカリ性
完全酸化	電気量/F·mol⁻¹	8		6		4		2		2	
	理論電位/V(RHE)	0.17	0.10	0.03	-0.07	-0.07	-0.22	-0.20 (-0.09)	-0.19	-0.10	-0.39
部分酸化	電気量/F mol⁻¹	2		2		2	2				
	生成物	CH_3OH		HCHO		HCOOH	$HCOO^-$				
	理論電位/V(RHE)	0.59		0.23		-0.06	-0.25				

表2はこれらの燃料を用いた燃料極で想定される状況を現在の知見から，かなり恣意的にまとめたものである。作動電位，反応速度に関してはアルカリ性溶液中の HCHO が大中に優位にあり，酸またはアルカリ中の HCOOH（または HCOONa）がこれに次ぐ。電極材料についても多くの場合 Pt，Pd が最適なのに対し，アルカリ性 HCHO では Cu，Ag がむしろ高い電極触媒活性を示し，実用面で有望とみられる。

表2．燃料極の比較　（A: good，B: fair，C: poor）

燃料極		$CH_3OH(aq)$		HCHO(aq)		HCOOH(aq) (HCOONa)	HCOONa (aq)
液性		酸性	アルカリ性	酸性	アルカリ性	酸性	アルカリ性
燃料	取扱い	A		AB		B(A)	A
	安全性	AB		AB		B(A)	A
	貯蔵性	A		A		A	
電極特性	電極材料	Pt	Pt	Pd	Cu, Ag	Pd	Pd
	反応速度	C	BC	B	A	B	B
	作動電位/V(RHE)	>0.6	>0.5	>0.4	>0.1	>0.1	>0.2
	活性維持	C	C	B	A	B	B
エネルギー効率		C	C	BC	A(B)	B	AB
評価		C	C	BC	A	B	B
備考		完全酸化，部分酸化ともに難しい		HCOOH までの部分酸化；H_2 を発生する			

M. Enyo

E 124　陽分極時の(W,Mo)C触媒の高活性化現象の解明
－ 直接型メタノール燃料電池の研究（１２）－

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　ＣＶＤ法を用いて薄膜状に作製した(W,Mo)Cはメタノール極触媒として高い活性を示す。前報[1]では、触媒合成の際、Ｗ－Mo合金膜の炭化に先立って水蒸気処理を施すことにより、白金の約７割の活性が得られたことを報告した。この(W,Mo)C触媒は、活性測定を繰り返すと初期において活性の向上が見られる。本報告は、このような触媒活性の経時的な向上現象に着目し、活性測定前後の触媒の表面状態の比較という観点からその原因を解明したものである。

方法　触媒付電極は炭素繊維基板上に$W(CO)_6$、$Mo(CO)_6$をソースとする減圧ＣＶＤ法により４５０℃でＷ－Mo合金膜を作製し、８２０℃で水蒸気処理をした後ＣＯガスで炭化して得た。この触媒付電極を用いて２Ｎ硫酸水溶液中でメタノールの定電位電解を行ない、定常酸化電流を測定し活性の指標とした。活性測定の前後で触媒付電極の一部を切り取り各種の分析を行なった。

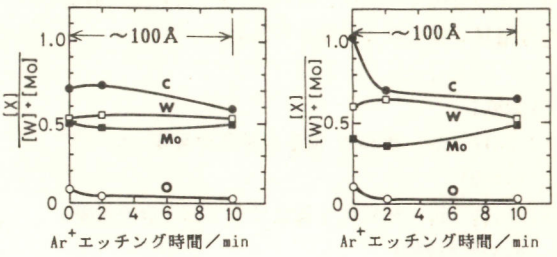
結果　表１は各測定毎に活性が向上する様子を示したものである。測定を繰り返すに従い、触媒自体の酸化によるブランク電流ｉ(blank)は減少し、メタノールの酸化電流は増大することがわかる。図１は活性測定前後の触媒の表面組成をＡＥＳを用いて調べた結果である。活性測定後の触媒表面で金属元素に対する炭素の濃度比が増加しているが、この炭素は合成後の汚染ではなく、炭化物に特有のスペクトル形状をしていることから、活性測定中に触媒表面の金属元素濃度が減少することが明らかとなった。またＸ線回折の結果、活性測定前に$(W,Mo)_2C$［β相］が存在する触媒では活性測定後にこのβ相が消失することを見出した。ＸＰＳによる分析では活性測定前後で大きな変化はなく、酸化物の生成は見られなかった。以上の結果から、合成直後の触媒にはメタノールの電解酸化に対して不活性なβ相が存在しているため初期の触媒活性は低いが、硫酸水溶液中で陽分極下に置くことによりβ相が選択的に酸化物となり、これが電解液中に溶解する結果、触媒表面は活性な(W,Mo)C［γ相］のみとなり、触媒活性が向上することがわかった。また、これに伴いラフネス因子も増加すると考えられ、この効果も触媒の高活性化に寄与しているものと思われる。

1）石川　他、電気化学合同秋季大会要旨集　p.273 (1983)

表１．(W,Mo)C触媒の活性向上の様子

測定回数	$i(blank)^{*)}$ mA·m^{-2}	$i(CH_3OH)^{*)}$ mA·m^{-2}
1	0．36	2．3
2	0．25	3．6
3	0．06	3．7

*）０．５Ｖ(vs.RHE)，５０℃における酸化電流密度



a）活性測定前　　b）活性測定後

図１．(W,Mo)C触媒の表面組成

A.Ishikawa, T.Kudo, G.Kawamura, H.Okamoto

E 125　**電極触媒(W,Mo)Cの組成とメタノール酸化活性**

直接型メタノール燃料電池の研究（１３）

日立製作所 中央研究所 ○川村　剛，岡本 博司，石川　晃，工藤 徹一

１．目的　炭化タングステン モリブデン,(W,Mo)Cのメタノール電極触媒の活性はMo含有率x、（x=〔Mo〕/(〔W〕+〔Mo〕)）、が0.1~0.2で最高の活性を示すことを報告したが[1]、その後炭化合成条件を改善し、WとMoの均一固溶化を図ることによりxの増加に従って活性が向上することを見出した。

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COガス流通下700~800℃で炭化した。得られた炭化物粉末2～3ｇを7MKOH 200mℓ中で酸素を吹き込みながら5時間煮沸処理して活性化した[2]。触媒のバルク組成はＩＣＰＳにより、表面はＡＥＳおよびＸＰＳによって分析した。メタノール酸化活性はテフロン結合電極を用い1MH_2SO_4+4MCH_3OH溶液中50℃，0.5V(vs.RHE)にて測定し触媒1g当たりの酸化電流を求めた。

３．結果　Mo含有率xとメタノール酸化活性の関係を炭化温度700および800℃について調べた結果を図1に示す。ここで各プロットはそれぞれの条件で炭化時間を変化させたときに最高活性を示した触媒の値を示している。700℃で炭化した触媒は既に報告したようにx=0.1で活性は極大となるが、800℃炭化の場合はx=0.7までその増加に伴って活性が向上し、x=0.7で10mAの値が得られた。しかしx≧0.8では活性は極端に低下する。触媒の比表面積は700および800℃でそれぞれ20および6m^2/gであることを考慮すると、xが0~0.7の範囲で800℃炭化触媒の方が触媒表面積当たりの活性は高い。触媒の表面およびバルク分析の結果、WとMoの比率は配合比と等しく、かつ触媒粒子表面から内部への分布も均一で、炭化温度による差異は認められなかった。

つぎに、X線回折による分析の結果、図1上部に定性的に示したように、700℃炭化ではxの増加に伴いγ-WC相の他にβ-Mo_2C相が生成する。β-Mo_2CはCOの不均化反応を促進するため得られた触媒の活性は低下する。一方、800℃炭化ではxが0~0.5と広い範囲でγの単一相から成り、WとMoはほぼ均一に固溶している。したがって、γの単一相が実現されれば、Mo含有率が高いほど高活性な触媒が得られると考えられる。

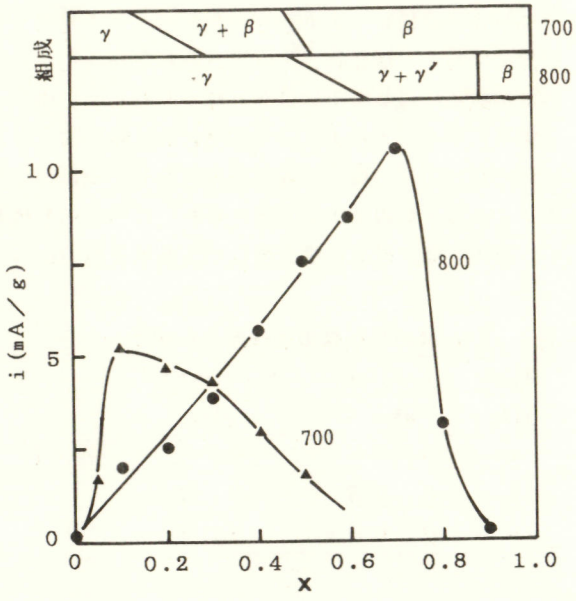


図１．Mo含有率xと触媒の活性および組成．（数字は炭化温度、γ，γ′，βはそれぞれγ-WC相，γ′-WC相，β－Mo_2C相を表す）

〔文献〕
1）川村　他、第23回 電池討論会要旨集、p.179 (1982)
2）川村　他、電気化学協会第５１回大会要旨集，p.257 (1984)

G.Kawamura, H.Okamoto, A.Ishikawa, T.Kudo

E126　燃料電池用ガス拡散電極の高出力密度化
ー カーボンブラック，PTFEの高分散の効果

山梨大学工学部　本尾　哲，○蒔田一之
宇佐美浩之，渡辺政広

〔目　的〕電極の特性が，電極の内部構造を改良することにより著しく向上することを明らかにして来た。電極の内部構造は，CB・PTFEの種類，電極の作製条件により著しく変わる。そこで，反応層原料粉末の調製工程を改良して反応層中のCB・PTFEの高分散化をはかり，その電極特性への影響を調べた。

〔方　法〕上記原料をプレス・焼成して電極とした。背面にはガス供給層および集電網を付した。反応層原料粉末の調製工程を図1に示す。コロイドミルによるCB・PTFEの混合後，凍結乾燥を用いる点が従来の工程と異なる。電極特性は，プレス圧，電極の厚さ，PTFEの比率などと関係する。今回，プレス圧と電極の厚さを変えた条件下で，原料粉末調製法の，燐酸型燃料電池電極の特性への影響を検討した。

〔結　果〕冷間プレス圧の酸素極特性への影響を図2に示した。原料粉末の調製法の如何にかかわらず，分極の大きい0.7Vにおいて，25～50Kg／㎠のプレス圧で最大値を示した。原料調製法に関して，0.8Vでは特性の差は少ない。しかし，より高分極の0.7Vでは，どの圧力においても本法の特性が約1割，従来法より向上した。水素極については，原料調製法による特性の差は認められなかった。

次に反応層の厚さを変え，調製法の特性への影響を比較した（図3）。分極の小さい0.8Vでは，両者の差は小さく，0.12㎜までは厚さに比例して特性は増大し，それ以降は減少する。それに対し分極の大きい0.7Vでは，本法の方が優れる。特性が極大となる厚さ0.12㎜において本法が従来法に比べ，約2割特性が勝ることが分かった。水素極では，原料粉末の差による特性の差はほとんど認められず，厚さの増大に伴い特性は低下した。同一条件下で製作した電極の電解液保有量が従来法より約25%少ない。すなわち，ガス供給網が約25%多い。高分極における酸素極特性の向上は，CB：PTFEの高分散化により，ガス供給能が改善され，もたらされたと考えられる。

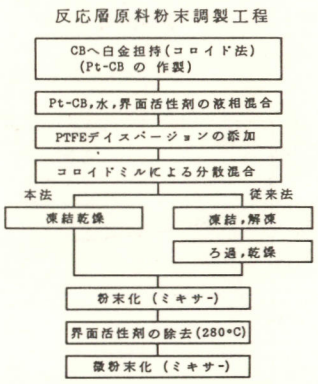


図1

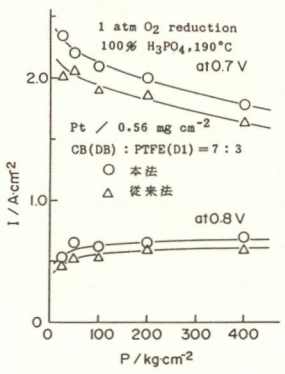


図2

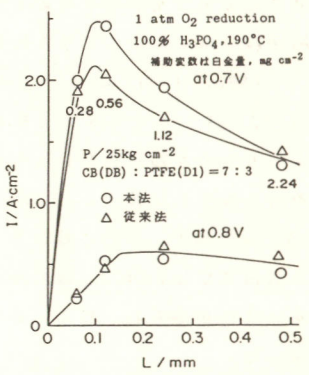


図3

S. Motoo, K. Makita, H. Usami, M. Watanabe

E 127

ガス拡散電極(粉末プレス法，H_2SO_4，O_2，Pt-CB)の高電流密度化

本尾　哲，○伊藤　孝，古屋長一

〔目　的〕ガス拡散電極の反応層全域にわたってガス供給網を分布させ，反応層全域に分散させた触媒クラスターの近傍まで反応ガスをガス状で供給することによりガス拡散電極の高電流密度化を達成するとの設計思想に基づき，ガス拡散電極の製作を行ってきた。　ガス供給網を形成するための撥水処理したカーボンブラックと電解液網を形成するカーボンブラックとを混合して反応層原料粉末として加圧成型して高電流密度ガス拡散電極の製作に成功した。

今回は工程の簡略化により前記方法と同程度の性能を得ることを目的として実験を行った。

〔方　法〕原料粉末調製工程を図1に示す。撥水処理をしていないカーボンブラック（デンカブラック以下DB）とVulcan XC-72R，PTFEディスパージョンを超音波ホモジナイザー（以下USHM）で分散混合した。濾過，乾燥，TR除去，粉末化の後，白金担持し，原料粉末とした。この原料粉末を用いて，電極を作製した。

電極測定は半電池試験法により，H_2SO_4（20%）を用いて行った。

〔結　果〕図2にPTFE%＝〔（PTFE／DB+Vulcan+PTFE）X 100〕と酸素極の700 mVに於ける電流密度との関係を示す。電流は，PTFE%が15%の場合に極大を示す。

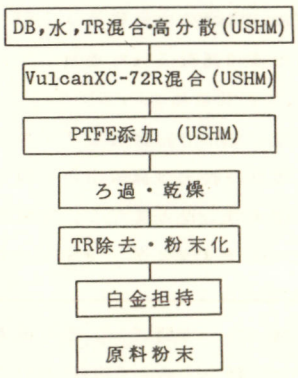
図3に従来法及び本法で最も良い特性が得られた電極の分極曲線を示す。ここで言う従来法とは，ガス供給網用粉末〔（PTFE／（PTFE+DB）＝0.3）をPTFE／（PTFE+ Vulcan XC-72R）＝0.048の分散液に均一分散させ乾燥・微粉化したものを加圧成型したものである。

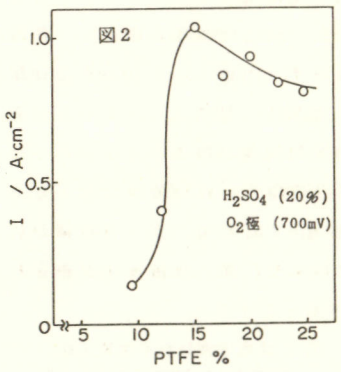
両者の特性を比較する。700mV分極下での電流密度は1.06 A／㎠である。これに対して，従来法での700mV分極下での電流密度は1.00 A／㎠であった。従来法に対し，遜色の無い特性が得られ，特に，高電位側において，従来法を上回った。

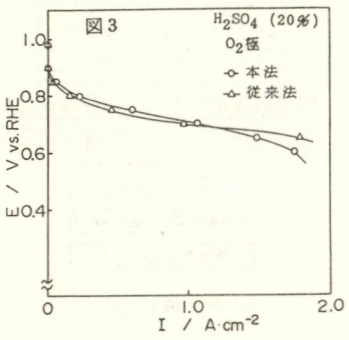
本法では，製作工程の大幅な簡略化にもかかわらず，従来法と比べ遜色のない特性を持つガス拡散電極が得られた。

S. Motoo, T. Ito, N. Furuya

図1　反応層原料粉末調製工程







E128

ガス拡散電極の亜鉛電解への応用(その2)

山梨大学工学部　本尾　哲，○青木　護，古屋長一

〔目的〕　亜鉛の電析を，酸素発生と組み合わせた場合と水素酸化と組み合わせた場合では，後者の方が理論電圧で1.23V 小さく，過電圧を考慮に入れると1.23+ηa +ηc の差になる。実用条件でηa が約0.6V（57mA／㎠）η＝3.5V〔1〕であるから，1.83+ηc の差になる。燃料電池用に開発したガス拡散電極の，その電流密度でのηa は僅か数mVであるので，浴電圧は2V以上の切り下げが可能である。極間15mmの小テストセル（12.56 ㎠）での実例により2V以上の切り下げができることを示した(2)。

本研究では亜鉛極と水素ガス拡散電極との極間を3mmとし亜鉛電析を行わせ浴電圧の低下をはかり，かつ高電流密度化への問題点を検討することを目的とした。

〔実験〕水素酸化極（ガス拡散電極（40mmφ））の特性は1A／㎠ at 25mVである。亜鉛板（37mmφ）を亜鉛析出極とした。電解液はZn 60g，H_2SO_4 270 g／l となるように特級Znを特級硫酸に溶解したものを用いた。電極間距離 3mm，電解温度 35℃，電解液は 流速10ml／min （40mA／㎠）から50ml／min （ 1000 mA／㎠）で，電流に略比例した流速で供給した。

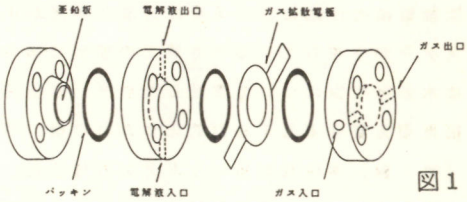


図1

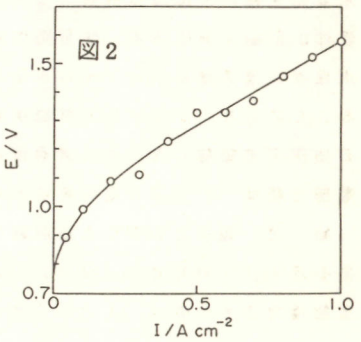


図2

〔結果〕　図1にテストセルの概略を示す。　図2にテストセルによる種々の条件下で亜鉛板に亜鉛を1.2g電析させたときの（極間 2.8mm）電流密度と浴電圧の関係を示す。57mA／㎠では浴電圧 0.92Vとなり大幅に浴電圧が低下することが実証された。さらに17.5倍という高電流密度1000mA／㎠でも1.58V とあまり浴電圧を上昇させることなく電析が可能であることが分かった。

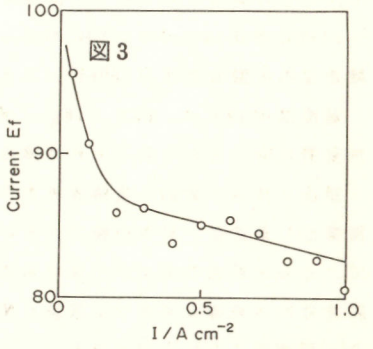
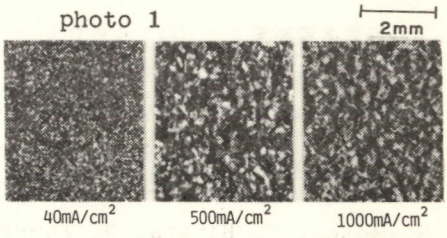


図3

図3に電流密度と電流効率の関係を示す。Photo 1 に40，500，1000 mA／㎠の電析亜鉛表面の写真を示す。純度は 100mA／㎠で電解した試料でPb 3ppm，Cu 0ppm，Cd，Fe 1ppm でありPbは現行法の約 1／10である。

さらにH_2が40円／㎥とし，57mA／㎠で電解すると 6.5円／kWh 相当となり大幅な電力量の低減となる。

本法による典型的な浴電圧－電流密度の例は，1.43 V 0.50 A ／㎠で，亜鉛の析出状態も良好である。



〔1〕Comprehensive Treatise of Electrochemistry, edited by Bockris et al vol.2 p.367

〔2〕日本化学会第49春季年会，予稿集2L14（1984）

S. Motoo, M. Aoki, N. Furuya

E 129

ガス拡散電極を用いる水電解

山梨大学工学部　本尾　哲，○平田芳樹，古屋長一

〔目　的〕水電解の高電流密度化の為にSPE 電解(1)，AZEC 法(2)（旭硝子）等のこころみが進行している。平面電極では，電解液中に於ける気泡の滞留による過電圧の増加が挙げられる。ガス拡散電極は電極の片側を電解液，他の側を気室として用いるものであるが，これを水電解に用い，電解によって生じたガスを気室側に導くことが出来れば，第一の要因の解決が得られる可能性がある。また，ガス拡散電極で反応のおこる層は，厚さが僅か0.1mm であるが，立体構造を持ち全域にわたって触媒クラスターが分布しているので第二の要因である過電圧の増加を抑えうる可能性がある。これらの可能性は水素発生極について実証したので，本研究では酸素発生極と組合わせ，実際の水電解を行いその可能性を実証することを目的とした。以後，本法をGADE（GAs　Diffusion Electrode）法とする。

〔実　験〕本研究に用いたガス拡散電極は，撥水性ガス通過層と反応層よりなる構造のものを用いた。水素発生極の反応層は触媒クラスターを担持したカーボンブラックとガス通過網よりなる。白金担持量は0.56mg／㎠である。酸素発生極はNi超微粒子（7.96mg／㎠）＋ PTFEとガス通過網よりなる。　撥水性ガス通過層は20kg／㎠の水圧をかけても電解液の漏洩が起こらないので，電解液側に圧力をかけることにより，かなりの大電流密度迄発生水素を気室側に導くことが可能である。ここでは1Kg／㎠の加圧下で電解した。ガス通過層の水素ガス透過能は３ml／sec.㎠，電流換算で約25A／㎠である。電極面積は 12.56㎠，電解液は25% KOH，極間1.1mm とした。

〔結　果〕図１にGADE法水電解槽の構成図を示す。図２に電解結果を示す。　80℃で1A／㎠，1.78V の結果が得られた。　SPE 水電解槽でのηの値は'79 のデータで，80℃，1A／㎠で1.8Vである(1)。図２の結果に示したηと同程度である。

110℃では1A／㎠で1.73V が得られた。このときの分極曲線の傾きは他の膜法に比べ260mV ／Ａと小さい。

電流効率1A／㎠，80℃，1Kg ／㎠の加圧下で電解させた場合に気室側にH_2，O_2とも約100 %で排出された。

膜法に比べ本質的に電解質抵抗が低い為，水素および酸素発生極構造の最適化，触媒の検討，その担持法等の今後の改善によって，さらに性能の向上が可能である。本　GADE法水電解法は他の膜法に比べ高価なイオン交換膜を使用しないため，安価に作成できる可能性をもつと思われる。

GADE法水電解槽で，110℃において，1A／㎠，1.73V の条件で水電解が可能であることが実証できた。

図１

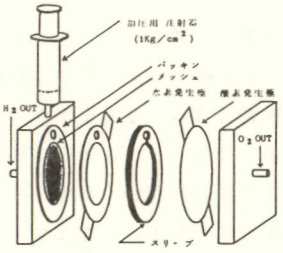
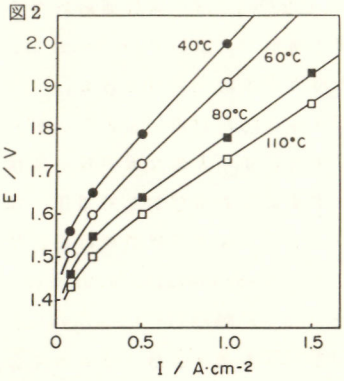


図２



(1) Comprehensive Treatise of Electrochemistry, edited by Bockris et al vol.2　p.73 (2) T. Morimoto, et al Proceedings of the 5th World Hydrogen　Energy Conference, Toronto, Canada, 15～20 July, 1984.
S. Motoo, Y. Hirata, N. Furuya

E 130

ガス拡散電極によるメタノール酸化(その2)

本尾　哲，佐野昭彦，○古屋長一

〔目　的〕メタノール酸化反応をガス拡散電極によりおこなった場合，1A／㎠以上の高電流密度で酸化反応が進行する(1)。従来使用されている板状電極では高電流密度とした場合酸化反応の生成物であるCO_2 ガスの発生のために反応物であるメタノールの移動が阻害され，さらに発生ガスの浴中での滞留のため電解液抵抗が大きくなる。そこで，燃料電池用ガス拡散電極を用いメタノールを液側より供給し，発生ガスをガス室側に出すことによって，発生ガスの浴中での滞留が防がれ，上記の問題点が解決されたためである。　本報告では，温度，H_2SO_4 濃度，メタノール濃度についての依存性を調べ，過電圧の低下を検討した。

〔方　法〕ガス拡散電極は粉末プレス法(1)，で作製した。反応層粉末はメタノール酸化に最適のGSP とVulcan XC-72R （ 3：7 ）を用いた。これを用いた電極表面からは（差圧50㎜H_2O ）1.5 A／㎠の高電流密度においても CO_2の発生はなく，電極背面にほぼ100%排出する。メタノール酸化分極値の低下のため塗布法によるRu-Pt 触媒担持を行った。担持量はRu 1㎎／㎠－Pt 3㎎／㎠である。

分極特性の測定は種々の濃度のメタノールを含むH_2SO_4 中で，温度を変え，半電池試験法（参照電極は水素電極（RHE））によった。電極面とガス室側の差圧は50㎜H_2O とした。

〔結　果〕メタノール酸化反応に対するメタノール濃度依存性を調べるために 2M H_2SO_4 中に種々の割合でメタノールを添加した。Fig.1 に一定電位でのメタノール濃度と酸化反応電流密度の関係を示す。メタノール濃度は高い方がよいがあまり大きく影響しないことが分かった。

Fig.2 にメタノール濃度を一定とし，60℃における硫酸濃度依存性を調べた結果を示す。硫酸濃度は低い方が酸化反応がよく進行することが分かる。

Fig.3 に0.5 M H_2SO_4 中での反応電流－電位曲線の温度依存性を示した。反応過電圧は同一反応電流密度で10℃当り，約35㎷低下していることが明らかである。70℃において0.4Vで0.18 A／㎠，0.5Vでは 0.845 A／㎠と高電流密度で反応が進行する。

さらに触媒の担持法，電極構造の最適化等の研究によってさらに過電圧の低下が期待できる。

〔1〕日本化学会第４９春季年会，予稿集2L15（1984）

S. Motoo, A. Sano, N. Furuya

Fig. 1

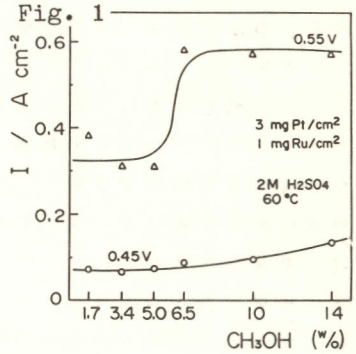


Fig. 2

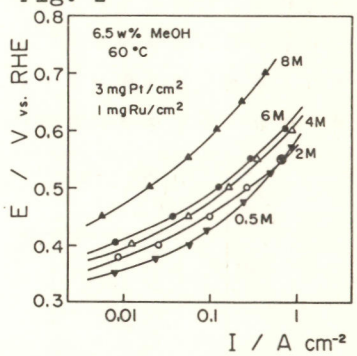
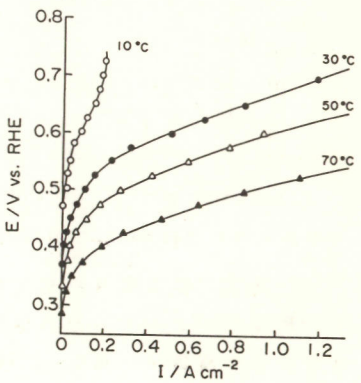


Fig. 3



E 201

リン酸型燃料電池用カーボン材料の腐食について（I）
触媒担体カーボン

三菱電機㈱ 中央研究所 °塩田久，村橋俊明，平田郁之

1）目的　リン酸型燃料電池は早期実用化を目指して強力に開発が進められている。実用化に際しては、4万時間を目標とする長期運転に対する信頼性が大きな技術課題となっている。なかでもリン酸型燃料電池では高温、高濃度のリン酸を電解質として使用するため、材料の腐食の問題が重要である。本報告はリン酸型燃料電池に用いられるカーボン材料のうち、触媒担体カーボンの種々の条件下における腐食特性について述べる。

2）方法　カーボンブラックやグラファイトなど数種類を用意し、一部はグラファイト化のための熱処理を行った。試料は金メッシュの上にＰＴＦＥを加えて作ったスラリーを塗布後、ホットプレスして電極とし、一定電位下での腐食電流を測定した。実験としては燃料電池の運転条件を考慮し、電位依存性、リン酸濃度依存性及び温度依存性について腐食電流の変化を調べた。また材料の改質を目的として熱処理温度を変えたものについても同種の実験を行った。

3）結果　腐食電流はカーボン種及びカーボンの熱処理温度によって大きく異なることが分かった。これはカーボンの表面状態及びカーボンの結晶構造の秩序性を反映しているとみられる。代表的な例として、カーボンブラック（ＣＢ）、熱処理したカーボンブラック（ＨＴＣＢ）及びグラファイトについて電位依存性、温度依存性を図１、図２に示す。いずれも顕著な依存性が見られ、運転条件の適切な管理の必要性が明らかである。Ｐｔを担持し触媒とした場合の特性について腐食特性と合わせた検討を進めている。

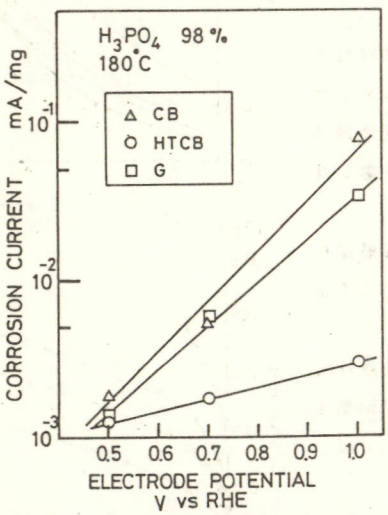


図１．腐食電流の電位依存性

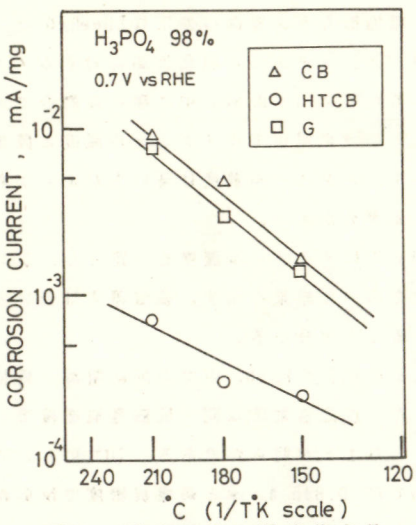


図２．腐食電流の温度依存性

本研究は新エネルギー開発機構（ＮＥＤＯ）からの委託を受けて進めているリン酸型燃料電池の研究開発の一環として行われたものである。

H．SHIOTA，T．MURAHASHI，I．HIRATA

E 202

リン酸型燃料電池用カーボン材料の腐食について（Ⅱ）
電極基材セパレータ

三菱電機㈱ 中央研究所 °塩田久，村橋俊明，平田郁之

1）目的　本報告では、積層型のリン酸型燃料電池において反応ガスの分離と各セルの電気的接続の役を果す、いわゆるセパレータ板に使用されるカーボン材料の、電池運転環境下での腐食特性を報告する。

2）方法　所定の温度、濃度に調節した熱リン酸中に試料を入れ、一定電流を流しその時の試料電極電位を、常温のＳＣＥを参照電極として測定した。リン酸の濃度は、所定の水蒸気圧に加湿した雰囲気ガスを測定中もバブリングすることで一定に保った。試料はセパレータ板に使用するものと同質の平板を使用し、みかけの表面積を一定にして測定を行った。

3）結果　試験に供した試料は、表１に挙げた４種類である。高電流密度（１mA/cm² 以上）でのアノード分極時の電位は、４者共ほぼ同一であり、低電流密度でも試料Ａ，Ｂ，Ｃの三者はほぼ同一の挙動をとっている。それに対して試料Ｄは低電流密度時には他の三者よりは低い電位になっており、分極曲線にまがりがみられる。表１に示した通り、試料Ｄには樹脂成分がふくまれており他の試料、Ａ，Ｂ，Ｃはカーボンのみであるので、試料Ｄを流れる酸化電流には、樹脂成分の酸化電流がふくまれると考えられる。

表１．試料カーボン材

試　料	材　　質
A	グラッシーカーボン
B	グラッシーカーボン＋グラファイト
C	グラファイト＋炭化レジン
D	多孔質グラファイト＋レジン

このアノード分極挙動には雰囲気が N_2 の場合と O_2 の場合との差はみとめられないが、カソード分極では、雰囲気と試料による挙動のちがいがみとめられる。

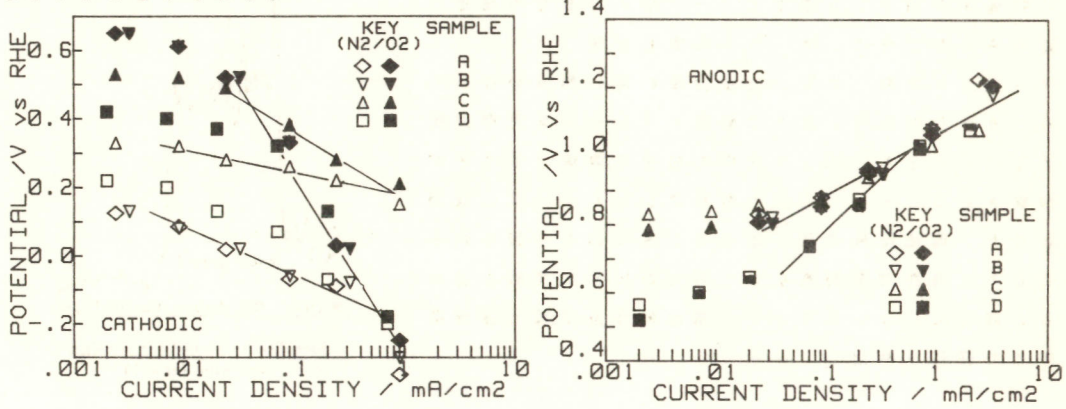


図１．　熱リン酸中での各種カーボンの分極曲線

本研究は新エネルギー開発機構（ＮＥＤＯ）からの委託を受けて進めているリン酸型燃料電池の研究開発の一環として行われた。

Ｈ．ＳＨＩＯＴＡ，　Ｔ．ＭＵＲＡＨＡＳＨＩ，　Ｉ．ＨＩＲＡＴＡ

E 203

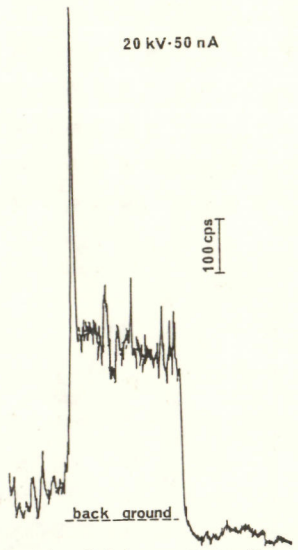
リン酸型燃料電池電極系のXMA－SEM観察

三菱電機㈱ 中央研究所 ○荒金淳，村橋俊明，平田郁之
材料研究所 尾高正志，西浦久和

［目的］リン酸型燃料電池の開発において電極触媒のシンタリングは重要な問題である。演者らは、シンタリング現象も含め電極触媒についての研究を進めており、これまでに、熱濃リン酸中における白金の粒径変化と、それに伴う活性の変化等のシンタリング現象について明らかにしてきた。このシンタリング現象と並行して起こり、かつ、シンタリングを誘発する一つの要因とも考えられる現象として、電極触媒中の金属が熱濃リン酸中に溶解する現象が想定される。そこで本研究は、燃料電池セルを用い、運転に伴って起こる電極系内での電極触媒の性状変化について調べ、シンタリング現象も含め燃料電池の動作中に電極系内で起こる現象を解明することを目的とする。

［方法］有効電極面積１００㎠の小形単セルを用い定負荷運転を行った。そして一定時間運転後セルを分解し、電極系（カソード＋マトリクス＋アノード）について、ＳＥＭにより断面の表面観察を、ＸＭＡにより断面の元素分布分析を行った。そして初期のものとの比較を行った。また、蛍光Ｘ線分析及び原子吸光分析により、電極中のＰｔ量を測定した。

［結果］電極系の断面における白金の分布の変化について調べた結果、次の事が明らかとなった。初期の電極（カソード，アノード）では、白金は所定の触媒層中に均一に分布しており、マトリクス中には白金は検出されなかった。さらに６００時間運転後の電極では白金の分布及び電極中の白金量の変化はなかった。ところが、１５００時間運転後の電極では、カソード中の白金量が減少し、逆にアノード中の白金量の増加が認められた。特に、アノードの表面近傍（アノード／マトリクス界面）にて、白金濃度の高い部分の存在することがわかった。以上の結果から、セルを長期運転することにより、カソード中の白金が溶解することが推察される。そして白金の溶解はシンタリングの原因となり、電池特性の低下につながるものと予想される。そこで、現在溶解現象をより明らかにする実験を進めると同時に、シンタリング、電池特性及び電池運転条件との関係を検討している。



Line Profile of Pt·La in Anode operated for 4500 Hrs

本研究は新エネルギー開発機構（ＮＥＤＯ）からの委託を受けて進めているリン酸型燃料電池の研究開発の一環として行われた。

J. ARAGANE. M. ODAKA. H. NISHIURA T. MURAHASHI. I. HIRATA.

E 204

溶融炭酸塩系の酸素電極反応
*** 電極材料及び温度効果の検討 ***

（東北大工）　°麦倉良啓，黒江　聡，仁科辰夫，板谷謹悟，内田　勇

〈目的〉溶融炭酸塩系において、当研究室では酸素極の電極として各種金属及び金属酸化物を用いキネティックパラメータの測定を中心にした研究を行っている。これまで、in-situ NiO，SnO_2(3%Sbドープ)，RuO_2，IrO_2等の金属酸化物上で、交換電流密度j_o、電気二重層容量Cdの測定を行ってきた。その結果、各々の電極間のj_o値には、かなり差があることが明かとなった。そこで、本研究ではこの原因を究明すると共に、新たにペロブスカイト型酸化物を中心とした金属酸化物についても測定を行った。また、合せて温度効果についても検討した。

〈方法〉測定は、Li－K２成分系（42.7:57.3mol%）共晶組成融体中で行い、真空乾燥後CO_2ガスのバブリングにより精製した。実験はすべて、ガス組成（O_2／CO_2＝９／１）下で行い、参照極には（O_2／CO_2＝１／２）｜Auガス電極，動作極には円形に打ち抜いた金属板（0.4c㎡）を使用した。in-situ NiO電極はAu上にNiメッキし、それを融体中で酸化して得た。また、SnO_2電極はPt上にスプレー法によりSnO_2薄膜を形成したものである。他の金属酸化物は、SnO_2電極を基板として、各々の塩化物または硝酸塩（0.022Mプロパノール溶液）の熱分解により作成した。測定には、サイクリックボルタムメトリー法、クーロスタット法（CS法）、交流インピーダンス法、及びポテンシャルステップ法を用いた。

〈結果〉Tableには、これまでに得られているAu及び各種金属酸化物のj_o値，Cd値を挙げた。電極間でj_o値に差を生じる原因として、1)電極材料の電気化学触媒作用、2)電極表面のラフネス差、の２つが考えられる。この場合、Cd値がj_o値にほぼ比例して変化していることから2)が有力である。そこで、ラフネスの影響を確かめるために、種々のラフネスを持つAu電極を作成した。それらの電極を用いて、融体中(650°C)でCS法により得られた結果をFig.１に示す。グラフは、横軸にはj_o値を、縦軸にはCd値をとってあり、良い直線性を示している。また、Table中のデータもこの直線に乗っていることから、各電極間のj_o値の差は、Cd値の差つまりラフネスの差に起因することがわかった。すなわち、この系では電気化学的触媒作用は重要ではないと考えられる。なお、他の金属酸化物電極のキネティックパラメータについては、現在解析中である。

また、温度効果の測定は、Au上、650°C-750°C 間で行った。各温度でのj_o値より計算した活性化エネルギーは、従来報告されている値よりかなり小さく、現在 650°C以下についても検討中である。

Table Measured J_0 and C_d values by CS method
650°C , O_2/CO_2=9/1

Electrode	J_0/mAcm^{-2}	C_d/uFcm^{-2}
Au	10.1	110
Au/NiO(290Å)	10.8	82.0
Au/NiO(430Å)	14.0	115
Au/NiO(860Å)	10.5	101
Au/NiO(1720Å)	11.6	125
Pt/SnO_2	24.5	250
IrO_2	207	1030

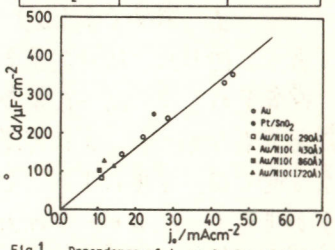


Fig.1 Dependence of J_0 on C_d for Au,Au/NiO, Pt/SnO_2 electrodes in Li-K (650°C) under (9:1) O_2/CO_2 atomosphere by CS method.

Y.Mugikura, S.Kuroe, T.Nishina, K.Itaya, I.Uchida

E 205　溶融炭酸塩型燃料電池における電極材料の高温耐食性について — Ni, Co系材料について

（大阪工業技術試験所）○柳田昌宏，宮崎義憲，棚瀬繁雄，谷本一美，児玉皓雄
（東邦金属株式会社）仲田公夫，谷沢和彦

1．目的

溶融炭酸塩は，融点が400～800℃と高温であり，また非常に腐食性が強いという性状はよく知られている。私たちは，この溶融炭酸塩を電解質として用いる第二世代の燃料電池といわれる溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）の新規電池材料の探索を含め，研究・開発を行っている。ＭＣＦＣを実際に作動させる場合，電極，電解質保持材料及びセパレータ等の構造材料の多くは，溶融炭酸塩と直接に触れたり，またはその雰囲気にさらされるため，耐熱・耐食性が要求される。そのため，構造材料の探索・研究開発がＭＣＦＣの開発の重点の一つになっている。

本報告では，構造材料として最も重要な要素と考えられる耐食性という点から，組成を変えた耐食合金について，検討を行った結果を報告する。

2．方法

試料作成：耐食試験に用いたNi－Co系合金は，原料となるNi，Co各々純度99.9%以上のものを用い，合金組成の所定量を秤量，湿式混合した後，1 t/cm²でプレスし，角棒を形成した。この角棒を水素雰囲気中，所定の温度で約1時間焼結した後，急冷し，切断，平面研磨を行い，試料寸法を3×4×25(mm)とした。また，他の試料については既報[1]の通りである。

実験方法：すでに報告した浸漬試験装置を用い，高純度アルミナるつぼに入れたLi_2CO_3：K_2CO_3 = 62：38に混合した炭酸塩を650℃に昇温・融解した後，試料を入れ，100時間，単純浸漬を行った。その後，水洗，乾燥して，浸漬前後の重量変化および，表面のＸ線回折の測定を行った。

3．結果

耐食性については，次式を用いて侵食度を算出した。

$$p' = \chi / (d \cdot S)$$

ここで，p'：侵食度(cm)，χ：減量(g)，d：密度(g/cm³)，S：表面積(cm²)

である。図1に，Ni－Co系合金の結果を示す。

侵食度からは，Ni－Co系各合金において，大差は認められなかった。またＸ線回折の結果からMo－Ni系合金では，浸漬により，もとあったMo等のピークが消失し，Niのピークのみが認められた。

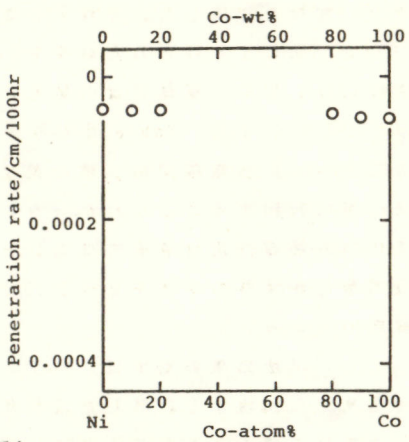


図1　Corrosion test of Ni-Co alloys in molten carbonate (Li_2CO_3,62mol% : K_2CO_3,38mol%)

1) 児玉，柳田，宮崎，谷沢，仲田，第48回日化秋季大会(1983)

M. Yanagida, Y. Miyazaki, S. Tanase, K. Tanimoto, T. Kodama, K. Nakada, K. Tanizawa

E 206

電解酸化リチウム化処理を行ったニッケル板の表面状態

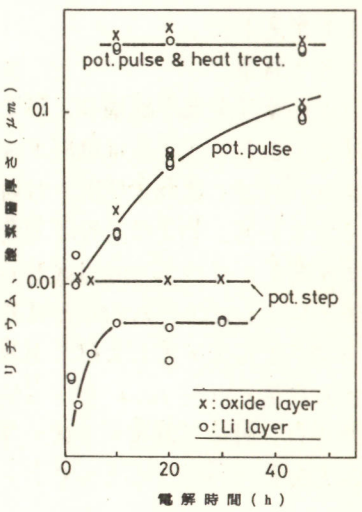
鈴鹿高専　小倉弘幸　伊藤八十四
東芝総研　村田謙二　瀬田曜一　城上保

目　的　溶融炭酸塩型燃料電池のカソードに用いられてきたニッケル多孔質焼結体は、電池動作下でリチウム化酸化ニッケルとなって安定化するとされていた。しかし、形成されたリチウム化酸化ニッケルは、Ni^{2+}が電解質に溶解し、アノード側からのH_2と反応し析出するとの機構で、溶出減耗していく。先に筆者らは、ニッケルをLiOH－KOH水溶液中で電解した後熱処理し（電解酸化リチウム化処理）形成したリチウム化酸化ニッケル層は溶融炭酸塩中でのニッケル溶出速度が電池内で形成された場合より遅いことを明らかにした。

ここでは、電解酸化リチウム化処理したニッケル板表面の状態（リチウム層、酸素層厚さ）と電解条件、熱処理との関係を表面分析手段で求めた結果を示す。

方　法　試料電極には10㎜□のニッケル平板（99.99％）、対極には白金板、参照電極にはHg／HgO／1M－KOHを、電解液には1M－KOH＋3M－LiOH水溶液（室温）を用いてニッケルを電解し、表面を水酸化物層とした。電解は定電圧パルス法と定電圧ステップ法とにより行った。パルス法での印加電圧は、酸素発生直前の電位（+0.57V vs. ref.)と水素発生直前の電位（－1.10V）の繰返し（パルス幅1.0秒、デューテイ比1：1）とし、ステップ法での印加電圧は＋0.57Vとした。また、パルス法で電解した試料の一部を200℃で30分、次いで500℃で2時間、その後炉冷の条件で熱処理した。Ar^+ビーム照射により一定速度（約100Å/min）で試料表面をスパッタしながら深さ方向のリチウム量をSIMS（二次イオン質量分析装置）で、酸素量をESCA（X線光電子分光装置）で、測定した。

結　果　試料のSIMSスペクトルには$^6Li^+$、$^7Li^+$のピークが現われ、これらのピーク値が一定値に低下するまでのスパッタ時間からリチウム層厚さを求めた。一方、パルス法で電解した試料のNi 2p のESCAスペクトルには高エネルギー側にニッケル酸化物による化学シフトが現われ、このピークの積分値が一定値に低下するまでのスパッタ時間から酸素層厚さを求めた。ステップ法で電解した試料、および熱処理した試料には上記の化学シフトは出現しなかったため、O 1s ピークより同様にして酸素層厚さをえた。右図に電解時間と各層の厚さとの関係を示す。ステップ法では酸素層は短時間で飽和に達しリチウム層は酸素層まで成長しない。一方、パルス法では両層は時間と共に成長し、しかも酸素層厚さとリチウム層厚さが同じとなる。熱処理したものは電解時間に無関係に、0.4～0.5 μm程度の厚いリチウム化酸化ニッケル層となる。以上から、厚いリチウム化酸化ニッケル層を得るには、パルス法が有効であると結論される。



H. Ogura, Y. Ito, K. Murata, Y. Seta and T. Shirogami

E 207　溶融炭酸塩型燃料電池における電解質の熱特性について
——アルカリ土類金属を含む炭酸塩の熱特性

(大阪工業技術試験所) ○宮崎義憲，柳田昌宏，棚瀬繁雄，谷本一美，
児玉皓雄

1．目的

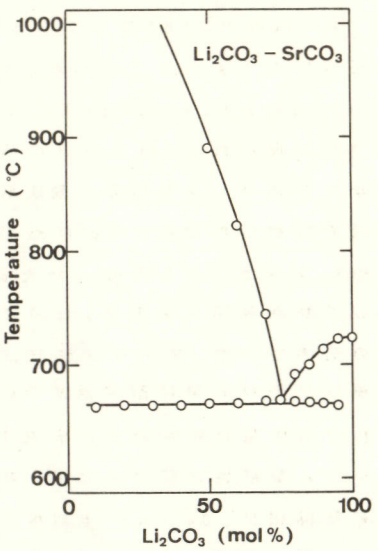
高性能な溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）を得るための新規電池材料の研究という観点から，電極材料，電解質保持材料の研究とともに，炭酸塩電解質の研究が必要である。電解質については，ＭＣＦＣ用電解質の電荷担体が炭酸イオンであることから，炭酸イオン導電性を有する状態の温度範囲に関する情報が必要となる。このため種々の炭酸塩がその研究対象となる。これまでのところ，大多数の単味の炭酸塩は融解する前に熱分解し，溶融塩としての安定性に欠けることから，ＭＣＦＣ用炭酸塩の候補材料はLi_2CO_3，Na_2CO_3，K_2CO_3に限定されている。しかし，単塩では不安定なものであっても，混合塩にして融点を低下させることによって安定な溶融状態を作り出す可能性があること，また，他の電池コンポーネントの炭酸塩に対する安定性を考慮する上から，上述の三種の炭酸塩以外のものについてもその研究対象とすることにした。そこで，アルカリ金属炭酸塩とアルカリ土類金属（本報告ではストロンチウム）炭酸塩の組成と融点の関係を調べたので報告する。

2．方法

実験では試薬特級の炭酸塩を用いた。混合塩は，それぞれの単塩を所定量秤量し，混合して得た。同一混合塩内の各部をサンプリングして測定した結果が同じであることから，混合が均一であることを確認した。測定は理学電機製の示差熱－熱天秤を用いて行った。適当量の試料を金－パラジウム（20％）合金製試料皿に秤取し，試料室を炭酸ガス雰囲気（1 atm）に置換した後，1000 ℃で試料を予備融解した。これを共融点以下に冷却した後，加熱速度5 K/minで1000 ℃まで測定した。

3．結果

アルカリ金属炭酸塩は，融点近傍又はそれ以上の温度で，また，$SrCO_3$は融解する前に熱分解すること，及び，MCFC運転条件下では両極室ともCO_2が存在することから，測定はCO_2雰囲気で行った。1000 ℃までの測定では，$SrCO_3$は焼結が起こるだけで融解しなかった。Li_2CO_3－$SrCO_3$系状態図を右図に示す。Li_2CO_3が75モル％の点に共融点が現れた。Li_2CO_3が約30モル％以下では，1000 ℃では均一な溶融相は得られなかった。同様な結果が，他のアルカリ金属炭酸塩－$SrCO_3$系についても見られた。



Li_2CO_3－$SrCO_3$系状態図

Y. Miyazaki, M. Yanagida, S. Tanase, K. Tanimoto, T. Kodama

E 208

溶融炭酸塩の導電率測定

大阪工業技術試験所　児玉昭雄，宮崎義憲，柳田昌宏
°棚瀬繁雄，谷本一美

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池の新規電解質材料の開発のためには、炭酸塩の溶融状態での導電率を知ることが不可欠であるが、腐食性の高い溶融炭酸塩の導電率の正確かつ迅速な測定は、従来、かなり困難であった。そこで、溶融炭酸塩の導電率を精度良く容易に測定できる装置を試作し、各種の溶融アルカリ炭酸塩の導電率を調べたので報告する。

2．方法

実験では試薬特級の炭酸塩又は、それらを再結晶により3回精製したものを用いた。また、混合炭酸塩は、250°Cで乾燥した単塩を所定量秤量し混合して得た。これらの炭酸塩は金とパラジウム（20%）の合金でできた容器に入れ、炭酸ガスを200cc/min流しながら電気炉にて融解し所定の温度にて導電率を測定した。なお、電極は容器と同じ材質で、電導度セルは高純度アルミナの焼結体である。セル定数は予め硝酸カリウムを用いて決めた。導電率はソーラトロン1170周波数応答分析器と1186電気化学インターフェースを用い、1Hz～100kHzの範囲でインピーダンスを測定し、複素平面上でのコール・コールプロットの高周波数側への外挿値とセル定数から求めた。

3．結果

炭酸リチウム，炭酸カリウムでは、試薬特級のものと精製したものの導電率に有意の差が認められなかったので、以後の実験では試薬特級の炭酸塩を用いることにした。図1に炭酸リチウム－炭酸カリウム系の各種組成の溶融塩の導電率の温度依存性を示した。単塩ではJanz[1]らの結果との良い一致が認められた。図2に900°Cへ外挿した導電率及び導電の活性化エネルギーと組成の関係を示した。この系では、炭酸カリウムの含有量の増大とともに導電率が低下すること並びに活性化エネルギーが単塩より混合塩で大きくなることが認められた。

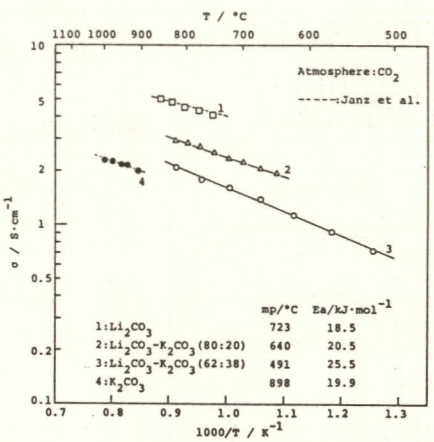


図1　各種溶融炭酸塩の導電率の温度依存性

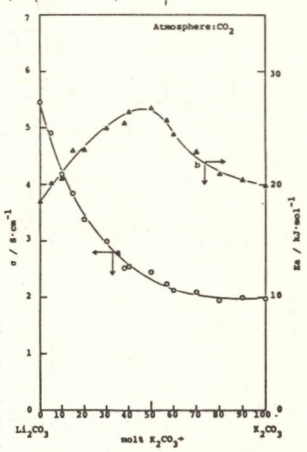


図2　900°Cにおける導電率及び導電の活性化エネルギーの組成との関係

1) G.J. Janz et al., J. Electrochem. Soc., 108, 1052 (1961).

T. Kodama, Y. Miyazaki, M. Yanagida, S. Tanase, and K. Tanimoto

E 209

溶融炭酸塩型燃料電池内の電流・温度分布の解析

日立・機械研究所 °藤村秀和，小林成嘉

1. 目的 燃料電池性能に関係する因子は、電極の微細構造、材料、ガスの物性値から、ガス流路形状，圧力，ガス利用率及び電池温度まで数多くあり、各因子の性能に及ぼす影響度を定量的に把握することが電池設計にあたっては必要不可欠である。そこで、現象の基礎式に基づいた電池性能解析プログラムを開発し、今回、ガス流路形状及びガス組成が電流密度，温度分布に及ぼす影響について検討した。

2. 解析方法 本計算プログラムの全体の概要を図1に示す。電流密度を計算するループと電解質，両電極、セパレータの温度を計算するループとに大きく分かれるが、電流密度は電気化学反応やガスの溶解、拡散、電導度等に温度の影響を受け、また逆に電池温度は反応熱に関して電流密度の影響を受ける。したがって電流密度と温度の相互の干渉が収束するまで両ループにまたがり繰り返し計算を行う構成になっている。なお過電圧の計算では、電極の微細構造をモデル化し、ガスの物性値も考慮して計算を行っている。

3. 結果 本プログラムを用いて、表1の条件で計算した直交流タイプの電池の電流密度分布と温度分布の1例を図2 (a),(b) にそれぞれ示す。

表1. 計 算 条 件

ガス組成 (vol%)							ガス利用率 (%)		電池電圧
アノード				カソード					
H_2	CO_2	H_2O	N_2	CO_2	O_2	N_2	アノード	カソード	(V)
60	17	23	0	29	15	56	75	50	0.875

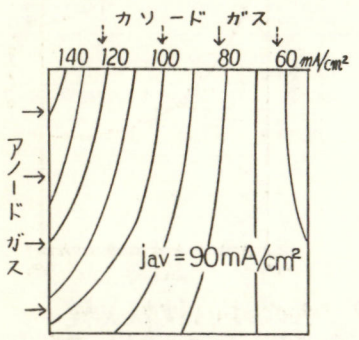
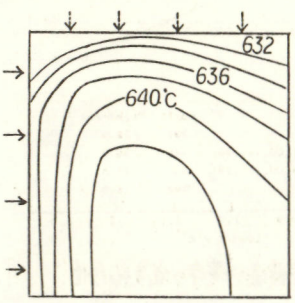


図2 (a) 電流密度分布



(b) 温度分布 (電解質)

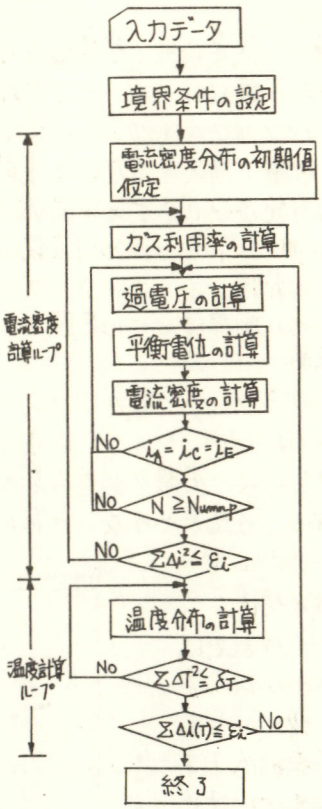


図1. 本解析プログラムのフローチャート

文献 1) G. Wilemski, J. Electrochem. Soc. 130, 117 (1983)

H. Fujimura, N. Kobayashi

E210

溶融炭酸塩型燃料電池の開発（2）

アノード（燃料極）のクリープ特性について

三菱電機（株）中央研究所　藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明，平田郁之

1．目的　発電効率が高く，次世代の燃料電池として期待されている，溶融炭酸塩型燃料電池の燃料極には，従来ニッケルを主成分とする，焼結多孔質体が用いられている。しかし電池の長期運転中には，電極の構成粒子の焼結や，電極の厚みが減少するという問題点がある。これらの問題点を解決するための一つの方法である燃料極へのアルミン酸リチウムの化学的な含浸がクリープ特性に与える影響について報告し，同時に電解質の添加量，温度によるクリープ特性の影響についてあわせて報告する。

2．方法　ニッケル粉末の焼結多孔質体（ポロシティ80%）に，アルミン酸リチウムを，5wt%，15wt%，23wt%含浸させた試料に，電解質をこの試料の細孔体積だけ添加し，700℃の燃料雰囲気下で65時間，3.5kg/cm²の荷重をかけ，試験前後の厚みを測定した。また15wt%のアルミン酸リチウムを含浸させたニッケル多孔質体及び全く含浸していないニッケル多孔質体に，電解質添加量を試料の細孔を満たした場合を100vol%として，30vol%，50vol%，70vol%，100vol%と変化させ，同様な試験を行なった。さらにアルミン酸リチウムを15wt%含浸した試料及び，含浸しない試料について，電解質を100vol%添加して650℃，700℃，750℃で試験を行なった。

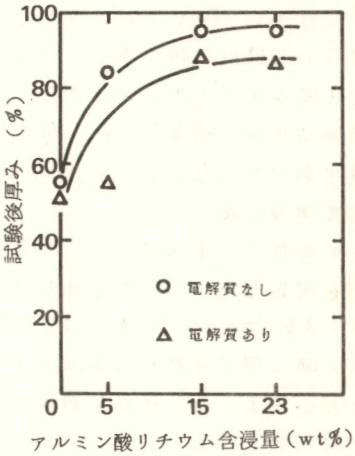


図1 アルミン酸リチウム含浸量の影響

3．結果　図1に示すように，電解質を満たした場合アルミン酸リチウムを含浸しない試料では，厚みの減少が試験前の厚みに対して49%であったのに対し，15wt%のアルミン酸リチウムの含浸によって，15%の厚み減少に抑制され，この含浸の効果が確認された。一方アルミン酸リチウムの含浸量を15wt%以上に増加させた場合，15wt%含浸に比して著しい改善はみられなかった。

また電解質の添加は，燃料極の厚みの減少量を増大させたが，30vol%以上での電解質の添加では，添加量による顕著な差はなかった。

温度の影響は，高温になるほど，厚みの減少量が増大する図2のような結果を示したが，650℃～750℃の温度範囲でアルミン酸リチウム含浸が，燃料極の厚みの減少防止に効果があることが明らかである。

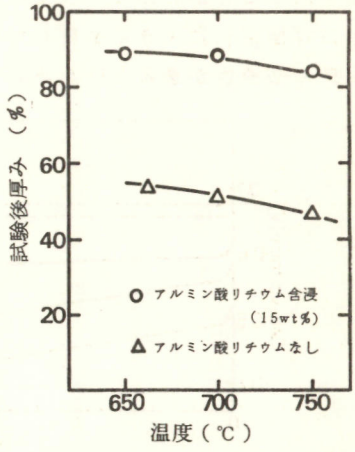


図2 温度の影響

Y. FUJITA, H. URUSHIBATA, K. SATO, T. MURAHASHI, I. HIRATA

E 211

溶融炭酸塩型燃料電池の開発（3）
ー単セルの負荷特性についてー

三菱電機（株）中央研究所　°漆畑広明，佐藤一直，藤田洋司，村橋俊明，平田郁之

＜目的＞　次世代の燃料電池として開発を進めている溶融炭酸塩型燃料電池について当社では，大型化を目標としたスタック試験と，電池を構成するコンポーネントの開発を目的とした単セル試験を行っている。将来の実用化のためには，長期にわたる安定な負荷特性が要求される。そこで，本報告では，ＭＣＦＣ単セルにおけるセル電圧の時間変化を，負荷電流密度，ガス利用率，ガス組成をパラメーターとして検討した結果について報告する。

＜方法＞　ＭＣＦＣセルは，電極面積１１㎠のものを使用した。燃料極は，ニッケル粉末の多孔質焼結体であり$LiAlO_2$の含浸処理をしたものを用いた。また空気極には，NiOの多孔質体を使った。タイルは，Li_2CO_3，K_2CO_3と$LiAlO_2$の混合物をホットプレスして成形したものを使用した。セル運転温度は６５０℃であり，燃料ガスには$H_2-20\%CO_2$，酸化剤ガスには，Air－３０％CO_2を用いた。また，燃料ガスは，４５℃水中にバブリングして加湿した。

＜結果＞　下図に示すような電流密度，利用率，ガス組成の条件下でセル電圧の時間変化を測定した。ＡとＢを比較すると，Ａ（１５０mA／㎠）では安定したセル電圧を示すが，Ｂ（２５０mA／㎠）の場合は，時間とともにセル電圧が低下した。１５０mA／㎠の場合は燃料，酸化剤ガス利用率が８０％であってもセル電圧の低下はなかった。ＢとＣを比較するとわかるように，燃料利用率をさげても電圧低下は改善されず，Ｄに示されるように空気利用率をさげることにより電圧低下率が小さくなった。また，ＥとＢを比較すると，酸化剤ガスを３３％O_2-CO_2に変えることにより，２５０mA／㎠の電流密度でも安定したセル電圧を示すことがわかる。以上の結果から，空気極の分極状態が高電流密度におけるセル電圧の時間変化に大きく影響していると考えられ，今後，空気極側の電極材料および構造に改良の必要性があるといえる。

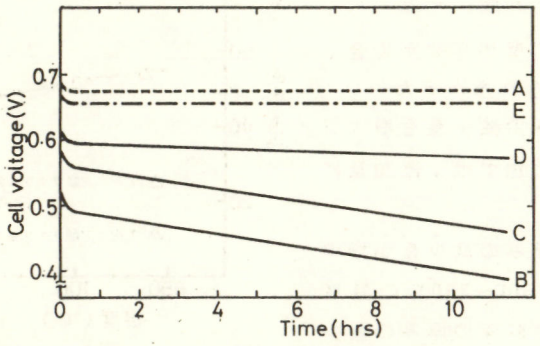


図 1.　セル電圧の時間変化

実　験　条　件

	電流密度	利用率（％）	
	（mA／㎠）	燃料側	空気側
A	１５０	６７	６７
B	２５０	６７	６７
C	２５０	４０	６７
D	２５０	４０	４０
E	２５０	６７	６７＊

＊　$CO_2-33\%O_2$使用

H. URUSHIBATA,　K. SATO,　Y. FUJITA,　T. MURAHASHI,　I. HIRATA

E 212

固体電解質薄膜の作成と燃料電池への応用 (1)

東京工業大学総合理工学研究科

°住谷 秀一, 並河 建, 山崎 陽太郎

1. 目的 固体電解質を用いた燃料電池は、電解質の電気抵抗による損失を低減するために、電解質の薄膜化が必要である。著者らはニッケル基板上に、多孔性Ni負電極と一体化したジルコニア(ZrO_2)系薄膜セルを作製し、その発電に成功している。[1,2,3,4] しかし、正電極に関してはまだ多くの問題点を残している。本報告では、正電極の作成法に改良を加え、より安定した固体電解質薄膜セルを作製する方法について述べる。

2. 方法および結果 薄膜セルの作製法を図1に示す。ニッケル板(50 x 25 x 1 mm、純度3N)を薄膜固定用基板として用いた。基板は鏡面研磨後、800℃、1h大気中で酸化することにより、表面が厚さ約6μの酸化ニッケル(NiO)層で覆われるよう前処理をした(図1a)。真空度 1×10^{-5} Torr 以下、基板温度250℃の条件の下で図1bに示すようにジルコニウム(純度3N)、イットリウム(純度4N)を電子ビーム蒸発源を用いて交互に蒸着した。イットリウムの膜厚はジルコニウムに対して8 mol%になるよう制御した。蒸着膜は大気中で900℃、1h酸化し、この蒸着、酸化の工程を5回繰返すことにより膜厚8μの部分的に安定化した ZrO_2/Y_2O_3 薄膜を基板上に作成した(図1c)。その後、図1dに示すように、絶縁層として SiO_2 を ZrO_2/Y_2O_3 膜上に、正極となる部分を除いて、膜厚約9000 Å蒸着した。次に基板全体をパラフィンコートし、セルとなる部分のパラフィンを除去した後、露出したニッケル基板を塩化第二鉄水溶液(濃度0.25 mol/l)でエッチングすることにより、NiO層を露出させた(図1e)。パラフィンを除去した後、正電極となるPt-Pd合金をシャドウイング法により約2000 Å蒸着した(図1f)。負電極はセル作動時に、NiO薄膜層が燃料ガス(H_2)により還元され、多孔性Ni電極となる。SiO_2 絶縁層は正電極から負電極側への短絡電流を阻止し、かつ正電極および集電体層を効果的に形成するために必要であると思われる。

ZrO_2 膜および ZrO_2/Y_2O_3 膜の電気抵抗、SiO_2 膜による絶縁効果、作製した薄膜セルの発電特性などについても報告を行なう予定である。

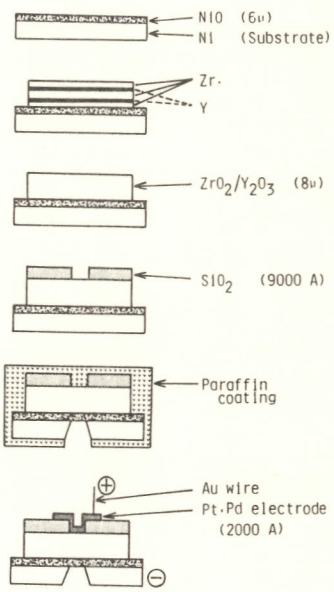


図 1. ZrO_2/Y_2O_3 薄膜セルの作製法

〔文 献〕

1) 斎藤、山崎、並河、佐藤 電化秋季大会要旨集 P.33 (1981)
2) 金井、山崎、並河、佐藤 電化秋季大会要旨集 P.81 (1982)
3) 山崎、金井、並河、佐藤 電化50回大会要旨集 P.51 (1983)
4) 並河、山崎、佐藤 日本化学会誌 1 P.103 (1983)

S. sumiya, T. namikawa, Y. yamazaki

高温・低温化学

F 103～F 112

F 会 場

F 103

溶融塩電解によるアルカリ金属バナジウムブロンズの合成

山梨大 工学部 金子 吉一，田草川 博，○児島 弘直

1．目的：バナジウムブロンズの合成法としては従来粉末焼結法が用いられてきた。溶融塩電解法は反応速度の制御が比較的容易に行うことができ、電極での酸化還元反応を行うことにより不安定な原子価を含む化合物を高温で合成するのに有利な方法である。この研究ではリチウム電池の電極として注目されているリチウムバナジウムブロンズをバナジン酸塩を含む溶融塩の電解により合成する際の諸条件を検討した。

2．実験方法：電解浴としてメタバナジン酸リチウム（$LiVO_3$），V_2O_5との混合物あるいはV_2O_5を含む硫酸塩を用いた。白金るつぼ中に約200gの電解浴をいれ、温度600～800℃アルゴンガス雰囲気で電解を行った。

種々の電圧、電流密度および浴組成で電解を行い、電解生成物について化学分析，粉末X線回折法および赤外吸収スペクトルなどの測定を行った。

3．結果および考察：白金線を両極に用いて溶融メタバナジン酸リチウムの700℃における電流－電圧曲線を測定すると図 1.に示すように0.43Vの分解電圧がえられた。この値は、200℃，$NaHSO_4-KHSO_4$混合溶融塩中での5価のバナジウムイオンの4価への還元電位がIngramらによる0.46Vとほとんど等しい。1.0Vの定電位電解を試みると約2時間で樹枝状の析出物がえられ、粉末X線回折の結果は$\gamma-LiV_2O_5$であることを示していた。陽極に炭素棒を用いて電解すると、電解電流密度が大きいほど炭素棒の消耗が著しいことからも陽極では酸素が生成しているのではないかと思われる。これらのことより$LiVO_3$の電解によるリチウムバナジウムブロンズの合成では、$4LiVO_3 = 2LiV_2O_5 + Li_2O + 1/2O_2$のような反応式が考えられる。

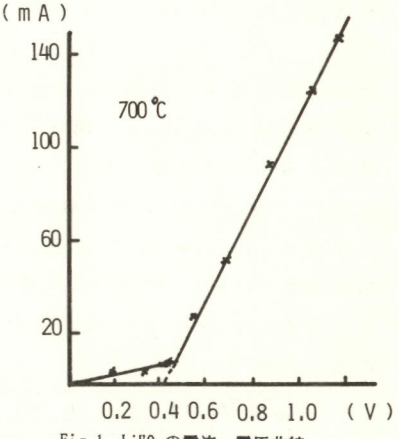


Fig.1 $LiVO_3$の電流－電圧曲線

陰極に白金線、陽極に炭素棒を用いて0.74A／㎠の定電流電解を2時間行うと、長さ7㎜、幅2㎜、厚さ0.6㎜の長方形板状の$\gamma-LiV_2O_5$の結晶がえられた。この結晶の平らな面をラウエ法で測定した結果は（001）面であり、電解生成物は(010)の方向に成長しやすいことが明らかになつた。比較的大きい電流密度1.6A／㎠で10時間定電流電解を行うと、黒色光沢のある平滑な面（10㎜×10㎜）をもつ結晶がえられた。その電解電位の経時変化は、電解初期は2.0Vで、約1.5時間後には1.6Vに降下し、それから上昇し9時間後には2.5Vになった。電圧降下は析出物による電極面の広がりであり、電圧上昇は結晶が電極近傍を覆うためであると考えられる。

M.D.Ingram,J.A.Duffy,S.M.Frbes,J.Appl.Electrochem.1,53(1971)

Y.Kaneko,H.Tagusagawa,H.Kojima

F 104

塩化ジルコニウム（IV）からの炭化ジルコニウム粉末の合成

（埼玉大学工学部）

°池田　勉，森　利之，飯田　武揚，三田村　孝

［1］目的　ハロゲン化物法による高融点遷移金属非酸化物の粉末合成の一環として，塩化ジルコニウム（IV）（$ZrCl_4$）からの炭化ジルコニウム（ZrC）粉末の合成を試みた。還元金属には，マグネシウム（Mg）及びアルミニウム（Al）粉末（-200mesh)を用い，ZrCの生成機構を比較すると共に，その有効性を検討することを目的とした。

［2］方法　試料は不活性雰囲気のグローブボックス中で，$ZrCl_4$，還元金属（Mg 又は Al）及び活性炭を所定の混合比で調製し，約0.5 gを黒鉛ボートにのせ石英反応管に装填し，合成装置に接続した。反応系内を数回アルゴンガス置換したのち，150 ～ 200 ml/min の流量でアルゴンガスを流通させた。反応は300° ～ 1100° C の温度範囲，5 ～ 240 min の時間で行った。生成物の解析には，粉末X線回折試験，けい光X線分析，走査型電子顕微鏡を用い，またDTA－TGを併用して反応機構の解析を行った。

［3］結果　$ZrCl_4$ - Mg - C 系（1：2：1，mol ratio）及び $ZrCl_4$ - Al - C系（3：4：3，mol ratio）の各反応温度における各種生成物を，図1に示す。Mg系では還元反応は 300° Cより開始し，500° C 以上で ZrC が確認された。しかし不純物等の影響により 400° C 以上で MgO が，1100° C で ZrO_2 が認められた。そこで Mg 混合比を増加させ，$ZrCl_4$ ： Mg ＝ 1：3（mol ratio）にしたところ，ZrO_2 は認められなくなった。800° C 以上では，生成物を 1N HCl で洗浄することにより $MgCl_2$ 及び MgO は溶解し，ZrC 粉末（粒径 0.2 ～ 0.3μm）を単離することができた。Al系では，Mg系同様還元反応は 300° C より開始した。500° C 以上で合金相（Al_3Zr）が生成し，700° C では合金相のみとなった。ZrC は 800° C 以上で認められ，1100° C では ZrC 単相となった。Mg と Al の有効性を比較するために，$ZrCl_4$ の昇華損失率を求めた。結果を図2に示す。Mg系 及び Al系共に同様な傾向を示すが，1100° C において，$ZrCl_4$ の昇華損失率は Al系で 65.5 % に達したが，Mg系では2.5 % と低く，また分散性も良かった。従って$ZrCl_4$ から ZrC 粉末を合成する際は，Al より Mg を還元金属に用いた方が有利であることがわかった。

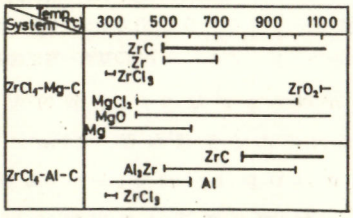


Fig. 1 Effect of reaction temperature on the products obtained by heating the powder mixtures of $ZrCl_4$-Mg-C (1:2:1, mole ratio), and $ZrCl_4$-Al-C (3:4:3, mole ratio) in Ar gas flow　Holding time : 1 h

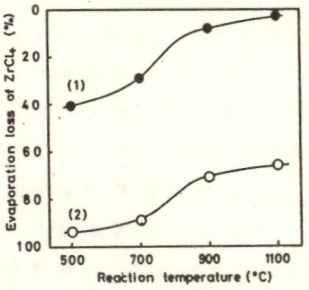


Fig. 2 Relationship between evaporation loss of $ZrCl_4$ and reaction temperature in the reaction of the systems (1) $ZrCl_4$-Mg-C (1:2:1, mole ratio) and (2) $ZrCl_4$-Al-C (3:4:3, mole ratio)　Holding time : 1 h

T.Ikeda, T.Mori, T.Iida and T.Mitamura

F 105

酸素雰囲気における複合フエライトの安定性

横浜国立大学　工学部　○新井 博之、太田 健一郎

目的　複合フエライト電極は、水溶液系及び溶融塩系において幅広い用途に活躍が期待されている。これは、鉄が主成分の酸化物である複合フエライトの優れた耐食性、並びに低公害、低価格という特性をいかしたものである。本研究では現在クリーンかつ高効率なシステムとして注目を集めている溶融炭酸塩燃料電池の酸素極の電極材料として酸化ニッケルの代わりにこの複合フエライトを利用することを考え、その基礎的知見として複合フエライトの高温、高酸素雰囲気中での安定性に関して検討を行った。

方法　測定試料は、3 mmφのペレット状の複合フエライト$M_xFe_{3-x}O_4$ (M＝Ni,Co,Zn,x＝0.16～0.92)をダイヤモンドカッターにより長さ5 mm に切断し、セラミックるつぼに入れ熱天秤内につるした。反応による変化はこの熱天秤による重量変化で測定した。温度は溶融炭酸塩燃料電池の条件である550℃～750℃とし、一定温度のもとで$Ar-O_2$混合ガスと平衡させて変化を追った。酸素分圧はArガスとO_2ガスを流量計にて混合比を変化させ、$P_{O_2}=1\sim10^{-3}$atm,ガス流量500 cm^3/min で行った。TG 測定後の試料は粉末化し、X線回折による分析を行った。

結果　図1に750℃,P_{O_2}＝1 atm における$Ni_{0.33}Fe_{2.67}O_4$のTG 曲線を示す。重量増加は、このフエライト中の2価のFeが3価に酸化される時に反応吸収される酸素量を表わすと思われる。図1より750℃保持初期においては、重量増加すなわち酸化速度が速いがその後徐々に重量増加量は減少していき、放物線的な挙動を示している。これは反応が固体内の拡散により律速されているためと思われる。45時間後の反応率は、$Ni_{0.33}Fe_{2.67}O_4$中の2価のFeが全て3価に酸化されFe_2O_3が生成する場合、11%であった。この試料及び反応前の試料のX線回折結果を図2に示す。反応前と45時間後の試料では回折線にほとんど差異は認められなかったが、45時間後の試料では粉末化の際、若干赤味がかった色彩を帯びていたことを考慮するとFe_2O_3は生成しているが微量のためX線回折には現われなかったものと思われる。また550℃,$P_{O_2}=1\sim10^{-2}$atmでの$Ni_xFe_{3-x}O_4$(x＝0.33～0.87) においては、2価のFeの多いx＝0.33,P_{O_2}＝1 atmの試料において45時間後4.9 g/m^2の重量増加があった他には重量増加は認められず、この条件下では特に高ニッケルフエライトは比較的安定に存在し得るものと推定される。以上により複合フエライトは数十時間の範囲では酸素雰囲気で充分安定に存在し得るが、実用を考慮した1万時間を越える安定性を得るには改善が必要であることが分った。

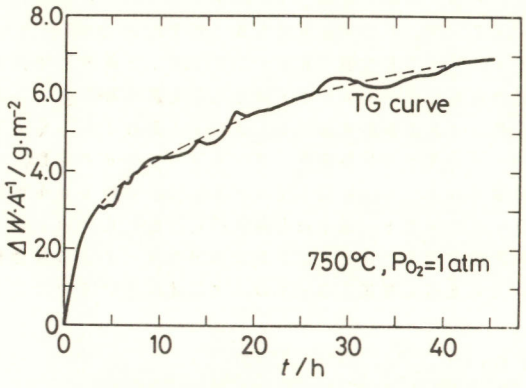


図1．$Ni_{0.33}Fe_{2.67}O_4$の熱重量曲線

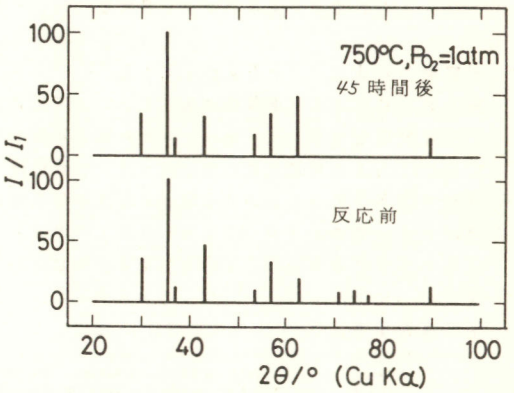


図2．$Ni_{0.33}Fe_{2.67}O_4$のX線回折

H. Arai, K. Ota

F 106　溶融3元系$LiNO_3-NaNO_3-KNO_3$共融混合物の陽イオンの内部移動度

東京工業大学総合理工学研究科　明石潤子・岡田勲

（はじめに）

我々は種々の溶融2元系アルカリ硝酸塩における陽イオンの内部移動度を測定した結果，Li^+, Na^+, K^+のようなイオン半径の比較的小さなイオンの移動度は共存イオンに関係なく混合塩のモル体積，すなわち陰イオンの数密度の関数で表わされるという事実を見出した。[1-3] これは共通陰イオンを有する3元系でも成立するという予測の基に$LiNO_3-NaNO_3-KNO_3$共融混合物（30－17－53 mol%）の陽イオンの内部移動度を測定した。

Table 1

T/K	ε_{LiNa}	ε_{NaK}	ε_{KLi}
473	-0.067±0.002	0.011±0.001	0.056±0.002
523	-0.094±0.002	0.087±0.003	0.006±0.003
543	-0.027±0.001	0.013±0.001	0.014±0.001
573	-0.070±0.002	0.023±0.002	0.047±0.002
593	-0.088±0.002	0.035±0.003	0.052±0.003
633	-0.117±0.002	0.019±0.001	0.098±0.002
673	-0.118±0.003	0.020±0.002	0.098±0.003

Table 2　Internal mobility/$10^{-8}m^2v^{-1}s^{-1}$

T/K	b_{Li}	b_{Na}	b_K	b_{Li}*	b_{Na}*	b_K*
473	1.44	1.54	1.53	1.45	1.63	1.68
523	2.39	2.62	2.41	2.14	2.53	2.47
543	2.81	2.88	2.85	2.46	2.95	2.82
573	3.33	3.57	3.49	2.94	3.60	3.37
593	3.71	4.04	3.91	3.30	3.94	3.76
633	4.36	4.91	4.82	4.02	4.93	4.58
673	5.10	5.74	5.63	4.76	5.76	5.42

* Calculated values by the equation (5) using parameters in Ref. 1)-3).

（実験）

相対内部移動度差は従来用いてきた向流電気泳動法（Klemmの方法）を用いて測定した。数時間の泳動後分離管を数cmの長さに切り各切片の陽イオンを炎光分析法により定量し，泳動による濃度変化から下に定義するε_{12}, ε_{23}, ε_{31}を求め，すでに知られているこの混合物の電導率κと加成性を仮定して求めたモル体積Vから，各陽イオンの内部移動度b_1, b_2, b_3（1，2，3はそれぞれLi，Na，Kを表わす）を求めた。

$$\varepsilon_{12}=\frac{b_1-b_2}{\bar{b}};\quad \varepsilon_{23}=\frac{b_2-b_3}{\bar{b}};\quad \varepsilon_{31}=\frac{b_3-b_1}{\bar{b}} \qquad (1)$$

$$\bar{b}=p_1b_1+p_2b_2+p_3b_3=(\kappa V/F) \qquad (2)$$

$$p_1+p_2+p_3=1 \qquad (3)$$

ただしpはモル分率，κは電導率，Fは Faraday 定数を示す。

（1），（2），（3）式より

$$b_1=\frac{\kappa V}{F}(1-\varepsilon_{31}p_3+\varepsilon_{12}p_2)$$

$$b_2=\frac{\kappa V}{F}(1-\varepsilon_{12}p_1+\varepsilon_{23}p_3) \qquad (4)$$

$$b_3=\frac{\kappa V}{F}(1-\varepsilon_{23}p_2+\varepsilon_{31}p_1)$$

に従ってb_1, b_2, b_3を求めた。

（結果と考察）

求められた種々の温度におけるεの値を表1に示す。表から明らかなようにこの温度範囲では常に$b_{Li}<b_K<b_{Na}$となり，NaとLi，KとLiの間にChemla効果が起る。

我々はこれまで2元系アルカリ硝酸塩$(M_1-M_2)NO_3$（$M_1 \leqq M_2$ in ionic radius）において

$$b_{M_1}=\{A/(V-V_0)\}\exp(-E/RT) \qquad (5)$$

が経験的に成立つことを見出してきた。パラメータA，V_0，Eの値（Ref. 1，2，3参照）は共存陽イオンにほとんど無関係であった。この関係式がどの程度この3元系に当てはまるかを調べるために，表2に実験値を（5）式に従って求めた値と比較した。NaとKの移動度は（5）式でよく表わされ，3元系においてもモル体積すなわち硝酸イオンの数密度（$\rho=N/V$; ρは数密度，Nは Avogadro 数）の関数で表わされることが分り我々の仮説の妥当性が確認された。b_{Li}に関しては（5）式より約10%実験値は大きい値を示すが，2元系（Li－Na）NO_3においてb_{Li}はやはり特異的に（5）式で示されるよりやや大きな値を示しているので3元系において特異的な現象ではなく，これは多分Na^+による扇動効果（agitation effect）[1,3]によると思われる。（5）式の意味の解釈についてはすでに述べているのでここでは割愛する。

References
1) C. Yang, R. Takagi and I. Okada, Z. Naturforsch., 35a, 1186 (1980).
2) I. Okada, R. Takagi and K. Kawamura, Z. Naturforsch., 36a, 381 (1981).
3) C. Yang, R. Takagi and I. Okada, Z. Naturforsch., 38a, 135 (1983).

Akashi Junko　Okada Isao

F 107

$MgCl_2$-NaCl および $MgCl_2$-KCl 2元系混合融体の屈折率

千葉大学工学部合成化学科

○富永亮二　岩舘泰彦　五十嵐一男　持永純一

1．目的

溶融塩混合系において，$MgCl_2$-KCl系はモル体積や表面張力などに特徴ある物性を示す。これは，Mg-Cl間の共有結合性により融体中に錯体が形成されるためであると考えられている。本研究では，$MgCl_2$-NaCl 及び $MgCl_2$-KCl 系の屈折率を測定することによって電子分極率を算出し，組成変化に伴う分極効果について考察した。

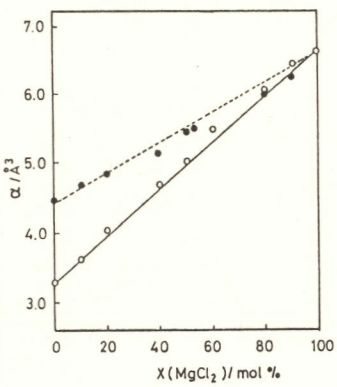
2．方法

プリズム法により屈折率を測定した。装置の概略は省略するが，本装置は，石英プリズムセル，電気炉，偏角測定盤，カセトメーター，及び光源からなり，プリズム頂角は反射臨界角及び光路長を考慮し，約40度に設定した。頂角は KNO_3 を標準試料として文献値から算出した。最小偏角は偏角測定盤により1分まで読み取ることができる。光源としては，分光光度計のモノクロメーター部を使用した。

なお，測定に使用したNaCl及びKClは，減圧下で8時間の加熱脱水を行なった後，溶融固化した。一方，$MgCl_2$は，$TiCl_4 + Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$ なる反応で生じた $MgCl_2$ を減圧下900°Cで昇華させ精製した。

3．結果

屈折率の測定結果を温度因子を含めたCauchyの近似式として整理し，無限大波長に外挿して求めた屈折率の値からClausius-Massottiの式を用いて，各融体における電子分極率を算出した。この結果を図に示す。電子分極率は電子の振動子強度に比例し，単純混合融体の場合，各イオンの振動子強度は組成の変化を受けない。したがって，融体全体としての電子分極率は組成に対して一次であると考えられる。図から明らかなように，$MgCl_2$-NaCl系は直線性を示すのに対し，$MgCl_2$-KCl系では，わずかではあるが直線からのずれが見られる。このことは，イオンの錯体形成に伴って振動子強度項の中の電子遷移に変化が生じるためと思われる。しかし，Coulombカとイオンの大きさが溶融塩の構造を支配するというBiggin ら[1]の指摘から，電子分極による構造への寄与は比較的小さいと推定される。



Electronic polarizability of $MgCl_2$-NaCl and $MgCl_2$-KCl melts at 800°C.
○: $MgCl_2$-NaCl, ●: $MgCl_2$-KCl.

1). S.Biggin, M.Gay and J.E.Enderby, J. Phys. C **17** (1984)977.

J.Tominaga, Y.Iwadate, K.Igarashi and J.Mochinaga

F 108

溶融チオシアン酸セシウムの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　岩舘泰彦　持永純一
(日本原子力研究所)　大野英雄

1. 目的　アルカリ金属チオシアン酸塩MSCNは、アルカリ金属硝酸塩MNO_3などと同様に多原子陰イオンを有し、比較的低い融点を持つ興味ある物質である。これらの融体の諸物性値及び構造に関する一連の研究の一環として、既に溶融NaSCN及びKSCNの構造を報告した。今回それに続いて、溶融CsSCNの構造をX線回折法により検討したので報告する。

2. 方法　試料は市販の特級試薬を減圧下、160℃で6時間脱水したものを使用した。強度の測定は、MoKα線(λ=0.711 Å)を用い、試料水平型X線回折装置により、3°≦Θ≦50°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、これによって次式で定義される相関関数g(r)及び動径分布関数D(r)を求めた。

$$g_0=(\Sigma_n \bar{K}_n)^2/\rho_0 \qquad i(Q)=\left[I_{eu}^{coh}(Q)/\Sigma_n f_n(Q)\right]-1$$

$$g(r)=1+\Sigma(\bar{K}_n)^2/(2\pi^2 g_0 r)\int_0^{Q_{max}} Q\cdot i(Q)\sin(r\cdot Q)\,dQ \qquad D(r)=4\pi r^2 g_0 g(r)$$

ここで$\bar{K}_n$, f_nはそれぞれ、n原子の有効電子数、原子散乱因子、ρ_0は数密度を示す。

3. 結果　得られた相関関数g(r)、動径分布関数D(r)及び関数D(r)/rをFig. 1に示す。g(r)曲線は、1.15, 1.65, 2.80, 3.60, 5.00Åにピークを持つ。このうち1.15 Å及び1.65 Åのピークは、それぞれSCN^-イオン中のC－N、S－C間の相関によるものであり、また2.80 Åの肩状のピークは、S－N間の相関によるものであると思われる。これらの原子間距離及び配位数の考察から、SCN^-イオンの構造は、NaSCNやKSCN融体中におけると同様に、直線構造を持つことが明らかになった。

CsSCNは1価－1価の溶融塩であるので、溶融アルカリハライドの融体構造と大きくは変わらないと考えられる。したがって、g(r)の3.60 Å付近のピークは、陽イオン－陰イオンの相関、すなわちCs^+－SCN^-イオン対の寄与によるものであり、また5.00 Å付近のピークは、陽イオン－陽イオン及び陰イオン－陰イオンの相関、すなわちCs^+－Cs^+, SCN^-－SCN^-の寄与によるものであると考えられる。SCN^-イオンのまわりに配位するCs^+イオンの配置について、干渉関数比較法により検討した結果、直線状SCN^-イオンの垂直方向のほぼ中央部に3～4個存在する確率が最も高いことが明らかになった。

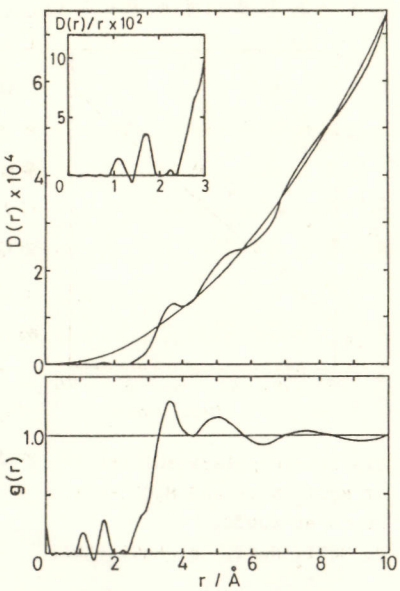


Fig.1 g(r),D(r) and D(r)/r curves of molten CsSCN at 230℃

M.Murofushi, K.Igarashi, Y.Iwadate, J.Mochinaga, H.Ohno

F 109　溶融硫酸水素アンモニウム～硫酸水素ナトリウムの溶解特性

山梨大工　平山成生，日方元，前田仁徳
初鹿敏明，鈴木喬

1．我々は、これまで低融点溶融塩の開発を目的としてギ酸アンモニウム系溶融塩を中心に各種金属酸化物に対する溶解特性を検討してきたが，今回は，硫酸水素アンモニウム及び硫酸水素ナトリウムが100～200℃の融点を持ち，しかもこれらの混合物が低温で溶融して高い流動性を持つことに着目して，五酸化バナジウムをこれら溶媒中へ溶解させ，この溶解特性を従来のギ酸アンモニウム系浴と比較検討することを目的とした。

2．硫酸水素アンモニウムと硫酸水素ナトリウムを混合し，ホットプレート上で150℃で加熱溶融したものに五酸化バナジウムを添加，溶解した。この混合浴に対する五酸化バナジウムの溶解度測定は重量法により測定したうえ，可視吸光々度法により測定した。また，溶存状態を検討するために150℃における浴の可視吸収スペクトルを測定し，従来のギ酸アンモニウム系の浴と比較した。

3．硫酸水素アンモニウムと硫酸水素ナトリウムの混合浴に五酸化バナジウムを溶解すると橙色となって溶解する。この浴に対する五酸化バナジウムの溶解度は8.2g/100gであった。ギ酸アンモニウム系の浴との比較を表1に示す。また，この時の可視吸収スペクトルの結果を図1に示す。この図からギ酸アンモニウム系浴の場合，溶液も青色であり，620nm付近にピークを示すことから浴中ではV(Ⅳ)はV(Ⅲ)に還元溶解している。これに対して硫酸水素アンモニウム～硫酸水素ナトリウム浴では440nm付近にピークを示し，液色も橙色であることから液中ではバナジン酸としてV(Ⅴ)のまま溶解しているものと考えられる。また，電解後もギ酸アンモニウム系浴では420nm付近に肩が現れ，620nm付近のピークが明確になるのに対して，多少のピークのシフトが見られるが吸収スペクトルに顕著な変化は現れなかった。

Fig. 1　Absorption spectrum of Vanadium compounds in various molten solt

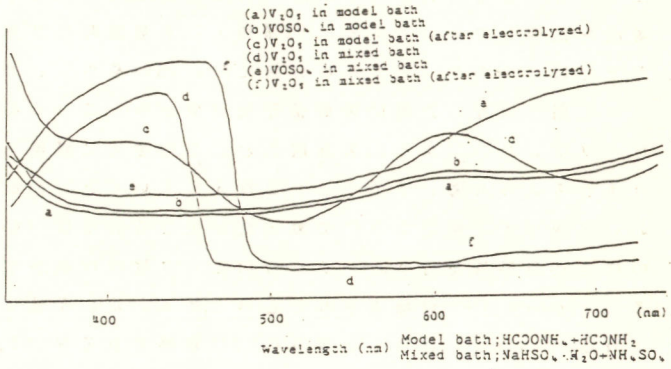


Table 1　Solubilities(g/100g) of V_2O_5 invarious solvent systems

Solvent system	Solubility
$HCOONH_4$	3.5
$HCONH_2$(100cm³) + $HCOONH_4$(20g)	3.1
$HCONH_2$	2.1
$NaHSO_4 \cdot H_2O$(1mol) + NH_4HSO_4(1mol)	8.2

S.Hirayama H.Higata N.Maeda T.Hatusika T.Suzuki

F110 塩化物及びフッ化物融体中の オキサイドイオンの除去

(東北大工) °黒江 聡，麦倉 良啓，仁科 辰夫，板谷 謹悟，内田 勇

1．目的 フッ化物融体中に残存するオキサイドイオンを除去する方法は、HF／H_2処理、酸化剤処理、前電解・・・・等が報告されている。われわれは、先にCl_2を酸化処理のガスとして用いた[1]。今回は、Cl_2と同等以上のオキサイドイオン酸化能力があるCCl_4[2]を使用して、LiCl-KCl及び、FLINAKの精製を行った。

2．方法 試薬；市販の無水特級試薬を７２時間以上真空乾燥した後に、N_2 dry box中で混合し所定の組成にした。電気化学セル；LiCl-KClではパイレックス製のセルを、FLINAKではグラッシーカーボン製のセルを用いた。参照電極には約10mM Ni(Ⅱ)/Ni、または約10 mM Pt(Ⅱ)/Ptの系を用い、外部の融体と液絡を持つコンパートメントで隔離した。測定条件は、５００°C、精製アルゴン雰囲気下である。CCl_4吹き込み；CCl_4を入れた洗浄瓶に乾燥アルゴンをバブリングし、CCl_4蒸気で飽和させたガスを吹き込んだ。

3．結果 a）LiCl-KCl融体中のオキサイドイオンの除去；図１のボルタモグラムは、精製融体中でのO^{2-}の酸化波（実線）と、その後に、CCl_4蒸気を１時間吹き込んだもの（点線）の比較である。(Pt電極) CCl_4吹き込み後は、ピークが消失していることから、十分にO^{2-}が除去されていることがわかる。

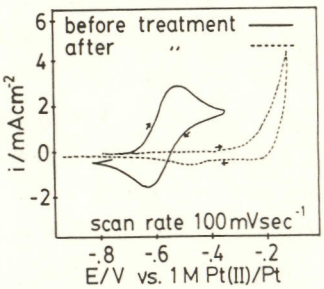


図１ LiCl-KCl融体中での オキサイドイオンの除去効果

b）FLINAKの精製；図２のボルタモグラムは、溶融直後（実線）とそれにCCl_4吹き込み処理を行った後の残余電流を比較したものである。(Pt電極) 未精製時のO^{2-}残存下では、Ptのアノード溶解の前にpre waveを生じ、カソード側へ反転した後に表面還元波が生じる。これらのピークは、O^{2-}によるPt表面酸化と、その還元に帰属されると考えられる。そこでO^{2-}を投入していくと、pre waveに続いて不可逆なO^{2-}の酸化波が生じる。次に、CCl_4の吹き込み処理を行うと、これらのピークはほぼ消失することから、O^{2-}は除去されたと考えられる。この手法によればFLINAK中にはO^{2-}と等量のCl^-が残されるが、CF_4ガスを用いれば、Cl^-残存の問題は生じない。現在CF_4ガスを用いた精製法も検討中である。

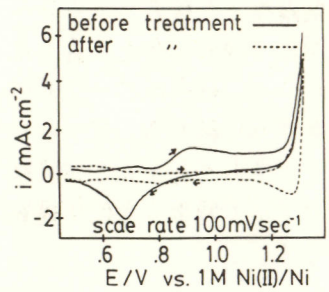


図２ FLINAK中での オキサイドイオンの精製効果

1)内田 勇，外島 忍，電気化学 51,201(1983)

2)G.PICARD, F.SEON and B.TREMILLON, FIRST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MOLTEN SALT CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,49(1983)

S.KUROE, Y.MUGIKURA, T.NISHINA, K.ITAYA, I.UCHIDA

F 111

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5報 ―― 電極設計因子に関する実験的検討 ――

北海道大学工学部　　岡崎方紀，近田昭一　○石川達雄

（目　的）

省電力型アルミニウム製錬プロセスの開発を目的とした標記の実験的研究において、電極の設計ならびに電解条件の選定が極めて重要であることを指摘してきた。

本報においては、著者らが提案した電極群設計手順に従がい、一定大きさの電解槽容器を用いて、各種の二重電極電解槽を作製し、それぞれの電解実験を通じて、作動特性に及ぼす各種設計定数の影響を明らかにするとともに、将来の工業電解槽の設計に有用な知見を得ようとするものである。

（方　法）

電解槽容器は、いずれも内径113 mm の透明石英管であって、5区画の二重電極電解槽を作製するに当り、2つの設計因子を夫々3レベル変化させた計9種類を考えた。すなわち、槽周辺部の上昇路における浴と気泡との体積比V_gを2～5と変化させ、それぞれにつき、槽中心部の浴下降速度を規制する面積比V_mを0.4 ～1.0と変化させた。なお、印加電流密度1 A/cm²に対応するガス許容電流密度i_gとして、75 A/cm²を採用した。

上述のような設計定数を選定すると、浴の均一循環を計り得る電極群の中心孔面積S_c^mおよび周辺部面積$(S_p + S_g)^m$は、次式により確定できる。$S_c^m = m \cdot V_m \cdot V_g \cdot \overline{S}_E \cdot (i_T / i_g)$　$(S_p + S_g) = m \cdot (V_g + 1) \cdot \overline{S}_E \cdot (i_T / i_g)$　ここで、mは二重電極番号に相当し、最下位のそれを1とする。また、$\overline{S}_E$は電極群の平均断面積であり、個々の電極面積S_E^mは槽容器の断面積S_TからS_c^mおよび$(S_p + S_g)^m$を差引いて求まる。

主な電解条件を列記すれば、25 m % $MgCl_2$ + NaCl，750 °C，$AlCl_3$ 濃度3 m %以上，1 A/cm²。定常的な電解実験中、30分毎に印加電流～浴電圧の関係を測定するとともに、その間の塩素発生量から、総括電流効率を算定する。

（結果ならびに考察）

電流～電圧の直線関係を解析して得られる槽効率と総括電流効率とから、正味の電流効率を算定すると、いずれの場合も85～90 %の範囲にあって、正常な電解が進行したと言える。しかし、ある電流以上では、電流～電圧の直線関係から電圧上昇方向にずれが認められ、省電力の観点から、この電流以下で定常電解を行なうべきである。

この臨界電流密度は、主にV_gの値に依存し、電極周辺部の気泡上昇挙動を反映する。臨界電流における槽効率から有効な反応電流を算出し、周辺部における実質的なガス許容電流密度を評価してみると、$V_g = 5$ の場合には、気泡の上昇すべてが浴循環のために寄与していないとみることができる。従って、槽効率の観点ばかりでなく、V_gは3程度で充分であらう。なお、V_gが余り小さい場合には、前述の臨界電流密度が0.4 A/cm²以下になる。また、i_gは60 A/cm²程度とやや小さく設定し、V_mの値は0.4以下に下げうることが判明した。

M．Okazaki，S．Konda and T．Ishikawa

F 112　溶融アルカリハライド中での卑電位領域における電極反応

京都大学 工学部
竹中俊英，伊藤靖彦，大石純

1．目的　溶融アルカリハライド中のかなり卑な電位領域におこる電極反応としては，電極材料との相互作用を伴うアルカリ金属イオンの還元反応，還元雰囲気下で存在するハイドライドイオンの酸化反応などが考えられる。本研究ではこれらの反応について検討を加えた。

2．方法　溶融塩としては，共融組成の塩化リチウム－塩化カリウム混合塩を用い，実験は400℃前後で行なった。作用極には金，鉄，その他を用い，主としてポテンシャルスイープ法によって測定を行なった。またハイドライドイオンは水素化リチウムの形で溶中に添加した。

3．結果　金を作用極としてポテンシャルスイープを行なった場合，Fig. 1 (a)に示されるようにカソーディックな方向にかなり大きなピークが現われた。このピークは溶中に水蒸気を吹込んだ場合にもほとんど影響を受けず，水などの還元によるものとは考えられない。このピークの示す電位で定電位電解を行なった後，金線を発光分析，X線回折により調べた結果，金表面にLi(Au)固溶体が生成していることが示唆された。この結果からこのピークは

$$Li^+ + Au + e^- \longrightarrow Li(Au)$$

のような合金生成反応によるものであり，生成した合金が一種の被膜のようにふるまうと考えた場合，現象をうまく説明できた。

よく精製した塩中に水素化リチウムを添加すると，鉄やチタンの浸漬電位はかなり卑な電位にシフトする。この状態から鉄を作用極としてポテンシャルスイープを行なうと，アノーディックな方向にFig. 1 (b)のようなピークが現われた。このピークはハイドライドイオンの酸化反応

$$H^- \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + e^-$$

によるものと考えられる。このことは，このピーク電流の走査速度依存性や，Fig. 2に示したピーク電流の水素化リチウム濃度依存性からも確認された。

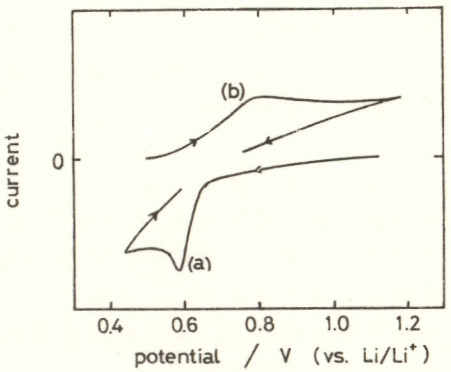


Fig. 1　電流-電位曲線

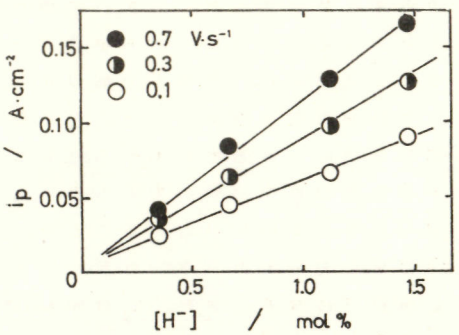


Fig. 2　ピーク電流の水素化リチウム濃度依存性

T. Takenaka, Y. Ito, J. Oishi

固 体 電 解 質

F 119～F 129

F 会 場

F119　アルカリ金属ハライドとクリプタンド[2.2.2]との錯体のハライドイオン伝導性

（阪大工）　○野上　隆、　藤本　雅治、　三川　礼

［序］　クラウンエーテルは金属イオンを空孔にとり込んで、錯体を形成することが知られている。このような錯体では、金属イオンとアニオンとのクーロン引力が、もとのmetal halideに比べて減少する事が知られている。これを固体電解質の観点から見れば、カチオンの束縛が弱まったアニオンは、電場の存在下で容易に移動できることが期待される。事実、Newmanらと我々は独立にクラウンエーテル金属ハライド錯体が新しい型のハライドイオン伝導体であることを見いだした。[1,2] クリプタンド[2.2.2]は金属イオンを３次元的にとり込むため、クラウンエーテル錯体よりも更にカチオンーアニオン相互作用が弱められる。そこで我々は金属ハライドとしてアルカリ金属及びアルカリ土類金属ハライドを用い、これとクリプタンド[2.2.2]との錯体を作成し、予想通り対応するクラウンエーテル錯体よりも高いイオン伝導性を見い出したので報告する。[3]

［結果と考察］　錯体の作成及びイオン伝導度の測定法は文献３を参照されたい。ハライドイオン伝導度の温度変化の測定結果を右図に示す。最高のイオン伝導度はCryptand[2.2.2]･(1/2) $BaBr_2$･(1/2) KBr とCryptand[2.2.2]･(1/2) BaI_2･(1/2) KIで見い出された。比抵抗は１６０Ｃで10^3 Ωｃｍである。この値は同じ温度でのクラウンエーテル錯体とほぼ等しいが、活性化エネルギーはクリプタンド錯体の方が小さい（クラウンエーテル錯体：１３７　ｋＪ／ｍｏｌ：クリプタンド錯体：７６　ｋＪ／ｍｏｌ）。従って全体としては、クリプタンド錯体の方が伝導度が高い。これは序に述べた理由によると思われる。Br^- はI^-よりも小さいのでBr^- の伝導度の方がI^-よりも高いと考えられるが、１方、金属カチオンとの相互作用はBr^- の方が大きいので、両者が相殺したものと思われる。１価と２価の金属塩の混合物の方がイオン伝導度は高いが、例外として、Cryptand[2.2.2](1/2)$BaCl_2$･(1/2)NaClとCryptand[2.2.2]NaCl とのCl^- 伝導度を比較すると前者が低い。この理由は明確でないが、前者では錯体形成　が不完全のためかもしれない。一般にCl^- 伝導度が低いのは、Cl^- が小さいにも拘らず、Cl^- とカチオンとの相互作用が大きいためである。

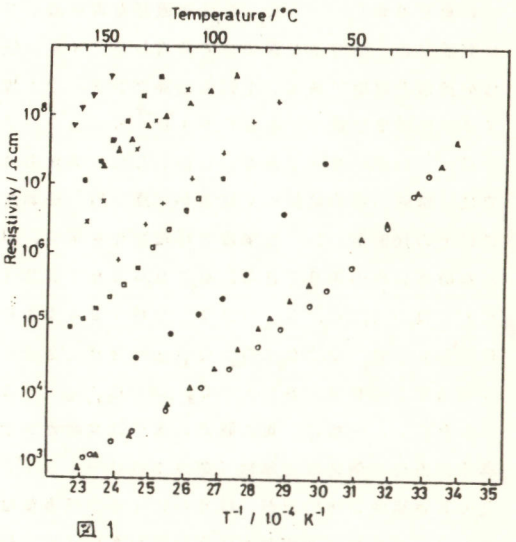


図１

The plots of the halide ion resistivit against reciprocal temperatures.

△ cryptand[2.2.2]･(1/2)BaI_2･(1/2)KI
○ cryptand[2.2.2]･(1/2)$BaBr_2$･(1/2)KBr
＋ cryptand[2.2.2]･(1/2)$BaCl_2$･(1/2)KCl
● cryptand[2.2.2]･NaCl
▲ cryptand[2.2.2]･$BaCl_2$
■ cryptand[2.2.2]･KCl
▼ cryptand[2.2.2]･$CaCl_2$
□ cryptand[2.2.2]･BaI_2

(1) D. S. Newman et. al, Solid State Ionics, 3/4, 389 (1981). (2) M. Fujimoto, T. Nogami, H. Mikawa, Chem. Lett., 547 (1982). (3) M. Fujimoto, T. Nogami, H. Mikawa, Solid State Ionics , 11 , 313 (1984).

F120　長鎖アルキル基を有する４級アンモニウムブロマイドの共融組成混合物の臭素イオン伝導性

（阪大工）　○清水　淳、　野上　隆、　三川　礼

［序］　　Ｆ１１９の講演で述べたように、固体の塩においてカチオンとアニオンの間のクーロン引力を減らす事ができれば、高いイオン伝導体が得られる事が期待される。従ってこの観点に立てば、固体電解質の開発は有機合成に於ける相間移動触媒と関連する。我々はカチオンサイトに大きな立体的置換基を導入すればこの目的が達せられると考えた。そして長いアルキル基を４個有する四級アンモニウムブロマイドに着目した。この塩ではプラスの窒素とBr^-とのクーロン引力は、大きなアルキル基のために弱められると考えた。そこで次の６種類の四級アンモニウム塩を合成し、主としてその共融混合物のBr^-伝導度を測定したので報告する。[1]　$[CH_3(CH_2)_n]_4N^+Br^-$(n=4: Q_5; n=6: Q_7; n=7: Q_8; n=11: Q_{12}); $(C_{12}H_{25})_3C_8H_{17}N^+Br^-$: $Q_{8,12^3}$; $(C_{12}H_{25})_3C_{16}H_{33}N^+Br^-$: $Q_{12^3,16}$。但しQ_iは四級アンモニウム塩の略称である。

［結果と考察］　　Q_5、Q_7は市販品を再結晶して用い、その他は文献記載[2]の方法を適用して合成した。イオン伝導度の測定法は前講演と同様である。上記の四級アンモニウム塩単独ではBr^-イオン伝導度は低く、５０℃で10^{-9}ＳＣm^{-1}、７０℃で10^{-6}ＳＣm^{-1}のオーダーである。しかしこれらの塩の共融組成混合物では、単独の場合に比べてはるかに高いBr^-伝導度を示した。右図はその代表例のBr^-伝導度の温度変化を示す。但し混合モル比と共融点は次の通りである。Q_5: Q_7= ３８：６２（７４－７６℃）；Q_5: Q_7: Q_8: Q_{12} = ３４：２６：２４：１６（６４．５－６６℃）；Q_5: Q_7: Q_8: Q_{12}: $Q_{12^3,16}$ = ２８：２２：２０：１４：１６（６１－６２．５℃）；$Q_{8,12^3}$: $Q_{12^3,16}$ = ５４：４６（６７－６８℃）。一般に、塩の融点あるいは共融点が低い程Br^-の伝導度が高い。例えばQ_5単独（融点１００－１０１℃）よりもQ_5とQ_7の共融組成の塩の方が、はるかにイオン伝導度は高い。Q_5、Q_7 Q_8、Q_{12}の共融混合物が本研究で最も高いイオン伝導度を示した（３０℃で4×10^{-8}ＳＣm^{-1}、５０℃で6.3×10^{-6}ＳＣm^{-1}）。しかしこれに非対称アンモニウム塩$Q_{12^3,16}$を添加すると、共融点は下るにも拘らず、イオン伝導度は低下する。非対称アンモニウム塩同志の混合物では、共融点が低いにも拘らず、イオン伝導度も低い。四級アンモニウム塩単独でイオン伝導度が低いのは、固体内の分子のPacking が良好でBr^-のChannel の形成が不十分のためと思われる。対称四級アンモニウム塩の混合体では、混合分子の大きさが異なるため固体内の分子のPacking が良好でなく、Br^-のChannel が形成されて、イオン伝導度が向上したと思われる。非対称塩の添加は、Br^-のChannel を妨害する効果があり、イオン伝導度が低下したと思われる。

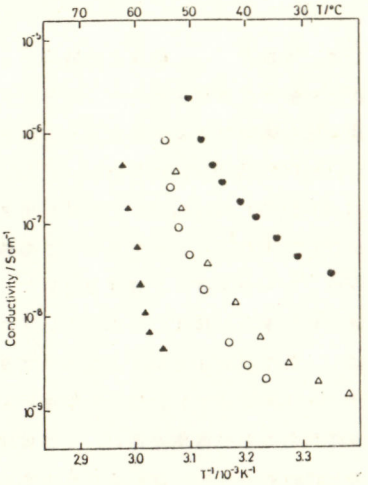


図１．　四級アンモニウム塩の共融混合物のBr^-伝導度の温度変化。○ Q_5+ Q_7、● Q_5+ Q_7 Q_8+ Q_{12}、△ Q_5+ Q_7+ Q_8+ Q_{12}+ $Q_{12^3,16}$ ▲ $Q_{8,12^3}$+ $Q_{12^3,16}$

(1) J. Shimizu, T. Nogami, H. Mikawa, Solid State Ionics, in press. (2) J. E. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 87, 4347 (1965).

F 121　高分子固体電解質に関する研究（X）

無機塩を溶存した脂肪族ポリエステルのイオン伝導性

上智大学理工学部化学科

緒方直哉，讃井浩平，渡辺正義，°陸川政弘

1.目的　ポリエチレンオキシドとアルカリ金属塩の複合体が高いイオン伝導性を示すことが見出されて以来，新しい高分子固体電解質の出現が期待されている。これら高分子イオン伝導体の特性については導電率のみが報告されているにすぎず，イオン移動度・輸率等の特性は不明なのが現状である。我々は，すでにポリエチレンサフシネート（PE2.4）を用いた複合体のイオン導電率を報告したが，[1] 本研究では直流電流の過渡応答からカチオン，アニオンの移動度を測定し，輸率を見積もった結果を報告する。

2.方法　PE2.4-LiSCN複合体の調製，導電率の評価は既報に準じた。[1] キャリヤー移動度は，ブロッキング電極である白金，およびLi^+に対してノンブロッキング電極であるリチウムを両極に用いたセルを使用し，第一回目の分極時における直流電流の経時変化（図1），および分極後電圧の極性を反転した時の電流ピーク時間（図2）から見積もった。

3.結果　複合体の導電率は，90°Cで10^{-6} Scm^{-1}程度であった。図2における電流ピークの出現は，以下の様に解釈される。すなわち，極性反転により，分極時（図1）に電極付近に蓄積したキャリヤーが試料中に開放されるため，キャリヤー数の増大をもたらし電流値を増大させる。その後，対電極に到着すると再び蓄積するため電流値が減少する。従って，電流ピーク時間（τ）はキャリヤーが電極から電極へ移動する時間と考えられるので，$\mu_\tau = d^2/\tau V$ ［d：厚さ］から移動度（μ_τ）を求めた。ここで，Li電極の場合はLi^+の分極は無視できるので，求まるμ_τはSCN^-に帰属される。よって，Pt電極の場合に得られる10^{-6}オーダーのμ_τがLi^+，10^{-8}オーダーのμ_τがSCN^-の移動度と考えられる。一方，図1の電圧印加直後の電流値の減少が，キャリヤー数の減少によると考えると移動度μ_iは，$I = I_0 \exp(-\mu_i V t/d^2)$ ［t：時間］から求められる。ここで，Li電極ではSCN^-，Pt電極ではLi^+とSCN^-の移動度の和が求まると考えられ，図中に示す様に図2の結果とよく一致した。以上の結果から，複合体のLi^+輸率は，0.96～0.98であることがわかった。

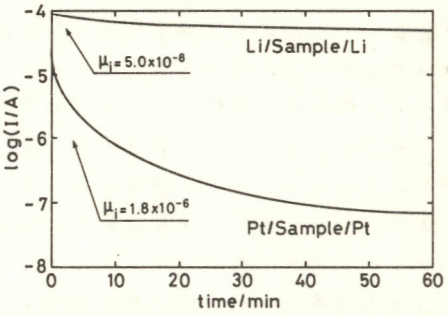


Fig.1 Time dependence of current with the first application of d.c. 3volt at 90°C for PE2,4-LiSCN complex. Dimension of μ is $cm^2V^{-1}s^{-1}$.

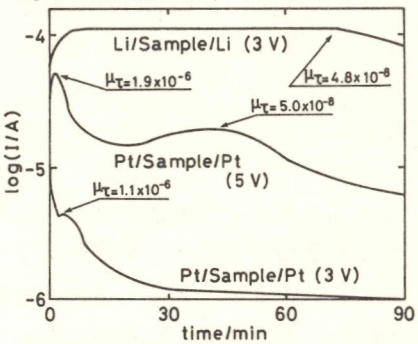


Fig.2 Time dependence of current in PE2,4-LiSCN complex after the reversal of the applied voltage polarity at 90°C. Dimension of μ is $cm^2V^{-1}s^{-1}$.

1) M.Watanabe, M.Rikukawa, K.Sanui, N.Ogata, H.Kato, T.Kobayashi, and Z.Ohtaki, Macromolecules, in press (1984).

Naoya Ogata, Kohei Sanui, Masayoshi Watanabe, Masahiro Rikukawa

F 122

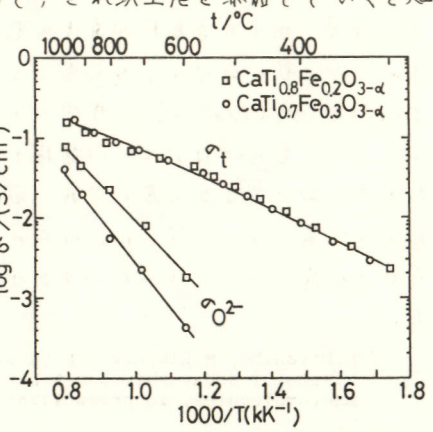
$CaTiO_3$を母体とした固溶体の酸化物イオン－電子混合導電性

鳥取大学工学部　江坂享男，°萬ヶ原　徹，岩原弘育

1，高い酸化物イオン導電性に加えて，高い電子導電性を示す混合導電体は，純酸素ガス抽出用の選択性透過膜，あるいは燃料電池の電極材への応用が考えられるので，これに適した導電体の探索が行われている。先に演者らはペロブスカイト型構造をもつチタン酸カルシウム$CaTiO_3$を母体とし，そのTiの一部をAlで置換した固溶体についての導電性を検討し，これらが酸化物イオン電導が優勢な酸化物イオン－電子混合導電体であり，安定価ジルコニアにほぼ匹敵する高い導電率を示すことを見い出した。本研究では，より高い電子導電性をもたせることを考え，Tiの一部を価数変化の容易な遷移金属（Fe，Coなど）で置換固溶させた場合の焼結体の導電性と結晶構造との関係について検討した。

2，$CaTiO_3$を母体とし，そのTiの一部をFe，Coなどの遷移金属元素で置換したペロブスカイト型酸化物$CaTi_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$（M＝Fe，Co，Ni）を合成し，その焼結体を試料とした。これらの試料の焼成はいずれも空気中で行い，えられた焼結体のX線回折を行い固溶状況を検討した。導電率は10 kHz交流ブリッジで測定した。イオン導電性については，試料を固体電解質とした酸素ガス濃淡電池の起電挙動から検討した。なお，電子導電率の値が大きく、濃淡電池法では起電力の測定ができない場合には，純酸化物イオン導電体を試料に密着させ，電子電流を一部分ブロックする方法で，酸化物イオン導電率を決定した。

3，母体となる$CaTiO_3$の構造は斜方晶であるが，そのTiの一部をFeで置換していくとFe置換率x＝0.10～0.25では擬立方晶，x＝0.30～0.50では立方晶の単一相のみが，X線回折の結果，認められた。Feのほか，Co，Niについても置換を試みたが，ペロブスカイト型単一相がえられる固溶組成はx＝0.10またはそれ以下であった。これらの試料の空気中で測定した全導電率は，Feの添加量が増加するに従って増加する傾向を示した。一方，各試料を電解質とした酸素ガス濃淡電池の起電力は、Feの添加量が20％付近まではしだいに増加し，その値は1000℃で理論値の60％程度となった。しかし，これ以上Feを添加していくと起電力はかえって減少した。この電池からは電流を安定に取り出すことができ，導電イオンは酸化物イオンであることがわかった。また導電率の酸素分圧依存性から電子導電種は，電子ホールであることがわかった。図は以上の結果より求めた代表的な試料についての全導電率とイオン導電率のアウレニウスプロットを示したものである。これらの結果から，ここで検討した焼結体は，$CaTiO_3$のTiの一部をAlで置換した場合と比較して，高い電子，イオン導電率をもつ混合導電体であることがわかった。



T.Esaka, T.Mangahara, H.Iwahara,

F 123

ペロブスカイト型酸化物の酸素透過膜への応用

(九大総合理工)○寺岡靖剛、古川祥一、山添 昇、清山哲郎

1.目的 遷移金属を含む欠陥ペロブスカイト型酸化物は、電子(あるいはホール)とイオン導電性を併せ持つ混合導電体であり、格子中の酸素を容易に脱離,収着する[1]。このような特性を生かせば酸素の電気化学的な透過が可能で、$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$についてはすでに報告されている[2]。本研究では、さらにBサイトにFeを添加した系$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$の酸素透過能を欠陥構造と酸素収脱着挙動との関連で調べ、酸素透過膜への応用について検討した。

2.方法 酢酸塩、硝酸塩を出発原料として850℃で焼成して調製した酸化物を1200℃、1250℃で焼結して透過実験用試料とした。酸素の透過は、air(P_{O_2}')|Perovs.|He(P_{O_2}'')において、500℃から900℃の間でHe側の酸素濃度をガスクロで分析することにより調べた。

3.結果 TPD実験より、$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$からの脱離酸素には、室温~800℃の広い温度範囲で脱離するα酸素と820℃付近に鋭いピークとして脱離するβ酸素の2種があり、それらのほとんどは格子内に収着している。また低温側で脱離するα酸素が酸素空孔と密接に関連しており、BサイトのCoをFeで置換した場合、その量が増加する。これらの試料における酸素透過は500℃以上で起こり、850℃では図1に示すような酸素透過速度を示した。Aサイトの組成に注目すると、Laのみのものでは酸素の透過はみられず、Sr置換量の増加とともに透過速度は大きくなる。この傾向は、酸素の透過が酸素欠陥と密接に関連していることを示唆するものである。一方、Bサイトに関してはCo量が多くなるほど透過速度は大きくなる傾向にあるが、これはCoのイオン半径、酸素との結合エネルギーがFeより小さいため、Co組成比が大きいほど酸素の拡散に有利であるためと考えられる。またこれらの酸素透過速度の序列は、TPDにおける酸素脱離量の序列と大筋では合致している。酸素透過速度の試料の厚さ依存性より、高温ではほぼFickの法則に従って酸素は透過するが、低温になるにつれこれからずれる傾向にあり、酸素の収着、脱離の過程が透過速度に影響を及ぼしているようである。

ここで得られた結果と他の酸素透過材料との比較から、欠陥ペロブスカイト型酸化物膜を用いれば、高分子膜より耐熱性、選択性に優れ、安定化ジルコニアのように外部回路、電極を必要としない酸素選択透過膜が得られることがわかった。

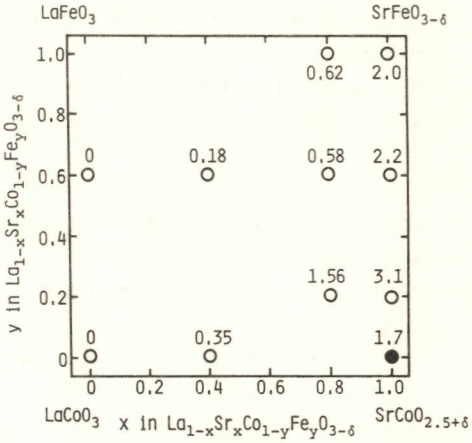


図1. 850℃における酸素透過速度($cm^3 \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$)
試料の厚さ; 約1mm

1) N.Yamazoe, Y.Teraoka, T.Seiyama, Chem. Lett., 1984, 1767.

2) 特許公報 昭56-92103.

Y. Teraoka, S. Furukawa, N. Yamazoe, T. Seiyama

F 124

ペロブスカイト型酸化物における酸素拡散

（東大工）　石垣隆正，山内繁，水崎純一郎，笛木和雄

〈目的〉　固体内の拡散について考察する際には，結晶構造と対比しながら特徴をつかむことが重要である．ペロブスカイト型構造を持つ酸化物は，大きな酸化物イオンの自己拡散係数を持つといわれているが，代表的な酸化物イオン導電体である蛍石型酸化物と比較して，拡散に関する報告は少なく，その詳細は明らかではない．本研究ではペロブスカイト型酸化物 $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ (M=Co, Fe) 固溶体における酸化物イオンのトレーサー拡散係数 D_O^* をもとめ，その拡散の特徴を明らかにすることを目的とした。

〈実験方法〉　D_O^* は，^{18}O を用いた気－固相同位体交換法によりもとめた。測定にはFZ法により製造した単結晶試料を用いた。

〈結果と考察〉　図1に得られた D_O^* を示す。Co，Fe両系ともSr置換量の増加とともに D_O^* は大きくなっている。図にはCSZの D_O^*[1]，イオン伝導度から計算した $La_{0.98}Ca_{0.02}AlO_3$ の D_O^*[2] も示した。Sr置換量が大きくなるとCSZに匹敵する D_O^* を持つことがわかる。

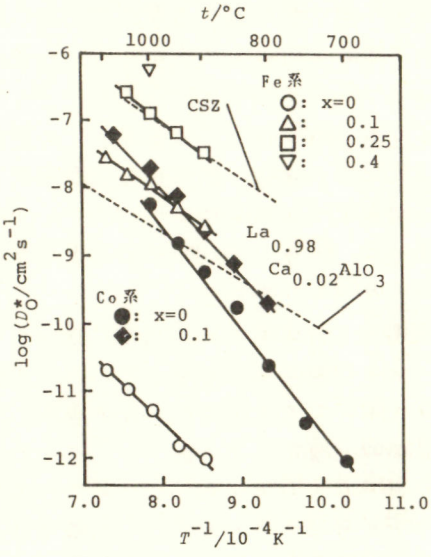


図1　トレーサー拡散係数

ペロブスカイト型構造中の酸化物イオンの拡散は空孔機構で進行する[3,4]。$D_V = D_O^* / N_V f$ （N_V：空孔のモル分率（$=\delta/3$），f：拡散の相関因子（$=0.691$））の関係を用いて，酸化物イオン空孔の拡散係数 D_V をもとめ，図2に示した。図のように組成或いは空孔量に関係なく非常に近い大きさを持ち，測定温度範囲では次式で示される領域にある。

$$D_O^* / cm^2 \cdot s^{-1} = (0.9 \sim 2.3) \times 10^{-2} \exp(-(18 \sim 20)\ kcal \cdot mol^{-1} / RT)$$

図2には，蛍石型酸化物における D_V もしめした。本固溶系の D_V は，これらとほぼ等しい大きさを持っている。また，空孔の移動に要するエネルギーは蛍石型構造では11～14kcal·mol^{-1}であるが，ペロブスカイト型酸化物では18～20kcal·mol^{-1}といくらか大きいことがわかる。

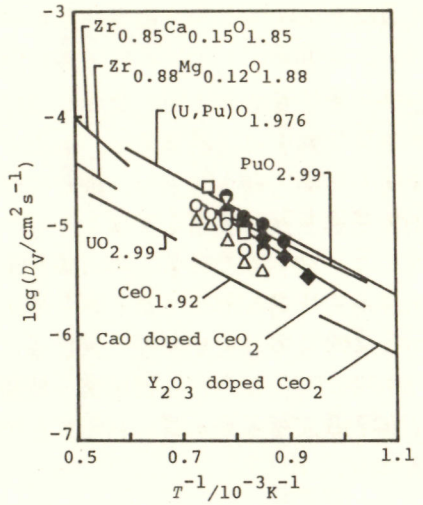


図2　空孔拡散係数

（記号は図1と同じ）

〈文献〉　(1) L. A. Simpson et al., J. Am. Ceram. Soc., 49, 139(1966); (2) 高橋ら，電化，35, 433(1967); (3), (4) T. Ishigaki et al., J. Solid State Chem., in press

T. Ishigaki, S. Yamauchi, J. Mizusaki, and K. Fueki

F 125

CeO_2-CaO系蛍石型酸化物における酸化物イオン伝導

九大総合理工　°荒井弘通，国崎敏哉，清山哲郎

1.目的　蛍石型構造をもつCeO_2にCaOを固溶限界以上混合しても蛍石型構造が保持され，しかも高い酸素イオン伝導性を示すことを見い出したので，本研究ではCeO_2-CaO二成分系多結晶焼結体における酸素イオン輸率t_i及び導電率σを求め，CeO_2-CaO二成分系の酸素イオン伝導性について検討した。

2.方法　試料として$(CeO_2)_{1-x}(CaO)_x$ ($X=0\sim0.90$)を用いた。CaOは炭酸塩，CeO_2は酸化物を出発原料とし1300℃で焼成し，1450℃15時間焼結して調製した。試料の構造解析は粉末X線回折法で行なった。酸素イオン輸率t_iはガス濃淡電池の起電力測定及び導電率σの酸素分圧依存性から求めた。

3.結果　Fig.1にCeO_2-CaO系の組成比を変化させたときの格子定数と密度の変化を示す。CaOは約20mol%以下ではCaOに帰属されるX線ピークは現れず，格子定数はCaO含有量の増加にしたがい直線的に増加する。CaOの含有量が20mol%をこえるとCeO_2の蛍石型構造の格子定数は変化しなくなるので，これ以上CaOはCeO_2に殆ど固溶しないと思われる。CaOを30mol%以上加えた試料よりCaOのX線ピークが出現し始め，さらにCaO含有量の増加に応じてCaOのピークは増大した。しかしCeO_2の蛍石型構造に帰属されるピークは$(CeO_2)_{0.20}(CaO)_{0.80}$でもかなり大きなピークを示した。

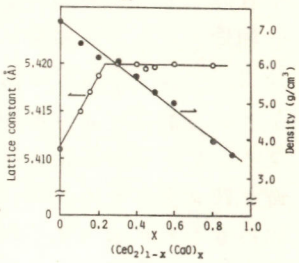


Fig.1 Lattice constant and density of $(CeO_2)_{1-x}(CaO)_x$

Fig.2に示すように母体のCeO_2単独試料では700℃以上になるとt_iはかなり増大するが，さらに高温になっても0.35以上の値にはならなかった。一方CaOをドープしたものは550℃以上からt_iはほぼ1に近い値が得られた。固溶限界付近の20mol%以上のCaOを加えてもt_iは1に近く酸素イオン伝導が支配的であることがわかった。CaO 80mol%の試料になるとt_iはわずかしか低下しなかった。これはX線回折図で依然として現れている蛍石型構造の存在を反映していると思われる。Fig.3に示すように$(CeO_2)_{1-x}(CaO)_x$ ($X=0.20, 0.30, 0.40, 0.50$)の導電率は安定化ZrO_2とくらべて600℃で100倍，900℃で15倍も大きな値を示した。一方$(CeO_2)_{1-x}(CaO)_x$ ($X=0.60, 0.80$)のようにCaOがCeO_2より多くなるとt_iはほぼ1であったが導電率はしだいに減少した。このようにCeO_2-CaO系固体電解質ではCaOの組成比が50mol%でも安定化ZrO_2よりはるかに優れた酸素イオン伝導性を示すことがわかった。

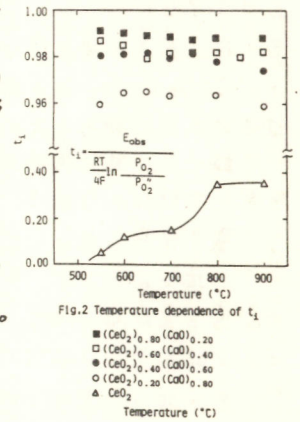


Fig.2 Temperature dependence of t_i

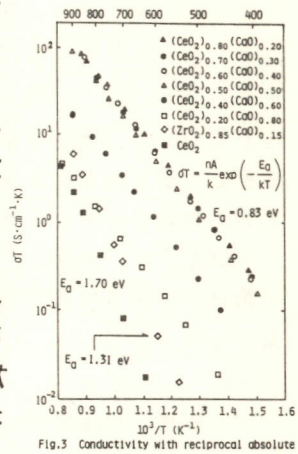


Fig.3 Conductivity with reciprocal absolute temperature of CeO_2-CaO in air

H. Arai, T. Kunisaki, T. Seiyama

F126

電子伝導を含むジルコニアの等価回路〔I〕

(株)豊田中央研究所　　松井　昇

1. 酸素イオンを選択的に通す固体電解質であるイットリア安定化ジルコニアは酸素センサの隔壁として実用化されている。また固体電解質型燃料電池や酸素ポンプなどへの応用も期待され多くの研究がなされている。ジルコニアの焼結には焼結温度を下げる目的でシリカ、アルミナなどの助剤添加が通常行なわれている。最近、ジルコニアの特性を改善するため助剤以外の添加物を加える試みもあり、このようなジルコニア素子の特性評価に複素インピーダンス法が有効であることはすでに報告[1]した。添加物としては一般に安定な酸化物が選ばれる。Fe_2O_3などを添加した場合、電荷運搬種に酸素イオンのほか、電子が加わることが知られている。このような電子伝導を含む系について等価回路を検討した報告は少ない。安定化ジルコニアセルについてこれまでに報告[2]した等価回路をもとに、電子伝導を含む系への拡張を試みた。

2. TiO_2、Fe_2O_3を添加した安定化ジルコニアの特性はこれまでに報告したように複素インピーダンス法を用いて調べた。等価回路の解析はパーソナルコンピュータを用いて行なった。

3. 電子伝導のない安定化ジルコニアセルの等価回路とモデル化したインピーダンス軌跡を図1に示した。電極の影響を受けない場合、助剤や添加物の効果を表わすR_∞とR_iを結ぶ半円は理想的な半円となる。TiO_2を6モル%まで添加した系はこれを満足し、半円の中心はZ軸上にある。一方、電子伝導を含むと考えられるFe_2O_3を添加した系では半円の中心が第4象限に移動して理想的半円からはずれる。一例を図2に示した。半円の中心はX印で表わした。電子伝導の寄与をジルコニア素子内部に限定し、電子に対して電極が理想的にオーミックであると考えた図3のような等価回路についてシミュレーションを行なった。結果の一例を図4に示した。図3の等価回路によりある程度実験結果との対応が可能になったと考えている。

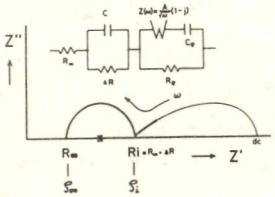


図1. Pt/安定化ジルコニア/Ptセルの等価回路とインピーダンス軌跡

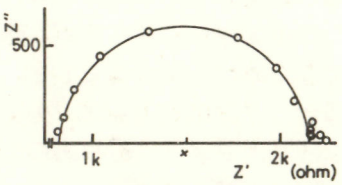


図2. 2モル% Fe_2O_3のインピーダンス軌跡

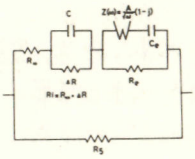


図3. 電子伝導を含む系の等価回路

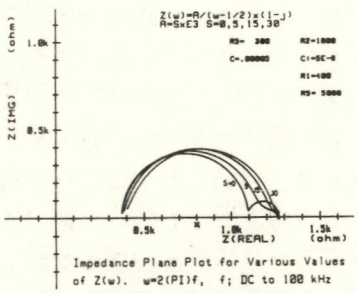


図4. 等価回路による計算例

(1) 松井、第50回電化大会要旨集 p.259, 第51回電化大会要旨集 p.151

(2) N.Matsui, Surface Science, 86, 353(1979), Solid State Ionics, 3/4, 525(1981)

N. Matsui

F127 種々の水熱溶液中におけるYSZ結晶の溶解と析出

（東京工業大学工業材料研究所）○吉村昌弘・日向建裕*・宗宮重行
＊現在：住友金属鉱山（株）

イットリア安定化ジルコニア（YSZ）は固体電解質，センサー，耐火物，強化セラミックスなどとして有用な材料である。YSZは通常，粉体を反応・焼結させたセラミックスとして作製・評価されているが，このような場合は粒界，気孔，粒界相などのセラミックス特有の微構造的欠陥の影響がある。本研究ではこれらの欠陥を含まないYSZ単結晶を用いて種々の高温高圧溶液中における反応性状を検討した。

実験：用いたYSZ結晶はスカル溶融法による単結晶で14 mol% Y_2O_3 を含み，ブリリアント型に研摩されている。この結晶を所定量の各種溶液（濃度 15，30 wt%）とともに白金カプセル（2.7 mmφ x 30 mm）に封入し，テストチューブ型水熱合成装置を用いて100 MPa，600～780°Cの高温高圧下で処理した。

Table 1 Behavior of YSZ Crystals in Hydrothermal Solutions at 600°C, 100 MPa, 24 h.

1. Unchanged;	LiF,(NaF),$NaNO_3$,KCl,LiCl,KBr,K_2SO_4,Na_2SO_4
2. Dissolution & Precipitation;	
	YSZ ⟶ YSZ ;(NaF),KOH,(K_2CO_3)
3. Decomposition;	
(Partially)	YSZ ⟶ m-ZrO_2 + Y^{3+}(aq.) ; LiOH,NaOH,(K_2CO_3)
(Completely)	YSZ ⟶ m-ZrO_2 + Y^{3+}(aq.) ; HCl,H_2SO_4,Li_2SO_4
4. Reaction;	
	YSZ ⟶ m-ZrO_2 + YF_3 ; NH_4F
	YSZ ⟶ m-ZrO_2 + K-Y compds. ; KF
	YSZ ⟶ ZrP_2O_7 + (Y^{3+}(aq.)) ; H_3PO_4

結果と考察：100 MPa，600°C，24 h の処理によっても中性溶液（表-1）中ではほとんど腐食されない。アルカリ性溶液中ではYSZは溶解し，K_2CO_3，LiOHなどでは表面に特有のEtch hillock（Fig.1）が形成された。溶解したYSZは再びYSZとして析出（Fig.2）する場合と，単斜晶 ZrO_2 として析出する場合（Fig.3）とがあった。後者の場合，結晶は比較的大きく成長し，一定方向に配向していた。酸性溶液中では Y^{3+} が完全に溶脱し，結晶表面は単斜晶 ZrO_2 の層で覆われていた。Fig.4 には各溶液中のみかけの溶解度を示しているが，これからも酸中で著しい溶解が起こることがわかる。フッ化物やリン酸はYSZと反応し別の化合物を生成する。

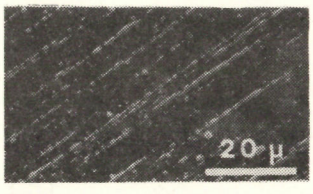


Fig.2 Precipitated YSZ crystals 15% KOH,600°C,100 MPa,24 h.

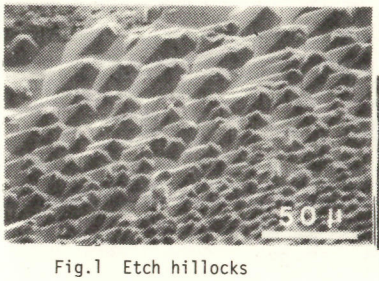


Fig.1 Etch hillocks 30%K_2CO_3,600°C,100 MPa,24 h.

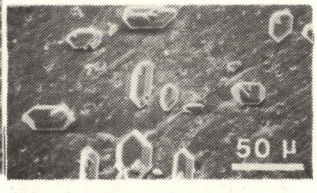


Fig.3 Grown m-ZrO_2 crystals 15% LiCl,600°C,100 MPa,24 h.

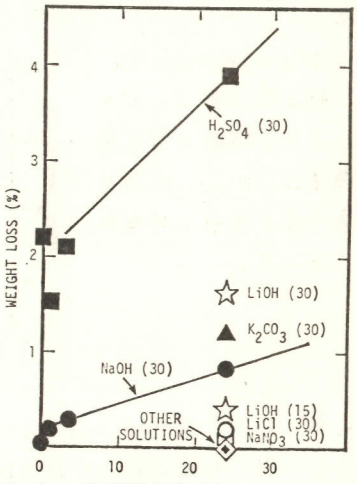


Fig.4 Corrosion rate (weight loss%) of YSZ in various hydrothermal solutions at 600°C,100 MPa

M. Yoshimura , T. Hiuga , S. Sōmiya

F 128

Bi_2O_3-WO_3系凝固体の結晶構造と電気伝導

東京農工大学工学部　　保坂栄二，山崎務，鈴木健之

1．目的

酸化ビスマス(Bi_2O_3)系の面心立方晶相固溶体は、高い酸素イオン伝導性を示し、中温度域での固体電解質として有望視されている。演者らは、Bi_2O_3-MoO_3系の融体超急冷によって膜状固体電解質を合成し[1]酸素センサーとして良好な応答特性を得た[2]。酸素センサーとしては、作動温度範囲が広いことが望ましく、この点Bi_2O_3-MoO_3系の固体電解質は充分ではなかった。このため約400～600℃におけるBi_2O_3系固体電解質の熱安定性を改良する目的の一環として、焼結体で面心立方晶が存在する[3]Bi_2O_3-WO_3系凝固体の、面心立方晶固溶体形成反応と、電気的性質を調べた。

2．方法

Bi_2O_3(99.9%)，WO_3(99.9%)粉体を所定量混合し、融体超急冷(単ロール法)により膜状試料を得た。これは、2000r.p.m.で回転する銅製ロール(直径20cm)の側面に融体を射出し、急速に凝固させる方法である。内部標準物質としてSi粉末を用いたX線回折(走査速度：¼°/min)により、試料の構造を決定し、面心立方晶の格子定数を求めた。試料をn-ブタノールとともに比重びんに入れ、減圧によって気胞を除去して、試料の密度を実測し、理論密度との比較により欠陥構造を決定した。また、試料の幅方向の電気伝導度を、複素インピーダンス法(10^5～1 Hz)により測定した。

3．結果

面心立方晶単相領域は、WO_3 20~32 mol%であった。その格子定数は、WO_3添加率の増加に従って直線的に減少していることがわかった。WO_3の固溶反応は、代表的な置換反応である、

$2WO_3 \rightarrow 2W_{Bi}^{\cdots} + 3O_O'' + 3O_O^x$

に従っていることがわかった。試料の電気伝導度は、Bi_2O_3-MoO_3系急冷体のそれと同程度であった。

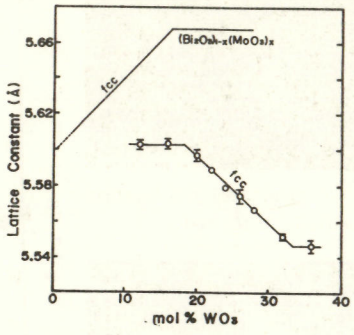


図1

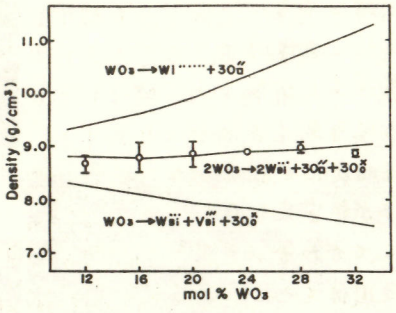


図2

文献　1) T.Suzuki and S.Ukawa, J.Mater.Sci., 18 (1983) 1845
2) T.Suzuki et.al., Solid State Ionics, 13 (1984) 237-239
3) T.Takahashi and H.Iwahara, J.Appl.Electrochem., 2 (1973) 65-72

E.Hosaka , T.Yamazaki , T.Suzuki

F 129

Bi_2O_3-MoO_3-WO_3系凝固体の結晶構造と電気伝導

東京農工大学 工学部

池上正克　山崎務　鈴木健之

1、目的

固体電解質としての酸化ビスマス系固溶体のうち、面心立方晶相（fcc相）については数多くの研究がなされている。これらのうち代表的な二成分系を選び、第二成分の添加量と格子定数との関係を示したものが図1である。MoO_3あるいはWO_3を添加したfcc相は、他の系と比較して、特に大きな格子定数を有している。そこで、Bi_2O_3-MoO_3-WO_3三成分系では、その組成によって、大きな格子定数を連続的に変化させ得るものと予想される。本研究では、この大きな格子定数を有する固溶体が酸素センサ特性に与える効果を調べることを目的としている。その第一歩として、Bi_2O_3-MoO_3-WO_3系凝固体のfcc相形成範囲といくつかの電気的性質を調べた。

2、実験

Bi_2O_3、MoO_3、WO_3（いずれも99.9%）を秤取、混合した後、白金ルツボに入れて、電気炉内で加熱溶融した。電気炉下部に580°Cに保持してあるアルミナ基盤を設置しておき、これに試料融液を滴下、凝固させて、凝固体試料を得た。得られた試料を粉末にして、内部標準としてSi粉末を用いてX線回折をとり、結晶構造および格子定数を求めた。電気伝導度は複素インピーダンス法、酸素センサの応答特性は起電力法によって求めた。

3、結果

Bi_2O_3-MoO_3-WO_3系凝固体のfcc相形成範囲を図2に示す。MoO_3およびWO_3の添加量が16～28mol%の範囲でfcc相が形成されている。このなかから三組成を選び、格子定数を求めた。$(Bi_2O_3)_{0.94}(MoO_3)_{0.04}(WO_3)_{0.12}$は5.601±0.002Å、$(Bi_2O_3)_{0.84}(MoO_3)_{0.08}(WO_3)_{0.08}$は5.611±0.001Å、$(Bi_2O_3)_{0.84}(MoO_3)_{0.12}(WO_3)_{0.04}$は5.628±0.001Åで予想通り$WO_3$に対する$MoO_3$の相対量が増加するにつれて、格子定数は直線的に増加した。昇温および降温過程における伝導率を比較した結果、経時変化が観察され、凝固体が熱安定に達していないことがわかった。このため、凝固体をさらに高温で熱処理し、試料を平衡とした。この安定な面心立方晶組成についての電気特性を議論する。

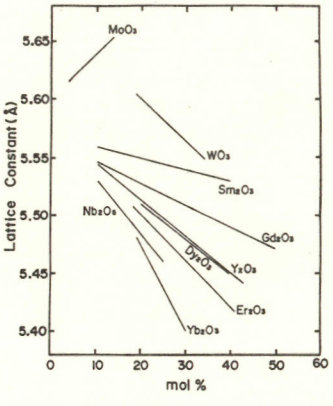


図1

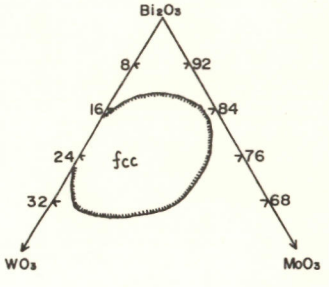


図2

M. Ikegami, T. Yamazaki, T. Suzuki

表面処理による機能性成膜技術

F 204～F 212

F　会　場

F 204

無電解銅めっきの電気化学的検討

早稲田大学理工学部 ○永田弘人，松田克，
小岩一郎，逢坂哲彌
日本鉱業（株）中央研究所 吉井敏文

1．目的　プリント配線基板の製造方法として注目されているフルアディティブ法無電解銅めっきには、めっき浴の安定化やめっき膜の物性向上等の目的から、種々の添加剤が使用されている。これらの添加剤の影響について局部カソード、局部アノード分極曲線、物性試験、ならびにＦＦＴインピーダンス法等を用い、検討を行なうことを目的とした。

2．方法　試験溶液の基本成分を$CuSO_4 \cdot 5H_2O$，ＥＤＴＡ・４Ｎａ，ＨＣＨＯとし添加剤として２，２′－ビピリジル，フェロシアン化カリウムを加えＮａＯＨにてｐＨ１２.５に調整した。セルはガラス製４つ穴セルを用い試料極は直径３㎜の白金板上に酸性硫酸銅溶液中で銅を電着したものを用い、対極は白金板、参照極は銀／塩化銀極を使用し、６０℃、窒素雰囲気下で実験を行った。

3．結果　無電解銅めっきの部分分極曲線を図１に示した。Ａがカソード反応、Ｂがアノード反応のものである。図Ａ、Ｂのどちらにおいても、（ａ）の添加剤を加えない場合に比べ、（ｂ）の２，２′－ビピリジルを加えた場合ならびに（ｃ）のフェロシアン化カリウムを加えた場合、銅の還元ピーク及びホルマリンの酸化ピークが小さくなっていることがわかる。また２つの添加剤を併用した場合（ｄ）では、その効果が非常に大きくなっていることがわかる。しかし、無電解銅めっきが行なわれる混成電位付近である－７８０～－８１０ｍＶに注目すると、添加剤を加えることにより銅還元電流値の増加がみられており、これらのことが実際の銅皮膜物性に影響を及ぼしていると考えられる。

表１に物性値の添加剤依存性を示した。（ａ）の場合1.４％であった伸び率が、（ｄ）の場合には５.５％と向上しており、各分極曲線で影響をみせていた添加剤が、物性値にも大きな効果をもたらしていることがわかる。

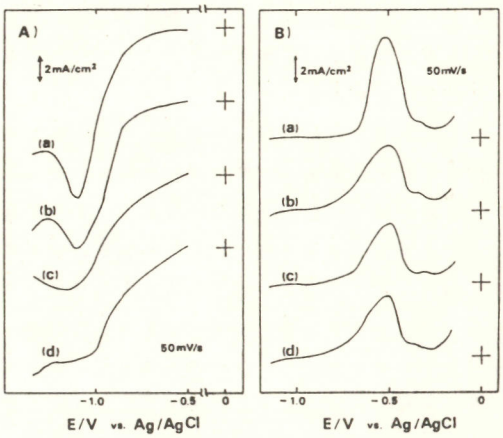


Fig.1 A) Cathodic polarization curves of $CuSO_4$ ($0.04mol \cdot dm^{-3}$) and EDTA·4Na($0.08mol \cdot dm^{-3}$), B) Anodic polarization curves of HCHO($0.03mol \cdot dm^{-3}$) and EDTA·4Na($0.08mol \cdot dm^{-3}$) at 60°C, pH 12.5(adjusted with NaOH), N_2 atmosphere.
a) no additives, b) $20mg \cdot dm^{-3}$ 2,2′-bipyridyl, c) $50mg \cdot dm^{-3}$ $K_4[Fe(CN)_6]$, d) $20mg \cdot dm^{-3}$ 2,2′-bipyridyl and $50mg \cdot dm^{-3}$ $K_4[Fe(CN)_6]$.

Table.1 Effect of various additives.

Samples	Deposition rates μm/h	Elongation %	Tensile strength kg/mm²
a no addi.	5.05	1.4	16.9
b bipyri.	2.22	2.0	38.7
c ferro.	4.50	0.8	8.7
d bipy—ferro	2.44	5.5	33.2

H.Nagata, K.Matsuda, I.Koiwa, T.Osaka, T.Yoshii

F 205　無電解Ｎｉ—Ｗ—Ｐ合金皮膜の作成とその特性

早稲田大学理工学部　小岩一郎，○西川雅夫，
遠坂哲彌
沖電気工業（株）基盤技術研究所　沢井秀夫
黒木賢二

１．目的　無電解めっき法により作成したＮｉ－Ｗ－Ｐ合金皮膜は、析出したままの状態で非晶質であり、かつ熱的安定性に優れており、抵抗材料としての可能性が高い。このような皮膜の特性と皮膜構造との相関性を調べ、Ｎｉ－Ｐ皮膜と比較することによりタングステンの共析効果を明らかにすることを目的とした。

２．実験方法　めっき浴には、金属塩として硫酸ニッケルおよびタングステン酸ナトリウムを用い、錯化剤としてクエン酸３ナトリウム、還元剤としては次亜りん酸ナトリウムを使用した。皮膜の構造は、Ｘ線回折などにより行い、電気抵抗はシート抵抗器により測定した。またフォトリソグラフィーによりパターニングを行った皮膜について、パルス電圧を印加した後の抵抗値の変化を測定し、抵抗特性の評価も行った。

３．実験結果　図１は典型的なＮｉ－Ｗ－Ｐ合金皮膜について、さまざまな温度で焼成した時の比抵抗値の変化を示している。図に示すどの皮膜も析出したままの状態で高い抵抗値を示すが、タングステン酸ナトリウムを含まないめっき浴から得られたＮｉ－Ｐでは、３００℃以上の焼成により大幅な比抵抗値の減少が見られる。しかし浴中のタングステン酸ナトリウム濃度が0.06，0.12 $mol \cdot dm^{-3}$ のＮｉ－Ｗ－Ｐ合金皮膜では、４００℃での焼成でもほぼ一定の比抵抗値を示している。このことより、タングステンを共析させたＮｉ－Ｗ－Ｐ合金皮膜は熱的安定性がすぐれていることがわかる。

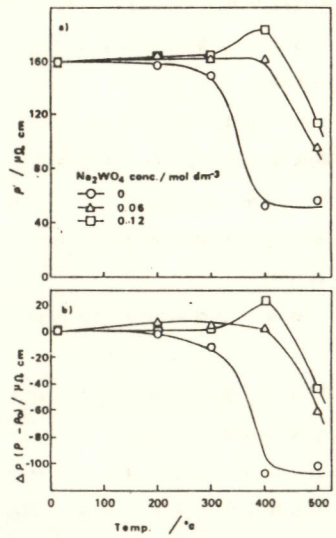


Fig. 1 Effect of heat treatment for 1 hr at various temperature on specific resistance (ρ) of Ni-W-P alloy films;
a) dependence of ρ on heat treatment temperature
b) dependence of Δ(ρ-ρ$_{as\ plated}$) on heat treatment temperature.

図２は典型的な組成を持つＮｉ－Ｐ，Ｎｉ－Ｗ－Ｐ合金皮膜についてパルス電圧を段階的に上昇させながら印加してゆき、それぞれの段階において比抵抗値を測定し、その変化率を示したものである。Ｎｉ－8.2Ｗ－７Ｐ合金皮膜は、Ｎｉ－Ｐ合金皮膜と比較して、より高い印加電力まで比抵抗値が安定でありしかも析出したままの状態での比抵抗値が１６０μΩcmと高いことから、抵抗材料として最も優れていることがわかる。しかし、Ｎｉ－4.4Ｐ合金皮膜が、徐々に比抵抗値の減少をまねくのに対し、Ｎｉ－8.2Ｗ－7.9ＰおよびＮｉ－１２Ｐでは、ある一定の印加電力から急激な比抵抗値の上昇が見られる。これは皮膜中に生じたクラックが原因であると考えられ、このことに関して検討の余地があると思われる。

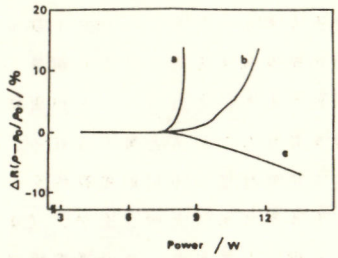


Fig. 2 Effect of loading electricity on ΔR(ρ-ρ$_{as\text{-}plated}$/ρ$_{as\text{-}plated}$).
a) Ni-12P
b) Ni-8.2W-7.9P
c) Ni-4.4P

I.koiwa, M.nishikawa, T.osaka, H.sawai, K.kuroki

F 206

垂直磁気異方性を有する無電解Ｃｏ合金薄膜の磁気特性

早稲田大学理工学部　小岩一郎，°岡部豊，
松原浩，戸田雅規，山西敬亮，遠坂哲彌
日本電気（株）マイクロエレクトロニクス研究所　後藤文男，伊東進

１．目的　垂直磁気記録方式は、高密度ディジタル記録に適した方式として注目されている。我々は、大量生産性、コスト面ですぐれた無電解めっき法により媒体の開発を行い垂直磁気記録に有利な垂直磁気異方性を有する皮膜を作製し、８インチリジットディスクにより記録再生試験を行った。[1]

２．実験方法　無電解Ｃｏ合金薄膜は、アンモニアアルカリ性複合錯化剤浴より作製した。基板は、主に無電解Ｎｉ－Ｐ基板を用い、一部銅基板を使用した。皮膜の構造は、Ｘ線回折とロッキング曲線から検討し、磁気測定は、ＶＳＭ及びトルクメーターを用いた。皮膜組成は、ＥＰＭＡ及び蛍光Ｘ線測定により決定した。記録再生試験は、８インチリジットディスクとリング型ヘッドの組合せでおこなった。

３．結果　作製したＣｏ－Ｎｉ－Ｒｅ－Ｍｎ－Ｐ皮膜の磁気特性の浴中$MnSO_4$濃度依存は、以前に発表した浴中$NiSO_4$及びNH_4ReO_4濃度依存[1]と同様な傾向を得た。すなわちFig 1に示すように、0.04 mol・dm^{-3}までは、異方性エネルギーK_u、異方性磁界H_k、垂直(⊥)と面内(//)の保持力の差ΔH_c（$H_{c(\perp)} - H_{c(//)}$）が増加するという垂直磁気記録に有利な条件となる。0.07 mol・dm^{-3}以上では、Ｘ線回折でＣｏ（００２）面を示さなくなり、磁気特性も悪化する。

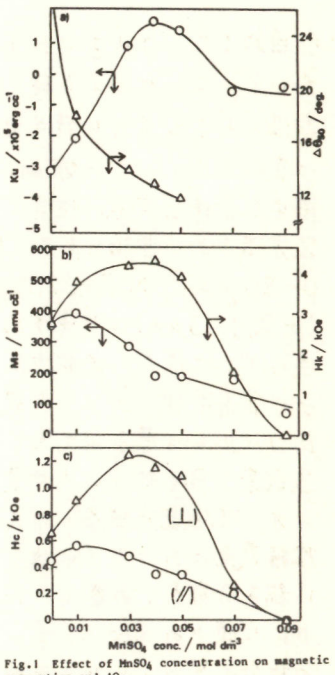


Fig.1 Effect of $MnSO_4$ concentration on magnetic properties and $\Delta\theta_{50}$.

次に、Fig 2に浴中$MnSO_4$濃度0.05 mol・dm^{-3}の浴より作製した皮膜の記録再生試験の結果を示す。ＤｉｓｋＡ，Ｂ，Ｃは、それぞれ膜厚0.50，0.25，0.20 μmの値である。a)、b)にはそれぞれ膜厚0.50 μm、0.25 μmの時のスペーシング依存を示している。スペーシングを0.20から0.15 μmに減少させることにより、限界記録密度D_{50}はそれぞれ、５４から５８ｋＦＲＰＩ、５７から６３ｋＦＲＰＩまで増加する。又、a)、b)を比べるとスペーシング一定では、膜厚が薄い方がD_{50}が高い。よって、膜厚0.20 μm、スペーシング0.12 μmとして高密度化を検討したところ、c)に示されるようにD_{50}が６８ｋＦＲＰＩという値を得た。これは、Ｃｏ－Ｃｒスパッタ膜にも劣らない値であり、今後媒体及び記録再生条件の改良によりさらに高密度化が期待できる。

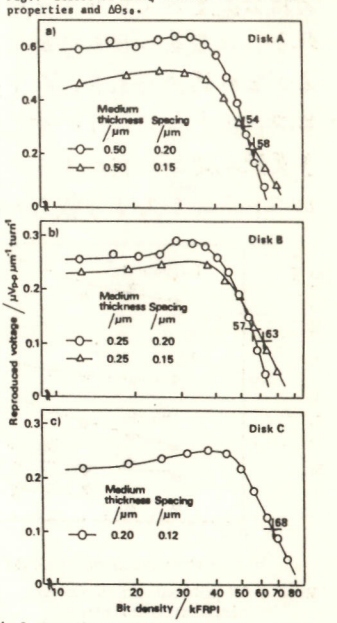


Fig.2 Recording density chracteristics of Diskn.

1) F.Goto, T.Osaka, I.Koiwa, Y.Okabe, H.Matsubara, A.Wada, N.Shiota, IEEE Trans. on Magn., MAG-20 (1984) in press

I.Koiwa, Y.Okabe, H.Matsubara, M.Toda, K.Yamanishi, T.Osaka, F.Goto, S.Ito

F 207

Ni-Co-BN皮膜の電析

大阪府立大学工学部　°古川直治, 林　忠夫.

1.目的：ニッケルをマトリックスとし固体潤滑剤を分散相とする自己潤滑性分散めっきにおいて、ニッケルより硬く耐熱性のすぐれているNi-Co合金をマトリックスに用いれば、高温におけるすべり特性や耐摩耗性の向上が期待できる。そこで本研究ではNi-Co合金めっきのスルファミン酸浴に窒化ホウ素（β-BN）の微粒子を分散させNi-Co-BN皮膜の電解生成条件と皮膜の性質について検討した。

2.方法：めっき浴として、$Ni(NH_2SO_3)_2\cdot 4H_2O$：300－600 g·dm^{-3}, $Co(NH_2SO_3)_2\cdot 4H_2O$：0－80 g dm^{-3}, $NiBr_2$：10 g dm^{-3}, H_3BO_3：40 g dm^{-3} を含む溶液（pH4.0）を用いた。BN粒子（β-型, 1～3μm）は洗浄後ぬれ処理を施しプロペラかくはん方式の電解ソウに入れた。浴温は60℃に保ち、定電流法及び定電位法により電解を行った。分散めっき皮膜中のBN粒子の含有率は、めっき皮膜を溶解（$H_2SO_4+H_2O_2$）した後ロ過し、重量分析法で求めた。またコバルトは原子吸光法で分析した。

3.結果：BN粒子の共析量は、図1に示したように浴中の粒子濃度によって変化しやすい。一方、陰極電流密度の増大とともにBN量が徐々に増加する傾向が認められたが、これは、陰極表面におけるBN粒子の厚い吸着層の生成状態に関連するものと思われる。コバルトは粒子分散系での電析において濃度分極が大きくなるので浴中のコバルト濃度が増すとともに皮膜中のコバルト量が増大し、また、電流密度が増すとともにコバルトよりニッケルの析出速度が大となり皮膜中のコバルト含有率が減少することがわかった。共析したBN粒子には凝集したものが含まれていたが、Ni-Co合金マトリックスは微細な結晶粒から成ることが認められた。浴中のコバルト濃度を増して皮膜中のコバルト含有率を増大させるとコバルトはニッケル中へ固溶体化し、コバルト含有率が約40 wt.%になるまで分散めっき皮膜の硬さが向上することがわかった（図2）。しかし、Ni-Co-BN皮膜の硬さは、BN相がマトリックスより軟らかいため、Ni-Co合金皮膜より低くなるのが認められた（図3）。

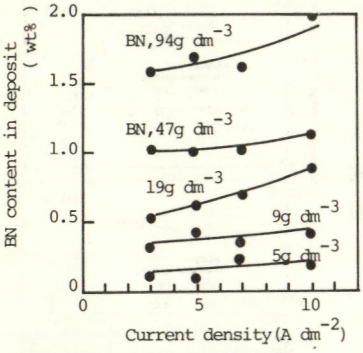


Fig. 1 BN content in Ni-Co-BN dispersion coatings

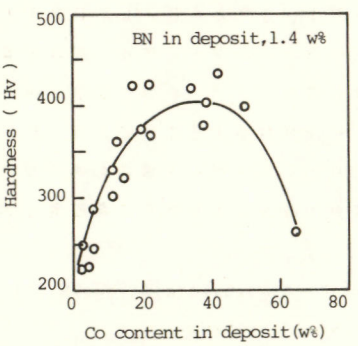


Fig. 2 Hardness of Ni-Co-BN dispersion coatings

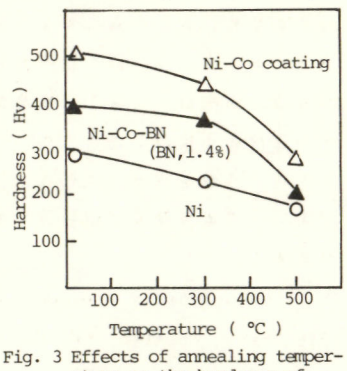


Fig. 3 Effects of annealing temperature on the hardness of electrodeposits

N.Furukawa, T.Hayashi

F 208

Cr － SiC 分散めっきの耐摩耗性

千葉工業大学　○高谷松文，寺島慶一
峯岸知弘，松永正久

1. 緒言　クロムめっきは耐摩耗性，耐酸化性が優れているが，耐摩耗性をさらに向上させるため分散剤としてSiCを用いたCr−SiC分散めっきについて検討を試みたところ，得られた分散めっき皮膜は耐摩耗性が優れたものであるとの知見を得たので，その結果について報告するものである。

2. 実験方法　試料作成のためのクロムめっき浴はCrO_3 250g／L，H_2SO_4 2.5g／L組成のサージェント浴を用い，SiC粉末は0.5，2.0 μm（平均粒径）の2種類を洗浄後，めっき浴中に添加4～5時間湿潤処理を施した後電解実験に供した。電解条件は浴温20～60℃，D_K＝10～40A／dm^2とし，陽極にPb−5％Sn合金，試料は工具鋼（SK3）である。皮膜中のSiC共析量はめっき皮膜を10％HClで溶解させ，メンブランフイルターを用いて口過，乾燥後秤量した。分散めっき皮膜のかたさはマイクロビッカース硬度計を用い，荷重300gの条件で測定した。分散めっきの表面状態はSEM，EPMAで観察した。耐摩耗試験はテーバー試験機と大越式試験機を用い，それぞれリング（CS−10），荷重1Kgf，および相手材として超硬合金（GS−3），最終荷重47.5Kgf，速度1.43 m／secの条件で評価した。

3. 実験結果　図1，2は浴中へのSiC添加量と共析量およびめっき皮膜のかたさの変化を示したものである。SiC共析によってめっき皮膜のかたさは著しく増大している。図3，図4はCr−SiC分散めっきの皮膜の摩耗試験結果を示したものである。テーバーおよび大越式摩耗試験機のいずれの結果においても，SiCを共析した分散めっき皮膜は従来のクロムめっき皮膜に比較して耐摩耗性が向上していることがわかる。

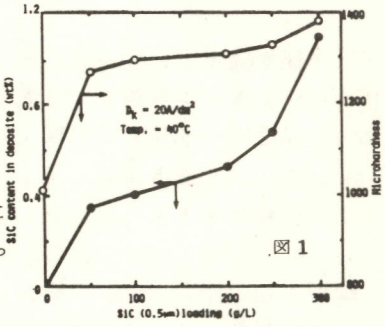


図1

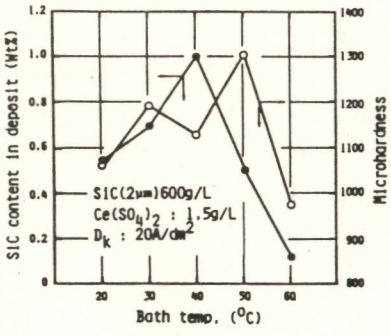


図2

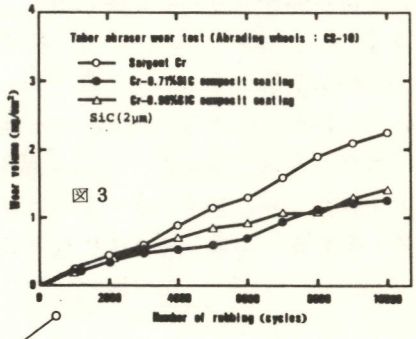


図3

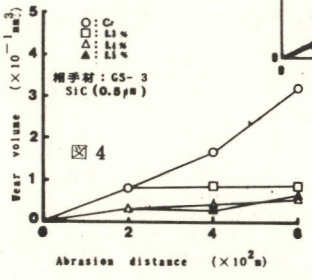


図4

M. TAKAYA, K. TERASHIMA, T. MINEGISHI, M. MATSUNAGA

F 209

低溶融塩浴からの高融点金属被膜の生成（IV）

山梨大工　平山成生，初鹿敏明，鈴木　喬
昭和女子大　早川保昌

1. 我々は先にモリブデン，クロムなどの酸化物を溶解させた溶融ギ酸アンモニウム浴から，電解によって得られた電析被膜が金属光沢を持つ，薄い酸化物と金属層からなることを報告した。今回はバナジウム酸化物（V_2O_5）について溶融ギ酸アンモニウムと溶融酸性硫酸塩浴からの電析を行ない，得られた電析被膜の状態と構造について検討した。

2. 120°Cの溶融ギ酸アンモニウムとそのモデル浴（ホルムアミド＋ギ酸アンモニウム）およびモル比（1:1）の硫酸水素アンモニウム（NH_4HSO_4）と硫酸水素ナトリウム（$NaHSO_4$）の150°Cの混合物浴にV_2O_5を溶解させ，白金を対極として定電流電解により銅板上にバナジウムの析出する条件を検討した。電解により得られた被膜をX線回折，EPMA，ESCAなどにより電析状態と構造について調べた。また，電解前後においてこれらの浴中でのバナジウムの溶存状態を可視吸収スペクトルの測定によって調べた。

3. 溶融ギ酸アンモニウムとホルムアミドを主体とするモデル浴において，溶解したV_2O_5はV(V)の他にこの浴中では還元が進み，V(IV)およびV(III)となっていることが可視吸収スペクトルなどの測定から判明した。これに対して（NH_4HSO_4＋$NaHSO_4$）の混合物浴では100～200°Cの温度範囲で高い流動性を有し，V_2O_5の溶解により浴の色は橙色となり，V(V)の状態のままあることがわかった。また，これらの浴に対する溶解量はギ酸アンモニウム，モデル浴に比べ，混合物浴では数倍と大きかった。

電解によりバナジウムの被膜の得られた条件を表に示す。ギ酸アンモニウムとモデル浴からは灰銀色の平滑な被膜が得られるのに対して，混合物浴からは暗青色の被膜で剥離し易かった。また，EPMAの測定により得られた被膜中にはV，CuあるいはV，S，Cuの存在を確認できるが，X線回折ではバナジウムおよびその化合物の回折ピークは認められず，基板のCuあるいはCu_2Sの回折パターンのみであった。さらにモリブデンやクロムの場合と異なり，バナジウムと銅基板との化合物の生成の可能性もないことが走査分析により判明した。ESCAのスペクトルの測定結果より，いずれの浴からもバナジウムは被膜の表面層では高い原子価状態で存在し，内部では低原子価状態にあることが判明した。

Table 1　Optimum condition for electrodeposition of Vanadium film

$HCONH_2$	(l)	1	$NaHSO_4H_2O$	(g)	276
$HCOONH_4$	(g)	200	NH_4HSO_4	(g)	230
V_2O_5	(g)	20	V_2O_5	(g)	3.64
Current density (mA/dm)		35~45	Current density (mA/dm)		60~300
Bath temperature (C)		80~100	Bath temperature (c)		150

S.Hirayama, T.Hatsushika, S.Suzuki, Y.Hayakawa

F210 アルミニウム陽極酸化皮膜中への遷移金属イオンの電気化学的ドーピング

都立大工　馬場宣良、勝野正和
日本メクトロン　　川田淳一郎

1、はじめに

アルミニウムを炭酸ナトリウム水溶液または重硫酸塩の溶融塩浴中で陽極酸化すると、通常のアルマイトとは異なりかなり結晶性の良いAl_2O_3(αまたはη)が得られることが報告されている。この結晶性のAl 0 の中に遷移金属イオンまたは希土類イオンをドープすることによって蛍光体、ＥＬ素子等の機能性薄膜を作ることができることが分かった。本報告ではこれらの機能性薄膜の作製法とドープされたイオンの存在状態をＥＳＲ，Ｘ線回折、発光スペクトル等の測定結果の相関性から考察した。

2、試料の作製法

用いたアルミニウム板は99.99%の純度のもので、主な不純物はSi，Fe，Mn である。

電解液	Na_2CO_3 2mol/l または	NH_4HSO_4+ $NaHSO_4$(1.15:1)
温度	20-40°C	170 - 200°C
電流密度	150-200A/dm²	20-30 A/dm²
時間	３－５分、	１５－３０分

3、結果

表１に主な結果をまとめた。強い蛍光を示したものはＥＳＲの吸収強度も相対的に強くでるので、遷移金属イオンのドープ量に比例すると判断できる。ＥＳＲスペクトルの解析ではMn^{2+}をドープしたものは図１のように６本のhfs が明瞭に現われた。それに重畳して半値巾の広い１本の吸収線があり、これはトラップされたホールによるものと思われる。Sample 1と5 では６本のMnのhfs が更に２つないしは３つのサテライトを伴っており、Mnをとりまく配位子場が、対称性の高いOhから低下していることを示している。Coをドープした場合には灰色のSample ６ の場合のみＥＳＲ吸収がみられ、青色のSampleではＥＳＲ吸収はみられなかった。（図２）

表１　皮膜の化成条件と測定結果

sample No.	impregnating agent	secondary electrolysis	ESR data hfs	I	remarks
1	-	M+$MnSO_4$	6	W	asyn.
2	$KMnO_4$	M	-	-	
3	$KMnO_4$	Na	-	-	
4	$MnSO_4$	M	6	s	asyn.
5	$MnSO_4$	Na	6	w	asyn.
6	$CoSO_4$	M	broad	vs	asyn.
7	$CoSO_4$	Na	-	-	
8	$CuSO_4$	M	1	m	asyn.
9	$CuSO_4$	Na	1	w	asyn.

primary electrolysis; sulfuric acid electrolyte
Na; Na_2CO_3 solution
M; $NaHSO_4.NH_4HSO_4$ melt
s:strong, vs;very strong, m:medium, w;weak

Cuをドープした Sample ではCu^{2+}に特有な異方性を示す非対称な吸収曲線が得られた。（図３）

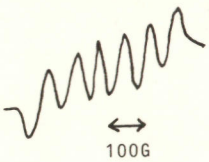


図１　Mnドープ皮膜のＥＳＲスペクトル

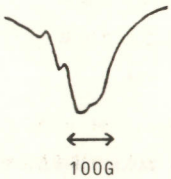


図２　Coドープ皮膜のＥＳＲスペクトル

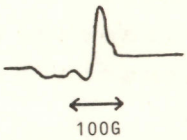


図３　Cuドープ皮膜のＥＳＲスペクトル

Nobuyoshi BABA, Masakazu KATSUNO and Jun'ichiro KAWADA

F 211　　CVD法によるタングステンカーバイド被膜の生成に及ぼす炭化水素の影響

東邦金属（株）　三喜田 浩，°仲田 公夫
京都大学（工学部）　鄭 容宝，中島 剛，渡辺 信淳

1．目的 タングステンカーバイドはタングステンより高硬度を有しているため、切削工具などの耐摩材料の成分の一つとして使用されている。今までにCVD法によるタングステンカーバイド被膜の生成について炭素源としての炭化水素の種類が大きく影響を与えてることはすでに報告されている。[1) 2)] 本研究は六フッ化タングステンの水素還元反応中にカーボン源として炭化水素を添加しタングステンカーバイド被膜の生成を試み、その被膜生成に及ぼす炭化水素の影響について、シクロプロパン，　1,2－プロパジエンを用いベンゼンの場合と比較検討した。

2．実験 タテ型のCVD装置を用い、基板の加熱は外部加熱方式で行った。反応は大気圧下、ガスフロー法で行い、基材は熱電対の先端に取付け、反応管の下方より挿入した。原料はボンベを－15℃に保った恒温槽に入れた高純度六フッ化タングステンと市販の高純度水素及び高純度アルゴンを用いた。さらにカーボン源として使用するベンゼンは減圧蒸留したものを、シクロプロパン，　1,2－プロパジエンはそれぞれ市販の高純度ガス(>99．0％)を使用した。基材は無酸素銅(1tx10x10mm　)を用い、表面はエメリーペーパー1000番で研摩し、さらに脱脂－酸洗－水洗－乾燥したものを使用した。得られた被膜の硬度は微小硬度計で測定し、さらに被膜の表面状態、結晶構造及び断面組織はそれぞれ走査型電子顕微鏡、X線回折及び金属顕微鏡を用いて調査した。

3．結果 各反応温度におけるタングステンカーバイドのX線回折パターンによる定性分析結果をTABLEに示す。ベンゼンの場合は400℃、500℃でW3Cが生成し、さらに600℃、700℃でW2Cを生成したのに対し、シクロプロパンの場合は400℃、500℃で結晶性のよいW2C単一層を生成した。　1,2－プロパジエンの場合は400℃～600℃で全体にブロードな回折線となり、700℃では結晶性のよいW2Cを生成した。本研究により、カーボン源としてシクロプロパンを添加することにより低温で、しかも緻密で結晶性のよいW2Cを得ることが出来た。

TABLE Qualitative analysis by x-ray diffraction patterns of the product at various reaction temperatures

Carbon source	Temperature (℃)	Deposition rate (μm min-1)	W	W3C	W2C
Benzene	400	1.0	◎		
〃	500	2.2	△	◎	△
〃	600	8.0	○		◎
〃	700	6.0		○	◎
Cyclopropane	400	1.4			◎
〃	500	4.2			◎
〃	600	8.6	○	△	○
〃	700	6.6	○	△	○
1,2-Propadiene	400	0.3			
〃	500	0.7		△	△
〃	600	1.3		△	△
〃	700	7.5	△	△	◎

◎ much　○ moderate　△ a little

1)N. J. Archer, K. K. Yee, Wear, 48(1978)237～250
2)渡辺信淳，寺田剛，鄭容宝，中島剛，電気化学講演要旨集 196（1984）

H. MIKITA, K. NAKADA, Y. CHONG, T. NAKAJIMA, N. WATANABE

F 212

CVD法により作成した二硫化モリブデン(MoS_2)薄膜を正極とするリチウム電池の充放電特性

(京都大学・工学部) 渡辺信淳・○鄭容宝・中島剛

1. 諸言　Ⅳb遷移金属カルコゲナイドであるMoS_2は層状構造を有し、従来より固体潤滑剤として広く用いられている。最近、この化合物の層間におけるトポケミカルな電気化学的反応性はリチウム電池の正極活物質として、また、光半導体としての性質は、湿式光電池の電極としての応用が注目されている。これまで、金属フッ化物の低温における水素還元反応のCVD法によりモリブデンの高純度耐食材料を作成した。本研究は、これを応用し、$MoF_6-H_2S-H_2$ガス系よりCVD法を用いて高配向性のMoS_2薄膜を作成し、リチウム二次電池用正極活物質としての性能評価を行った。

2. 実験　被膜の作成は従来と同様の方法を用いた。用いた被膜は、$MoF_6/H_2S/H_2$ガスモル比1/5/1，全流量160 $cm^3 min^{-1}$，反応温度450°C，600°Cの条件で作成したものである。450°Cで作成した被膜は、柱状形態に結晶が発達し、600°Cのものは層層形態を有していた。これらの被膜を電極とし、MoS_2/1M $LiClO_4$・P.C/Liで電池を構成し、自動充放電装置を用いてその特性を調べた。また、充放電に伴う正極の構造および化学変化を、X線回折・ESCAにより分析した。

3. 結果および考察　層状化合物であるMoS_2は、各モリブデン原子を中心として六つのイオウ原子がとりかこんで三方柱をつくり、これが二次元状にシートを構成し、この各シートが弱いVan der Waals力で結合しており、層間への進入つまり、インターカレイション反応が容易である。MoS_2のサイクリックホルタンメトリーの結果では、カソード方向に走査すると2.5V，2.0V，1.4V付近にリチウムの層間への進入に伴うピークが、アノード方向では、1.5V，1.9V，2.5V，3.6Vに付近にリチウムの層間からの脱出に伴うピークが観察された。これは、リチウムイオンの層間への出入が可逆的に起こることを示唆するとともに二次電池の正極活物質として利用出来ることを示す。Fig 1に各電極の充放電特性を示す。CVD MoS_2電極(450°C生成)は、粉末ペレット電極に比較して充放電に伴う容量変化が小さく、放電電位も若干高い。しかし、粉末ペレット電極は、容量が非常に小さい。これは、MoS_2の結晶構造に起因するものと思われる。この電池は、OCVが3.5Vと非常に高いが放電電位が1.5Vと低いことより、放電に伴う過電圧が非常に高い。しかし、薄膜を用いた電池系は、充放電が可能であるという点に注目すべきで、今後さらに、高配向性の薄膜調製により電池性能の向上が示唆される。

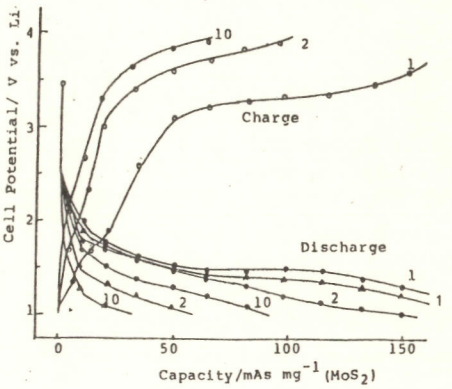


Fig.1 MoS_2/1M $LiClO_4$・PC/Li電池の充放電曲線
—•—CVD膜の放電曲線，—▲— 粉末ペレット電極の放電曲線
—○— CVD膜の充電曲線，電流密度 0.1 mA cm^{-2}

NOBUATSU Watanabe, YONG-BO Chong, TSUYOSHI Nakajima

有機電気化学

F214～F227

F 会 場

F 214　電極反応による活性窒素種の発生とその反応. 第11報
テトラヒドロフラン類の陽極アミノ化

東京工業大学 大学院 総合理工学研究科 電子化学専攻
○渕 と 寿 雄　野中 勉

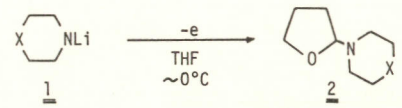
1. 演者らは脂肪族アミン類およびそのアミニルアニオン（R_2NLi, R_2NMgBr）をテトラヒドロフラン（THF）中で電解酸化するとTHFのα位がアミノ基で置換された生成物が比較的良好な収率で得られることを見い出し既に報告した。[1,2] 本反応はエーテル化合物の電解酸化的アミノ化という従来例をみない新しい反応でありその反応機構には大いに興味が持たれる。そこで本研究では反応機構を明らかにするために定電位電解を行なうとともに，THF中でのテトラゼンの光分解を行ない電解結果と比較検討した。さらに対象をTable 1に示すような環状アミンやアミド類に拡張することを試みた。

2. 無水THF中，0.25M $LiClO_4$ を支持電解質とし白金陽極により基質濃度0.25Mで無隔膜セルを用いて電解を行なった。テトラゼンの光分解はTHF中窒素ガスを吹き込みながら高圧水銀灯で80分間照射した。

3. 結果の一部をTable 1に示す。+0.6V (vs Ag/0.1M Ag^+)での定電位電解により THFのアミノ化生成物（2）が得られた。THFはこの設定電位では放電しないことが別途確認されていることからScheme 1に示すTHF自身の放電により発生した活性種が関与する機構（b, c）を経由しないことが明らかになった。つぎに，テトラゼンの光分解によっても2が生成することが確認された。(Scheme 2.) テトラゼンの光分解はアミニルラジカル（3）の一般的発生法として知られていることから，THFのアミノ化はアミニルラジカル（3）経由による機構（a）であると一応結論付けられた。

本反応はモルフォリン，チアモルフォリン，ピペラジンにおいても生起すること，さらに2-オキサゾリドンのようなアミド類にも適用できることが明らかになった。

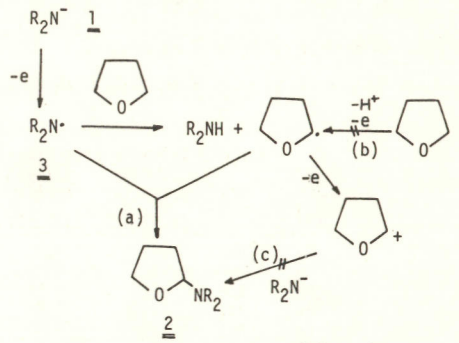
Table 1. Anodic amination of tetrahydrofuran (THF)



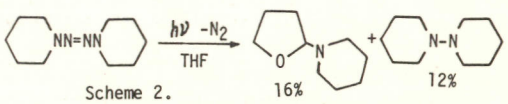
1　2

Substrate X	Anode potential (V)[a]	Current density (A/dm^2)	Charge passed (F/mol)[b]	Yield of 2, % (Current efficiency %)
CH_2	0.6	0.07[c]	0.55	5 (18)
CH_2	d)	0.21	1.00	16 (32)
O	d)	0.21	1.00	18 (36)
S	d)	0.40	1.00	8 (16)
EtN	d)	0.30	1.00	4 (8)

a) vs. Ag/0.1M Ag^+　b) 1F=96480 C
c) Initial current density
d) Constant current electrolysis



Scheme 1.



Scheme 2.

Ref. 1) 日化第49春季年会 予稿集 II p.837 (1984).
2) 第5回EOC討論会 要旨集 p.35 (1984).

Toshio Fuchigami, Tsutomu Nonaka

F 215

陰極エステル化

東京工業大学総合理工学研究科 °粟田武志，浜上秀雄，野中勉

University of California, Santa Barbara　Manuel M. Baizer

1．カルボン酸のエステル化反応は有機合成における重要な基本反応の一つであり，これまでに種々の方法が提案されている。演者ら（M.M. Baizer）は，カルボン酸の4級アンモニウム塩がアルキルハライドと温和な条件下で反応し，対応するカルボン酸エステルを高収率で与えることを見出している（Scheme 1）。しかし，この方法の最大の難点はカルボン酸の4級アンモニウム塩を調製する段階にあり，高価な第4級アンモニウムヒドロキシドを使用し，必らずしも温和な条件ではない。そこで本研究では，支持電解質として4級アンモニウム塩を用いDMF中でカルボン酸の活性水素を還元し，対応するカルボン酸の4級アンモニウム塩を発生させ，これにアルキルハライドを加えて対応するカルボン酸エステルを"one-pot"で合成することを試みた（Scheme 2）。また，アルキルハライド共存下，定電位電解を行ない，*in situ*でエステルを合成することについても試みた（Scheme 3）。

$$RCO_2H \xrightarrow[-H_2O]{Et_4NOH} RCO_2^-NEt_4^+ \xrightarrow[-Et_4NX]{R'X/DMF} RCO_2R' \qquad \text{(Scheme 1)}$$

$$RCO_2H \xrightarrow[-1/2H_2,\,-OTs^-]{e/Et_4NOTs/DMF} RCO_2^-NEt_4^+ \xrightarrow[-Et_4NX]{R'X} RCO_2R' \qquad \text{(Scheme 2)}$$

$$RCO_2H + R'X \xrightarrow[-1/2H_2,\,-OTs^-,\,-Et_4NX]{e/Et_4NOTs/DMF} RCO_2R' \qquad \text{(Scheme 3)}$$

2,3．溶媒として無水DMFを支持電解質にはEt_4NOTsを陰極及び陽極には白金板を用いて，支持電解質濃度0.5M，基質濃度0.25Mで隔膜付電解槽中，室温下定電流又は定電位で電解を行なった。電解中，陰極から水素ガスが常に発生し，定電流電解においては約1 F/mol通電後浴電圧が急激に上昇した。電解終了後，陰極室に基質に対して1.1当量のアルキルハライドを加え，室温で約1時間反応させた。

Table 1. Cathodic Esterification of Carboxylic Acids

RCO_2H [R]	R'X	Cathodic potential (V vs SCE)	Initial current density (A/dm^2)	Electricity (F/mol)	Yield (%)	Current efficiency (%)
Me	^{n}BuBr	a)	1.7	1.2	65	54
Me	^{n}BuBr	-1.5	0.83	0.73	52	71 b)
Me	^{n}BuBr	-1.8	0.50	0.59	42	71
^{n}Pr	EtI	a)	1.0	1.2	84	70
Ph	MeI	a)	1.7	1.2	75	63

Catholyte; 0.5M Et_4NOTs-DMF(40ml) containing carboxylic acid(10m mol)
a) Constant current electrolysys
b) Electrolysys was carried out in the presence of alkyl halide.

Ref.

1) J.H.Wagnecht, M.M.Baizer and J.L.Chruma, Synth.Commun., 2(4), 215(1972)

T. Awata, T.Fuchigami, T. Nonaka, M. M. Baizer

F 216

カダレンおよびオイダレンの陽極酸化

(近畿大理工・近畿大工*・大阪市立工業研究所**)
松原義治・○内田年昭・村本慶博*・西口郁三**・平島恒亮**

1. さきに演者らの所属する研究室ではアズレン類の極性非プロトン溶媒中における自動酸化の研究の一環として，まずグアイアズレン〔1〕の酸化を行ったところ23種の興味ある生成物が得られ，これらの中には少量乃至微量生成物としてカダレン〔2〕，〔2〕の核の酸化生成物，カダレノキノン類および〔2〕の二量化生成物の生成が認められた。グアイアズレン〔1〕の自動酸化生成物中，未だ構造決定し得ない微量に存在していると思われる〔2〕の酸化生成物の同定を行うために〔2〕の陽極酸化を行い，さらには〔2〕の関連化合物であるオイダレン〔3〕の陽極酸化を試みたところ2,3の興味ある知見が得られた。

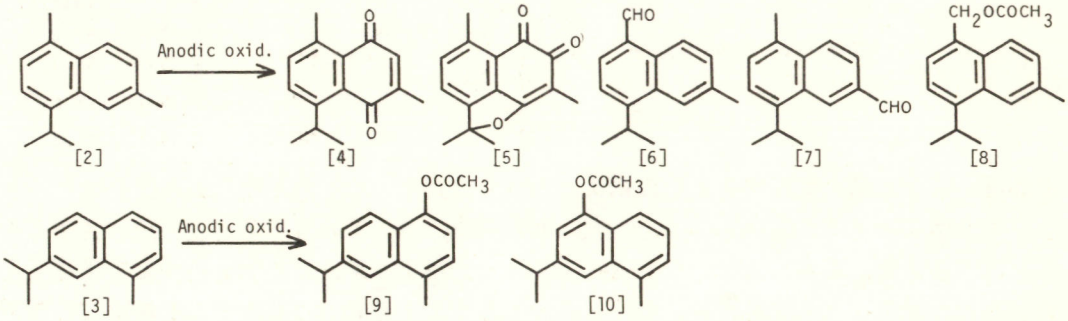
2. 反応は無隔膜セル中溶媒に氷酢酸，支持電解質に酢酸カリウム，陽極に炭素棒を用いて表1に示した条件下定電流電解を行った。

Table 1 The reaction condition of cadalene[2] and eudalene[3] with anodic oxidation

Run	Substrate g(mmol)	Solvent (ml)	Electrolyte (g)	Anode	Temp. (°C)	Current (mA)	Electricity (F/mol)	Time (hr)
1	[2] 1.0(5.1)	AcOH (5.3)	AcOK (0.5)	Carbon	25	25	6.0	32.5
2	[3] 1.0(5.4)	AcOH (5.3)	AcOK (0.5)	Carbon	25	25	6.0	35.0

反応終了後，常法のように処理して得た酸化生成物は固定相にシリカゲル，移動相にヘキサン－酢酸エチル系溶媒を用いてカラムクロマトグラフィーを数回行い分離・精製した。回収原料から計算して，〔2〕および〔3〕の転化率はいずれも50％であった。各酸化生成物は電子スペクトル，MSおよび^{1}H-NMRを測定し，それらの解析結果または既知標品との同定により構造を決定した。

3. 〔2〕からは〔4〕～〔8〕の5種，〔3〕からは〔9〕および〔10〕の2種の構造を決定した。



なお，現在〔3〕からの酸化生成物中未だ構造決定し得ない成分の検索，さらには〔2〕および〔3〕から優先的に核の酸化が起る反応条件についても検討中である。

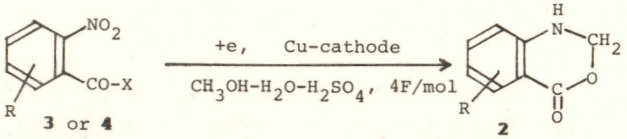
Matubara Yosiharu · Utida Tosikazu · Muramoto Keihaku · Nisiguti Ikuzou · Hirasima Tuneaki

F 217　電極還元反応を用いる2—ニトロ安息香酸誘導体の分子内環化反応

大阪市立工業研究所　○西口郁三・平島恒亮

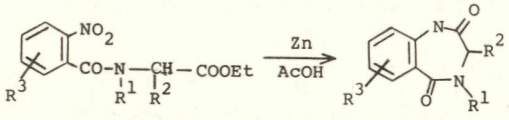
1。目的　種々の2-置換ニトロベンゼン誘導体は，2-メチルまたは2-クロルニトロベンゼン等の工業的にも極めて入手が容易で安価な共通の化合物よりごく簡便に得られる。それ故，電極と基質との間の電子移動により開始される還元的分子内環化反応を用いて，これらの化合物より従来の還元法では得られなかった有用性の高い医薬・農薬・機能性色素などの製造中間体の新しい合成法を開発することは大いに意義深い。

2。方法と結果　本研究においては，2-ニトロ安息香酸クロリドとα-アミノ酸エステルより容易に得られるN-(2-ニトロベンゾイル)アミノ酸エステル(**1**)をメタノール-水-硫酸中で電極還元すれば，全く予想外にもベンゾジヒドロ-1,3-オキサジン-6-オン(**2**)がほぼ定量的な収率で得られた。この還元的環化生成物 **2** は，若干の収率の低下はあるものの，同条件下で2-ニトロ安息香酸類(**3a～**)やそのエステル(**4**)からも得られ，しかも芳香環上に種々の置換基が存在していても同様な反応が円滑に進行した。一方，アミノ酸エステル **1** を亜鉛末により氷酢酸中で室温中還元すれば，tomaymycineやanthramycineなどの抗腫瘍性作用を有する重要な抗生物質の基本骨格である1,4-ベンゾジアゼピノン類が好収率で得られることを見出した。



3 or **4**　　**2**

X	NHCHR'COOEt(**1**)	OCH_3(**4a**)	OC_2H_5(**4b**)	OH(**3a**)	OH(**3b**)	OH(**3c**)	OH(**3d**)	OH(**3e**)	OH(**3f**)
R	H	H	H	H	5-CH_3	4-Cl	4-COOH	5-COOH	6-COOH
Y(%)	89-98	90	83	69	87	73	70	78	75



1a-d　　**5**a-d

R^1	R^2	R^3	Yield(%)
H	H	H (**5a**)	97.8
-$(CH_2)_3$-		H (**5b**)	89.9
H	CH_3	CH_3(**5c**)	96.6
H	CH_2-Ph	H (**5d**)	95.2

電極還元による環化生成物 **2** の生成機構については現在のところ不明であるが，2-ニトロ安息香酸メチルを$CD_3OD/H_2O/H_2SO_4$中で同条件還元すれば，**2** の2-位のメチレン基には2個の重水素が入ること，及びアントラニル酸またはそのエステルは同条件下全く反応しないことなどより，溶媒のメタノールによるエステル化(またはエステル交換)により生成する2-ニトロ安息香酸メチルのメチル基がなんらかの反応を経由した後，生成物 **2** の2-位のメチレン基に導入されたものと考えている。

I. nishiguchi and T. hirashima

F 218

ポリビニルトルエンの電解塩素化

東洋曹達(株) 企画研究所　清田 徹，°渡辺博幸，秋元 明
山口大学 工学部　森田昌行，山本博司，松田好晴

1 目的　ベンゼン核がクロロメチル化されたポリスチレン（CMS）はX線または電子線照射下で架橋する高感度レジスト材として注目されている．CMSはポリスチレンとクロロメチルエーテルのフリーデルクラフツ反応により合成されるが，この方法ではポリマー中の塩素含有率を制御することがむずかしく，また生成ポリマーの分子量分布を乱しやすい．本研究で，ポリ（ビニルトルエン）（PVT）を懸濁系で電解塩素化することによりCMSおよびそれに類似したポリマーを得る方法を見出したので報告する．

2 方法　原料PVTには平均分子量約4万（m-体とp-体の混合物）のものと約17万（p-体のみ）のものを使用した．PVTを溶解するための有機溶媒にはジクロロメタン，クロロホルムおよびベンゼンを用いた．電解質および塩素供給源として12 mol dm^{-3} HCl 水溶液を用いた．電解は図1に示すビーカー型セルを用いて有機相と水相を懸濁させ，電流規制下で行なった．陽極は白金線（約3.5 cm^2）で陰極は白金板である．生成ポリマーは単離したのち，塩素含有率は元素分析により，分子量分布はGPCにより評価した．

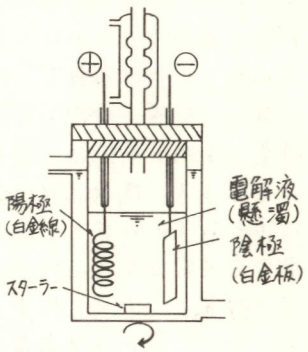
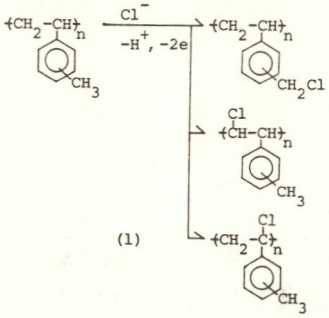


図1　電解セルの模式図

3 結果　表1に結果の一例を示す．ポリマー基質を含む均一系電解液の選択がむずかしいことにより，ポリマーの電解法による塩素化はこれまでほとんど試みられていなかったが，懸濁系の電解により，単位ビニルトルエンモノマー当り1原子以上の塩素を導入することができた．化学法によるポリスチレンのクロロメチル化では塩素化率が高くなると生成物の分子量分布が広がる傾向にあるが，本法では，適当な有機溶媒を選択することにより，分子量分布を変化させることなしに塩素化することが可能であった．なお，塩素化はPVTのメチル基のほかに，主鎖でも起こっていた(式1)．



(1)

表1　PVTの電解塩素化

	有機溶媒	PVT濃度 (g/10cm^3)	電流 (A)	Cl含有率 (原子/単位モノマー)	分子量分布c) [GPC]
1	CH_2Cl_2	0.5 a)	0.5	1.14	○
2	CH_2Cl_2	0.5 b)	0.5	0.93	×
3	$CHCl_3$	0.1 b)	0.1	0.29	○
4	C_6H_6	0.1 b)	0.1	0.47	○
5	C_6H_6	0.3 b)	0.1	0.89	○
6	C_6H_6	0.3 b)	0.5	0.86	○

a) $\bar{M}n \simeq 40{,}000$，b) $\bar{M}n \simeq 170{,}000$，c) ○：良，×：不良
通電電気量：2.5 F/単位モノマー・モル

T. Seita, H. Watanabe, A. Akimoto, M. Morita, H. Yamamoto and Y. Matsuda

F 219

ポリビニルトルエンの電解臭素化

山口大学 工学部　°松田好晴，森田昌行，山本博司
東洋曹達(株)企画研究所　清田 徹，渡辺博幸，秋元 明

1 目的　ポリ(ビニルトルエン)(PVT)の臭素化物は前報で述べた塩素化物よりも分解能がさらに高いレジスト材となりうる。臭素化PVTは塩素化物のハロゲン置換反応によっても得られるが，その収率は非常に低い。そこで，前報と類似の手法を用いて，PVTの直接臭素化を試みた。

2 方法　原料には平均分子量約4万(m-体とp-体の混合物)のPVTを用いた。有機溶媒には主としてベンゼンを使用した。水相の電解質にはHBr, $NaBr$およびNH_4Brなどを用いた。電解セルには図1に示す陽極室と陰極室をフッ素樹脂系アニオン交換膜で分離した二室型セルを用いた。陽極室は水相と有機相の懸濁系で，陰極室は水相のみからなる。陽極には白金線(3.3 cm^2)，陰極には黒鉛板を用いた。生成ポリマーは単離したのち，臭素含有率は元素分析により決定し，分子量分布の変化はGPCにより評価した。

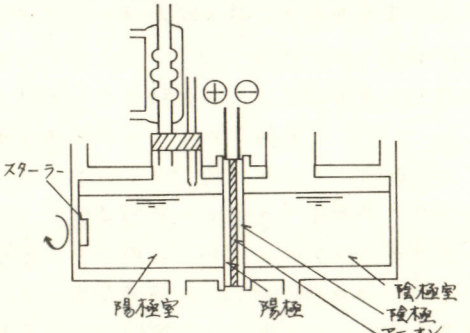
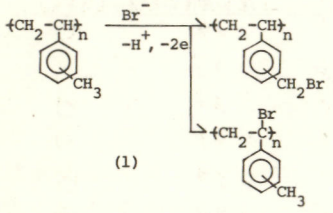


図1　電解セルの模式図

3 結果　表1に結果の一例を示す。塩素化のときと同様，2.5 F(2.41×10^5 C)/単位モノマー・モルの通電電気量で，単位モノマー当り1原子以上の臭素を導入することができた。ただし，有機相溶媒にジクロロメタンを用いると，臭素化率が低くなるか，または分子量分布が乱れる傾向にあった。電解電流密度は0.1～0.7 A/0.33 cm^2の範囲内では結果に大きな影響は与えなかった。水相電解質に$NaBr$やNH_4Brを使用したときは臭素含有率が若干低下したが，これは電解液のpHが高くなることと，溶解度の関係から溶液中のBr^-濃度が低くなったことなどによる電流効率の低下に起因すると思われる。生成ポリマーのNMRスペクトルから，臭素化はトルエンのメチル基と主鎖のα-位の両方で起こっていることがわかった(式1)。



(1)

表1　PVTの電解臭素化

	有機溶媒	水相電解質	電流(A)	Br含有率(原子/単位モノマー)	分子量分布c) [GPC]
1	CH_2Cl_2	HBr a)	0.3	0.25	△
2	CH_2Cl_2	HBr a)	0.7	0.06	○
3	C_6H_6	HBr a)	0.3	1.03	○
4	C_6H_6	HBr a)	0.5	1.03	○
5	C_6H_6	$NaBr$ b)	0.5	0.87	○
6	C_6H_6	NH_4Br b)	0.5	0.76	○

a) 8.7 mol dm^{-3}, b) 4.0 mol dm^{-3}, c) ○：良，△：やや不良
PVT濃度：0.75 g/15 cm^3, 通電電気量：2.5 F/単位モノマー・モル

Y. Matsuda, M. Morita, H. Yamamoto, T. Seita, H. Watanabe and A. Akimoto

F 220

クロルトリメチルシラン存在下における有機ハロゲン化合物の電極還元反応

京都大学工学部　庄野達哉　松村功啓　加藤晋

〈目的〉有機ケイ素化合物は有機合成の有用な試薬として近年広く使われており，その簡便な合成法の開発は価値が高い。電極還元はアニオン種生成の有力な手段であり，クロルトリメチルシラン(TMSCl)を反応系に存在させておくと，生成したアニオン種とTMSClが反応し容易にシリル化反応がおこると期待できる。我々は既にハロゲン化ベンジル，ハロゲン化アリルの電極還元によるシリル化が高収率でおこる事を報告したが，今回ポリ塩素化物(1)の電極還元シリル化反応による(2)の簡便な合成法を検討したので報告する。

$$CH_nCl_{4-n} + TMSCl \xrightarrow{+2e} Me_3SiCH_mCl_{3-m} \qquad (式1)$$

(1) n=0~2　　(2) m=0~2

〈方法〉隔膜，陰極(ニッケル板)，陽極(炭素棒)，を備えた反応容器に溶媒(DMF，CH_2Cl_2)，支持電解質(n-Bu_4NOEt_4)を入れ，さらに陰極室にTMSClを加え表1の電気量を通電した。反応後，陰極液を水に注いでether抽出し，ガスクロマトグラフもしくは，NMRにより収率を算出した。

〈結果〉TMSClを含むCH_2Cl_2溶液を電極還元すると$Me_3SiCHCl_2$(2b)が単一生成物として得られた。(2b)の生成の反応機構は(式2)の様に考えられる。即ち，CH_2Cl_2の電極還元により生じた(3)は大過剰に存在するCH_2Cl_2から水素を引き抜き(4)を生成し，ついで(4)とTMSClが反応して(2b)が生じると考えられる。CH_2Cl_2の濃度を下げると(3)のシリル化物が生成する事が期待される。事実，反応系をCH_2Cl_2/DMF(15%)にすると(3)とTMSClとが反応したと考えられるMe_3SiCH_2Cl(2c)が若干(4%)得られた。(Entry 2)

〈表1〉　電極還元シリル化反応

Entry	Substrate	Solvent	F/mol	Product		Yield(%)
1	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	2	$Me_3SiCHCl_2$	(2b)	50[a]
2	CH_2Cl_2	DMF	3	$Me_3SiCHCl_2$	(2b)	10[a]
				Me_3SiCH_2Cl	(2c)	4[a]
3	CCl_4	CH_2Cl_2	2	Me_3SiCCl_3	(2a)	33[a]
4	CF_3CCl_3	CH_2Cl_2	2	$Me_3SiCCl_2CF_3$		38[b]

a) based on TMSCl　　b) based on substrate

$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{+2e} {}^{\ominus}CH_2Cl \xrightarrow[\rightarrow CHCl_3]{CH_2Cl_2} {}^{\ominus}CHCl_2 \xrightarrow{TMSCl} Me_3SiCHCl_2 \qquad (式2)$$

(3)　　(4)　　(2b)

一方，TMSClを含む$CHCl_3$溶液を電極還元してもMe_3SiCCl_3(2a)はほとんど得られなかった。(2a)はCCl_4/CH_2Cl_2(20%)の条件下で電極還元する事により33%の収率で得られた。(Entry 3)CH_2Cl_2中では(2a)は更に還元され消失するのに対して，CCl_4が過剰に存在する系では，還元電位の低いCCl_4が容易に還元され(2a)が還元分解するのを防ぐためだと考えられる。又，CF_3CCl_3からも対応するシリル体が得られた。(Entry 4)

T. Shono , Y. Matsumura , S. Kato

F 221　　種々の均一金属錯体触媒による CO 還元反応の活性化

山口大学工学部　　○小倉興太郎　山崎慎司　吉田一朗

（目的）我々はすでに，常温・常圧においてEverit塩によってCOをメタノールに還元する方法を報告した。これはEverit塩のPrussian blueへの酸化とCOのメタノールへの還元からなるRedox反応である。この反応は均一触媒として作用する金属錯体とメタノールによって活性化する必要がある。今回，種々の金属錯体による活性化を試み，その結果を報告する。また，ある実験条件で Belousov－Zhabotinsky反応に類似する振動現象を見い出したので，その発生機構を考察した。

（実験）均一触媒として用いた金属錯体はそれぞれの方法で合成したもので，ペンタシアノ鉄(II)，アンミンペンタシアノ鉄(II)，ペンタシアノニトロシル鉄(III)，ヘキサシアノ鉄(II)，ペンタクロロクロム(III)，ビス(オキサラト)クロム(III)，1,2－ジヒドロキシベンゼン－3,5－ジスルホナト鉄(III) である。錯体溶液は 0．1MKClに一定濃度の金属錯体とメタノールを添加して調製し，貯液槽(1L)に入れ，窒素ガスで十分脱気したのち，COを一定時間通じCO飽和溶液とした。Everit塩は白金板に析出したPrussian blueを電気化学的に還元して生成した。被覆したEverit塩の濃度はクーロメトリー法で決定した。錯体溶液を試験セルに移し，Everit塩を被覆した白金板を挿着し，開回路と陰分極の条件で実験した。生成したメタノールはPorapack Qを充てん剤とするガスクロマトグラフィーおよびPorapack Rを充てん剤とするスチームクロマトグラフィーによって定量した。ガスクロの試料採取は水溶液を1Torr減圧下で70°Cに加温し，気体試料に転換して行った。反応前後の金属錯体は非水溶媒で沈殿させ，赤外吸収スペクトルを測定した。溶液の紫外・可視吸収スペクトルはダブルビーム分光光度計を用いた。

（結果）適用した金属錯体のうちでペンタシアノニトロシル鉄(III)とヘキサシアノ鉄(II)はCOの還元反応を活性化せず触媒として作用しなかった。残りの錯体はすべて触媒として有効であったが，その程度は錯体の特性に依存した。この反応において均一触媒として有効な金属錯体は水分子の様な置換活性な配位子を有する必要がある。図1には5mMビス(オキサラト)クロム(III)と20mMメタノールの0．1MKCl溶液(pH3．5)中において生成したメタノールを時間に対してプロットしたものである。初期生成速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは 14．4kJ／molであった。図2は各電位に分極したときの電流－時間曲線であるが，明りょうな振動現象が見られる。振動周期(ω)は電位によらず一定で 12.5分である。これはBelousov－Zhabotinsky反応に類似するもので，CO還元によるEverit塩の酸化およびPrussian blueの電気化学的還元によって発生するものである。

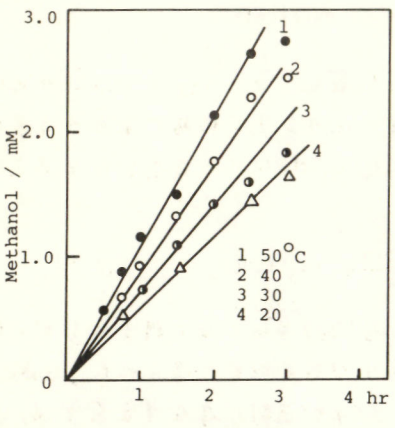


Fig. 1, Amount of produced methanol versus time in the 0.1 MKCl solution of pH 3.5 with 5 mM $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ and 20 mM CH_3OH at various temperatures and -0.9V(SCE).

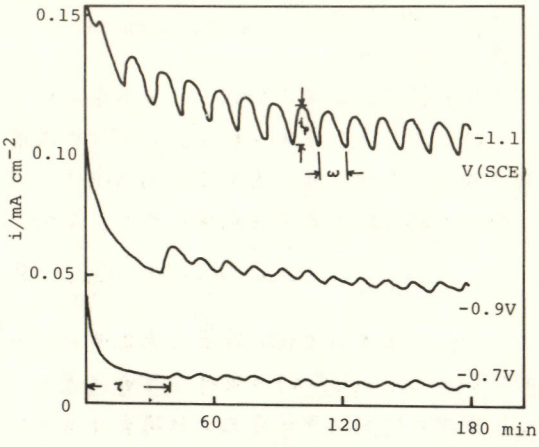


Fig. 2, Current oscillations at each potential in the 0.1 M KCl solution with CO. Initial conditions: $[KCr(C_2O_4)_2]$=5mM, $[CH_3OH]$=20 mM, pH=3.5 temperature≅40°C.

K. OGURA, S. YAMASAKI, I. YOSHIDA

F 222　　電気化学的に生成したスーパーオキサイドイオンと種々の複素環式化合物との反応性

東京農工大学工学部

°広川友明，大貫由紀夫，秋山雅安，大坂武男，小山昇

目的　スーパーオキサイド(O_2^-)イオンは，電気化学的に容易に生成されることができ，また電気化学的手法を用いることにより，O_2^-イオンの反応性を解明することができる。本研究では，電気化学的および化学的に生成したO_2^-イオンと複素環式化合物との反応性を調べヘテロ原子の違いによる反応性の違いについて検討する。

実験　50mM基質および0.1M過塩素酸-n-テトラ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，炭素電極を用いて，空気飽和下⊖1.6V vs. SSCEの電位で定電位電解を行ない，その後，真空乾燥して得られた結晶のESRスペクトル測定を行なった。

結果　図1は，インドールとO_2^-イオンとの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示す。窒素飽和下で，インドールは炭素電極上で⊕0.6V～⊖2.0Vの電位範囲で直接電解還元されない。酸素共存下では，O_2の還元ピーク電流値は，基質が含まれていない場合のそれと比べて増加し，O_2^-の再酸化に対するピーク電流値は減少し，そして，0.0V付近に新たな酸化ピークが観察され，このことからインドールはO_2^-イオンと反応し，電気化学的に活性な生成物を与えることがわかった。カルバゾールについても同様な結果が得られた。また，2,3-ベンゾフランの場合，インドールおよびカルバゾールの場合と異なり，新たな酸化還元波は観測されなかったが，O_2/O_2^-カップルの酸化還元反応に対するi_p^a/i_p^cの値は小さくなった。以上のことから，インドール，カルバゾールおよび2,3-ベンゾフランは，O_2^-イオンと反応すると考えられ，また電解生成物のESRスペクトル測定の結果もこのことを支持した。

ジベンゾフラン，ジベンゾチオフェンおよびベンゾチオフェンとO_2^-イオンとの反応性もまたサイクリックボルタンメトリーによって調べられた。これらの場合，基質が含まれていない場合と比べて新たな酸化還元波は観測されず，またO_2/O_2^-カップルに対するi_p^a/i_p^cの値に変化は見られなかった。従って，ジベンゾフラン，ジベンゾチオフェンおよびベンゾチオフェンは，O_2^-イオンと反応しないと考えられる。

以上の結果から，複素環式化合物とO_2^-イオンの反応性は，ヘテロ原子の原子価および電気陰性度の差により違うことが明らかとなった。

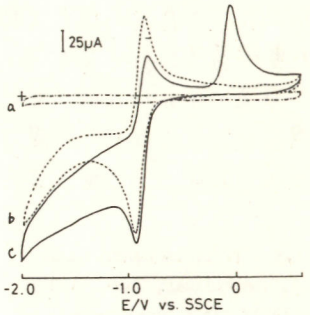


Fig.1 Cyclic voltammograms obtained with carbon electrode in acetonitrile solution containing (a) 5mM Indole and 0.1M TBAP, (b) 0.1M TBAP, and (c) 5mM Indole and 0.1M TBAP. (a) and (b) were measured under air, (c) was measured under N_2. Scan rate: 50mV/s.

T. Hirokawa, Y. Ohnuki, M. Akiyama, T. Ohsaka, N. Oyama

F 223

半導体電極を用いた2～3の有機電極反応

熊本大工 °谷口功，村上寛，山口博子 安河内一夫

1．半導体電極は、金属電極と異なり、そのバンド構造に基づく酸化力あるいは還元力を有することや電極材料としての特異性も考えられることから、1つの機能性電極として有機電気化学の分野への応用が期待される。我々は半導体電極の有機電極反応への応用の可能性について種々の角度から基礎的検討を加えているが、ここでは、n型半導体を用いた光電気化学的アニソールの臭素化における半導体材料の影響を中心に、半導体を用いた有機電極反応について若干の例を述べる。

2．酸化物半導体はそれぞれ基板金属表面をガスバーナーで焼いて得た多結晶半導体である。表面組成はX線回折法で調べた。その他の半導体は単結晶ウェハーを用いた。光電極反応における光源は超高圧水銀灯である。その他は通常の電解法と同様の手法を用いた。

3．アニソールの電解臭素化はMeCNをはじめ数種の溶媒中で良好に進行する。[1] 一方、半導体光電極反応では、臭素化位置選択性に変化がみられる他、電解電位が大きく陰電位シフトする。[2] しかし、酸化物半導体を用いた場合、MeOHの様な酸化され易い溶媒中では溶媒の酸化が優先して目的の反応が進行しない場合がある。例えばTiO_2を用いたアニソールの臭素化もその1例である（Table）。これはTiO_2の価電子帯の位置から、その酸化力が大き過ぎるためと考えられる。事実、MeCNの様に酸化に強い溶媒中では目的反応が進行する。そこで、MeOHあるいは水との混合溶媒中の様に比較的酸化され易い溶媒中で目的反応を行うため、価電子帯位置の異なる半導体を用いて同様の反応を試みた。本反応の場合、Fig.1に示す様に、MeOH－水混合溶媒中で、価電子帯位置の浅い比較的酸化力の弱いn-Fe_2O_3電極上で目的反応がよく進行している。これは溶媒系によって半導体材料を選択することの重要性を示している。また、半導体上に金属をのせることによって目的反応の速度が増大した。n-TiO_2電極を用いたCO_2の電解還元においてもIn, Ru, Pdなどのdepositが有効で水溶液から主にギ酸、非水溶媒中でCOや$(COOH)_2$などが得られた。さらに、半導体電極上での生体関連物質NAD^+のNADHへの2電子還元についても検討した。

Bromination of Anisole

WE	Solv.	Pot.* (V)	Br-Anisole formed p- (mM)	o- (mM)	C.E. (%)
Pt	AN	1.4	4.1	0.14	86
Pt	MeOH	1.6	4.1	0.10	84
TiO_2	AN	0.5	1.05	0.70	70
TiO_2	MeOH	0.5	0.19	trace	7.6

* V vs. Ag/Ag^+

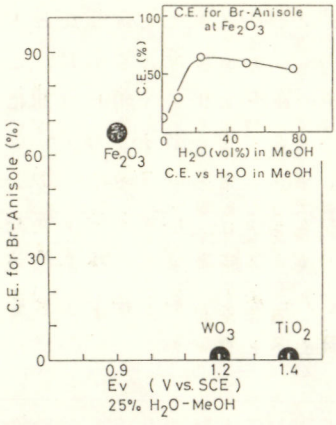


Fig. 1. Effect of valence band level (E_V) on the current efficiency for bromination of anisole

Ref. 1) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., **132** (1982) 233 ; Denki Kagaku, **52** (1984) 82 ; Bull. Chem. Soc. Jpn., **57** (1984) 1693 etc.
2). I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., **134** (1982) 191.

I. Taniguchi, H. Murakami, H. Yamaguchi, K. Yasukouchi

F 224

ビアンスロン類の電子移行とその構造変化

東北大学薬学部、University of Wisconsin
○末永智一、長　哲郎、Dennis H. Evans

1、bianthrone類はサーモクロミックな物質であり、室温では黄色であるが加熱すると緑色に変色する。この過程は可逆であり、右に示した2種の異性体（A体、B体）間の構造変化に起因している。電気化学的にこの構造変化を誘起させることも可能であり、そのCV曲線は図1に示すように特徴的である。演者らは高温でのbianthrnoe類のCV曲線を検討した結果、溶液内不均化反応が構造変化に重大な意味を有することを明らかにした。

2、CV測定は白金を作用電極とし、ベンゾニトリル中でTEAPあるいはTEATsを支持塩として行なった。恒温セルを使用し電解液の温度を調節した。測定データをデジタルオッシロスコープを介してコンピュータ処理し、デジタルシミュレーションから得られた理論CVと比較することにより定量的検討を加えた。

3、80°Cにおけるbianthroneのcv図を2図に示した。走査速度が遅くなるにつれ負走査でE°_{2B}付近での還元電流の増加が大きくなり、0.2 V/s では−1.1 Vに還元ピークが観測された。この現象は下に示すように不均化反応（4）を含めた機構から説明できる。

$$A \underset{k_{BA}}{\overset{k_{AB}}{\rightleftharpoons}} B \qquad \text{平衡定数：} K = 2.72\times10^{-3} \ (\text{at } 80^{\circ}C) \qquad (1)$$

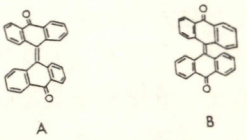
$$B + e \rightleftharpoons B^{\cdot-} \qquad (2)$$

$$B^{\cdot-} + e \rightleftharpoons B^{2-} \qquad (3)$$

$$B^{2-} + B \rightleftharpoons 2B^{\cdot-} \qquad (4)$$

すなわち、E°_{2B}付近で生成したB^{2-}は、電極表面から拡散する過程でBと反応し不均化により$B^{\cdot-}$となる。$B^{\cdot-}$は再び電極表面に拡散し、還元電流を増加させる。高温ではk_{AB}が大きく、溶液内での$B^{\cdot-}$の生成が効率的に起こる。つまり、溶液内不均化反応が存在することにより、自動触媒的に還元反応が進行する。低温ではk_{AB}が小さいため、通常の走査速度ではこのような現象は観測されない。事実、上の機構に基づきシミュレーションから求められた理論CVは、実測データとよく一致する（2図）。不均化反応をプログラムから除くと、2図△で示した理論CVが得られ実測値と大きく喰い違う。通常、電子移行速度が速い場合には不均化反応はCV波形に大きな影響を与えないが、bianthrone類あるいはこのような構造変化を伴なった電子移行反応には大きな意味を持つ場合があることが示された。−1.5 V付近の還元ピークはA→B^{2-}の反応に対応しており、途中で生成する$A^{\cdot-}$は直ちに$B^{\cdot-}$に構造変化し更に還元されるというECE機構により説明される。理論および実測CVの比較から求められたk_{AB}値は、20°Cで 5.5×10^{-3}/s、 80°Cでは 1.92 /sであった。

また、類似化合物であるdixanthyleneの電気化学的酸化反応においても同様の現象が観測された。



Bianthrone

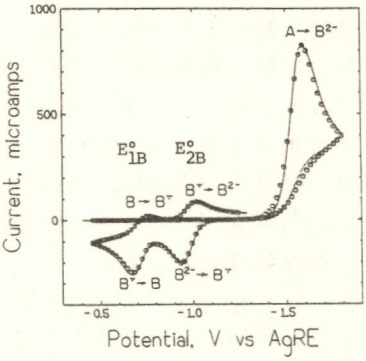


Fig. 1 Cyclic voltammograms of bianthrone at 25 °C.
—— ; Experimental. o ; Simulation.

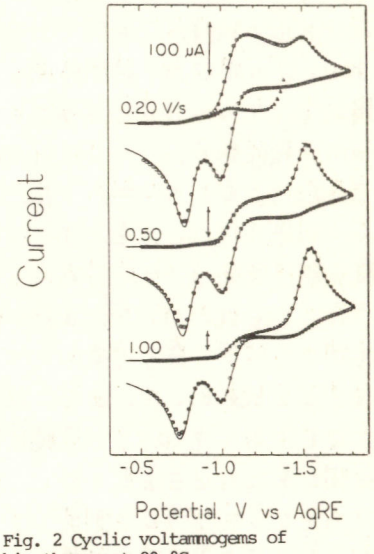


Fig. 2 Cyclic voltammogems of bianthrone at 80 °C.
——; Experimental.
o ; Simulation (with (4)).
△ ; Simulation (without (4)).

T.Matsue, T.Osa, D.H.Evans

F 225

キノノイドポリマー修飾電極を用いたNADHの酸化

神奈川大学 工学部
松下京子，新井五郎，安盛岩雄

1. 目的　キノノイド修飾電極（ＳＱＥ）を用いて、補酵素ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（ＮＡＤＨ）の電解酸化を行ない酸化触媒作用があるかどうかを確める。さらに、連続電解酸化時における修飾電極の耐久性を検討する。

2. 方法　キノノイド修飾電極は、メルカプトヒドロキノン（濃度、$4\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$, Britton-Robinson緩衝液，ｐＨ５，20%EtOH）をグラッシーカーボン電極（ＧＣＥ，直径3mm，硼本製作所製）を用いて、10分間．+0.3Ｖ（対ＳＣＥ）で電解酸化重合して作製した。作製した電極はエタノール中に一昼夜放置した後、水洗して使用した。ボルタンモグラムの測定は、Britton-Robinson緩衝液にＮＡＤＨ（$4\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$）を溶解し、市販のポーラロ用セルにとり、除酸素した後、室温で行なった。

3. 結果　Britton-Robinson緩衝液（ｐＨ6.35）に$4\times10^{-4}mol\cdot dm^{-3}$のＮＡＤＨを溶解し、ＧＣＥおよびＳＱＥを動作電極として求めたボルタンモグラムを図１に示した。ＧＣＥでは、約+0.48ＶにＮＡＤＨの酸化電流が生じるのに対して、ＳＱＥでは、約+0.13Ｖに酸化電流が認められた。この触媒電流が、$NADH \xrightarrow{-e} NAD^+$ による電流であることを確めるために、ＳＱＥを用い、+0.3ＶでＮＡＤＨの定電位電解酸化を試み、そのＵＶスペクトルの経時変化を調べた（図２）．ＮＡＤＨによる340ｎｍの吸収が、時間経過とともに消失し、NAD^+の吸収スペクトルに変化することから、ＳＱＥによるＮＡＤＨの触媒電流は、ＮＡＤＨが酸化されてNAD^+を生じる反応によるものと判断した。また、緩衝液のｐＨを変えて同様に行なったところ、ＳＱＥを用いたＮＡＤＨの酸化触媒電流は、反応溶液のｐＨによって大きな影響をうけることがわかった。また、膜厚と触媒電流との関係を調べた結果、最も溶液側のキノン環が電極反応に関与することがわかった。また、ＮＡＤＨを含む緩衝液中でＳＱＥを用いて+0.3Ｖで連続定電位電解酸化を試み．１時間ごとにＳＱＥを取り出し、水洗した後、サイクリックボルタンモグラムを測定して、その電極の耐久性を検討した（図３）．その結果、ＳＱＥ電極の良好な耐久性が認められた。

図１

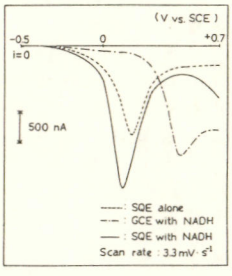


図２

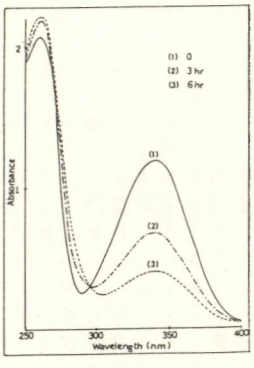
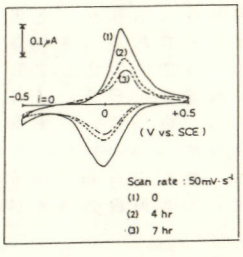


図３



M. matsushita, G. arai, I. yasumori

F 226

電解重合有機薄膜(I) アニリン誘導体電解重合薄膜の物性と構造

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

1) 種々のアニリン誘導体を用い、電解重合反応によって電極上に生成した被覆膜の電気化学的性質および構造などをアニリン誘導体の置換基の相違に基づいて比較・検討した。

2) 電解重合膜の電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー等によって調べた。重合膜の構造を赤外吸収分光法および核磁気共鳴分光法などによって調べた。

3) 本研究で用いたアニリン誘導体を置換基の違いから次の3種に類別した。(a)ベンゼン環に置換基を有するアニリン誘導体，(b)2ヶのアミノ基を有するジアミノベンゼン，(c)アミノ基上に置換基を有するアニリン誘導体。(a)の化合物，例えば2,6-ジメチルアニリンや2,5-ジメトキシアニリンなどは白金電極上に直鎖状の高分子鎖から構成される重合膜を与えた。この場合，重合膜を構成する高分子鎖は電解溶液の酸性度に応じて異なる構造となり，電解溶液が酸性ならばアミノ基が互いにパラ位で，また溶液が塩基性ならばメタ位でベンゼン環に結合した構造となった。前者は電気化学的に活性であるが後者は不活性であった。[1] 4-フルオロアニリンや4-メチルアニリンなどは電解溶液が酸性であっても白金電極上に電気化学的に不活性な重合膜を与えた。(b)の化合物，特にo-フェニレンジアミンの酸性水溶液から生成した重合膜の酸化還元電位($E^{0'}$)は2,6-ジメチルアニリン重合膜などの$E^{0'}$に比べておよそ400mV負電位にある。この電位は同じ測定条件下(例えば測定溶液のpHが1.0)でのフェナジンの$E^{0'}$とほぼ一致した。この重合膜はそのIRやNMRスペクトルからキノキサリンを単位とする高分子鎖から構成されていると推定された。p-フェニレンジアミンは塩基性水溶液やアセトニトリル溶液中では電解酸化され電極上に重合膜を与えるが，酸性水溶液中では電極上への重合膜生成が認められなかった。m-フェニレンジアミンは電解溶液の酸性度に依存せず白金電極上に電気化学的に不活性な重合膜を与えた。(c)の化合物の中でN-メチルアニリンやN-エチルアニリンなどの酸性水溶液から生成した重合膜は電気化学的に活性であるが，[2] 同じ電解条件下で生成したN,N-ジメチルアニリンやN,N-ジエチルアニリンなどの重合膜は電気化学的に不活性であった。酸性水溶液から生成したN,N-ジメチルアニリン重合膜は$Fe(CN)_6^{3-}$や$Mo(CN)_8^{4-}$などの多価金属錯イオンを膜中に濃縮・固定できるが，塩基性水溶液から生成した重合膜にはこのような金属錯イオンの濃縮効果は観測されなかった。これは重合膜の構造の違いによると考えられ，検討中である。

1) Y. Ohnuki et al. Nippon Kagaku Zasshi, in press (1984).
2) N. Oyama et al. Chem. Lett., 1759 (1983).

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

F 227

間接電解における低分子/高分子メディエータの比較検討

東京工業大学総合理工学研究科

○滝口 剛、野中 勉、渕上 寿雄

目的 近年、有機電解反応において様々な均一系レドックスメディエータが研究されている。一方、レドックス高分子で被覆した電極による間接電解も高分子被覆電極の期待される広い用途のひとつとして注目されている。これらの他に間接電解の形態としては、低分子メディエータを化学修飾した電極、溶存高分子メディエータの使用などがあげられる。本研究ではこれらの様々な形態のメディエータを比較することにより各々の得失を明らかにしようとした。1,1-ジブロモ-2,2-ジフェニルシクロプロパン(DDCP)の電解還元において、1-メチル-4-エトキシカルボニルピリジニウムカチオン($MECP^+$)が優れたメディエータとなることが明らかになったので、これを高分子化したもの(poly-$MECP^+$)も併せて合成して比較研究を行なった。さらに、meso-1,2-ジブロモ-1,2-ジフェニルエタン(DDE)の間接還元についても合わせて報告する。

結果 図1(a)に、DMF(0.1M TBAP)中での$MECP^+$のサイクリックボルタモグラムを示した。二組の可逆な酸化還元波が見られ、第一波、第二波はそれぞれ次の反応に対応していると考えられる。

$$MECP^+ + e \rightleftarrows MECP^{\cdot}, \quad MECP^{\cdot} + e \rightleftarrows MECP^-$$

この溶液にDDE、DDCPを加えた場合のCVが、図1(b),(c)である。DDEを加えた場合は第一波が、DDCPを加えた場合は第二波が不可逆となり、還元ピーク電流が増加した。また、DDCPを加えた場合は第一波は可逆のままであることから、図1(b),(c)の現象は次の反応から生じていると思われる。

$$MECP^+ + e \rightleftarrows MECP^{\cdot} \qquad MECP^{\cdot} + e \rightleftarrows MECP^-$$

$$MECP^{\cdot} + DDE \rightarrow MECP^+ + DDE^{\cdot-} \qquad MECP^{\cdot} + DDCP \rightarrow MECP^+ + DDCP^{\cdot-}$$

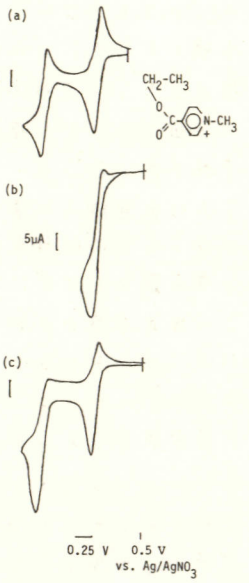


Fig. 1. (a) CV of $MECP^+$ in DMF, (b) in the presence of DDE, (c) in the presence of DDCR. v=1/30 v=1/30 V/sec.

次に、この$MECP^+$と類似した構造を持つポリマー poly-$MECP^+$を白金電極に被覆したところ、図2に示すような酸化及び還元のピーク電位がほとんど一致する可逆な波を示すCVが得られた。しかしながら、−2.5Vまで掃引しても第二波は見られず、その逆掃引では第一波の酸化電流ピークが見られなくなった。この電解液にDDEを添加したところ、還元ピーク電流が増加し、メディエータとして機能することがわかった。

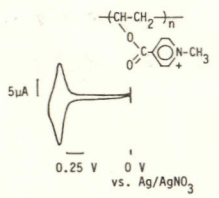


Fig. 2. CV of poly-$MECP^+$ coated on Pt electrode in acetonitrile. v=0.2 V/sec.

Tsuyoshi Takiguchi, Tsutomu Nonaka, Toshio Fuchigami

光電気化学

G101～G131
G201～G213
G223～G230

G 会場

G 101

還元 TiO_2 による各種水溶液からの水素生成反応の挙動

東京工業大学・資源化学研究所
○工藤昭彦　堂免一成　大西孝治

1．　TiO_2は光触媒や光電極としてよく用いられている。また，光触媒においては，Ptを担持したものが，しばしば使われる。これらの反応中において，光励起により生じた$Ti(III)$が，還元反応に関与しているものと考えられる。本研究では，TiO_2，Pt－TiO_2をH_2で熱的に還元したものを用いて，各種水溶液からのH_2生成反応（$Ti^{3+}-\square-Ti^{3+}+H_2O \longrightarrow Ti^{4+}-O-Ti^{4+}+H_2$）を調べ，この反応機構を検討することを目的とする。

2．　TiO_2粉末には，aerosil P－25（アナターゼとルチルの混合物）を用いた。また，Pt blackをTiO_2と乳ばちで混合することにより，Pt black（1wt%）TiO_2を調製した。これらを閉鎖循環系内で，500℃H_2還元を行い，airにふれさせずに反応に用いた。光照射には450Wの高圧水銀灯を，H_2の定量にはガスクロマトグラフィーを用いた。

3．　還元TiO_2，還元Pt－TiO_2とH_2Oとの反応によるH_2生成反応の結果をFig 1に示す。$H_2O(g)$からもH_2が生成してくることから，分子状のH_2Oが反応に関与しているものと考えられる。還元Pt－TiO_2では，初期に，ほとんどのH_2が生成してくることから，この系においても，$Ti(III)$のe^-がPtを介してスムーズに移動できることが示唆される。また，光照射によりH_2生成速度が増加する。つぎに，各種水溶液からのH_2生成反応の結果をFig 2に示す。還元TiO_2の系では，酸性側でH_2の生成が著しくおさえられる。この効果は，酸の濃度が高くなるとより顕著になる。また，酸の種類によってもかわる。これらの原因として，PH，アニオンのちがいが考えられる。これに対し，還元Pt－TiO_2の系では，HCl，H_2SO_4のときには，それほど影響を受けない。また，還元TiO_2の系で，酸の中和による影響を調べた。1Nの酸では，H_2はほとんど生成してこないが，この状態に1NのNaOHを加えて塩基性にすると，HCl，H_2SO_4の場合にはH_2が生成しはじめる。これより，これらの酸ではPHがH_2生成に大きな影響を与えていることがわかる。また，HNO_3のときには，NaOHの添加効果を示さない。このとき，反応後の溶液をネスラー試薬で調べたところNH_3が検出された。したがって，ここではH_2OのかわりにHNO_3が$Ti(III)$によって，NH_3へ還元されているものと考えられる。

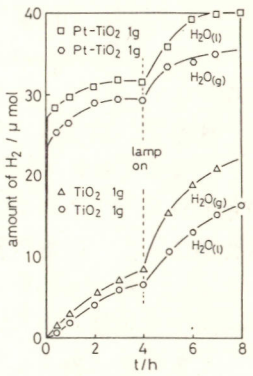


Fig 1　H_2 Evolution from $H_2O_{(l,g)}$ on Reduced TiO_2 and Pt-TiO_2

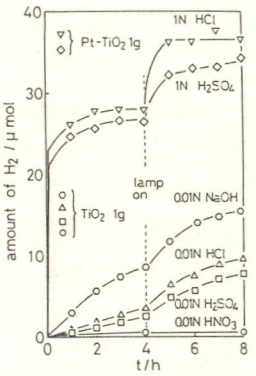


Fig 2　H_2 Evolution from Various Aqueous Solutions on Reduced TiO_2 and Pt-TiO_2

A.Kudo　K.Domen　T.Onishi

G 102

Pt-TiO_2 電極の電気化学的挙動

北海道大学理学部　○米田 龍・魚崎 浩平・喜多英明

1．目的　水やある種の有機物の光電気化学的分解には，水素発生側の触媒として白金を担持したTiO_2の粉体やコロイドがよく用いられているが，Pt/TiO_2-溶液界面での白金の役割については，未だ充分に研究されているとは言い難い。本研究では，白金を電着したTiO_2の単結晶電極の電気化学的挙動を研究することにより，光電気化学反応における白金の役割について考察してみた。

2．方法　用いたTiO_2単結晶((001)面，1mm厚，ルチル型)は，アルミナペーストで研磨後，水素雰囲気(650°C, 45min)で還元，In-Gaでコンタクトをとり電極とした。また，TiO_2粉末をプレス後，焼結，還元して作成したTiO_2多結晶電極も用いた。白金は，{ i). 電気化学的に，20mM H_2PtCl_6, −0.1V (vs. Ag/AgCl)，ii). 光電気化学的に，4×10^{-4}M H_2PtCl_6, 500W Heランプ使用 }で析出させた。また，電気化学的測定には，ポテンショスタット(Yamagimoto, V-8)，ファンクションゼネレータ(Nichia, S-5A)，インピーダンス測定には，ロック・イン・アンプ(NF, LI574)，又は周波数分析器(NF, S-5720)を用いた。

3．結果　図1は，電気化学的にPtを付けたSampleの0.5M H_2SO_4中での I-V曲線である。従来言われている様に，白金の存在により水素過電圧は減少している。一方，酸素発生領域では電流が観測されず，吸着酸素の脱離ピークも認められなかった。これらの結果は，光電気化学的にPtを付けたSampleでも同様にみられた。インピーダンス測定から，水素吸着の始まる電位より正の，広い領域で，系は溶液抵抗と半導体バルクの容量の簡単な直列回路で表わされることがわかった(図2)。Mott-Schottky プロットは，この領域でよい直線性を示す(図3)ことから，電位降下が半導バルクのみで起こっているものと理解される。一方，Ptを電気化学的に付けた多結晶電極では，酸素発生電流，酸素の吸脱着ピークが観測された。これらの結果は，瞬時下，アノード分極した状況では，TiO_2単結晶-Pt間では，電子的な平衡が成り立っていないが，TiO_2多結晶-Pt間においては，不純物準位や界面準位の存在の結果，電子的平衡が成立していると考えることにより理解される。

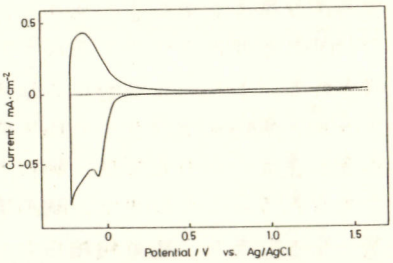


図1．Pt-TiO_2(—)，TiO_2(……)の電流電位曲線
in 0.5M H_2SO_4, scan rate: 100mV/Sec

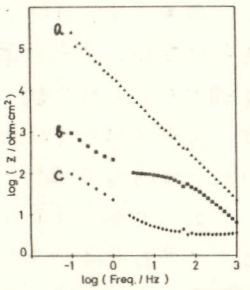


図2．Pt-TiO_2(単結晶)のボード線図
in 0.5M H_2SO_4　a: at 2.4V
b: 0V　c: −0.23V (vs. Ag/AgCl)

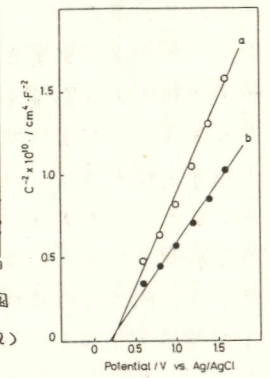


図3．Mott-Schottky plot
a: Pt-TiO_2　b: TiO_2，in 0.5M H_2SO_4

R. Yoneda　K. Uosaki.　H. Kita

G 103

発光測定によるn型TiO_2および$SrTiO_3$電極の光酸素発生反応中間体の研究

大阪大学 基礎工学部
°小川 久、森田清之、中戸義禮、坪村 宏

〈目的〉 これまで当研究室では、GaP、CdS、ZnO、TiO_2などの半導体電極から生じる発光を詳しく調べ、発光帯のあるものは電極反応の中間体から生じていることを明らかにしてきた。特にTiO_2電極では、840nmに現れる発光帯が光酸素発生反応の中間体からのものであることおよび、この中間体は・OHラジカルの表面附加体と考えられることを報告した。[1] 今回は、この中間体の化学構造をさらにはっきりさせる目的で、TiO_2のほか、$SrTiO_3$電極およびこれらに遷移金属イオンをドープしたものの発光を調べた結果を報告する。

〈方法〉 TiO_2および$SrTiO_3$電極は、TiO_2粉末(99.99%、フルウチ化学)、$SrTiO_3$粉末(99.9%、富士チタン工業)を焼結して作った。遷移金属酸化物は、TiO_2あるいは$SrTiO_3$に対して0.02wt%加えた。光源には高圧水銀灯を用い、365nmあるいは435nmの輝線を分光器で取り出した。発光は、Jobin-Yvon H20分光器を通して光電子増倍管(浜松テレビR316およびR712)で測定した。

〈結果〉 n-TiO_2にCr_2O_3、RuO_2などをドープすると、新たな発光帯は現われなかったが、上述の840nmの発光帯が強くなり、特にCr_2O_3の場合顕著であった(図1)。これまでの研究で、ドープしていないTiO_2の場合、この発光は、I^-、ハイドロキノンなどの還元剤によりほとんど完全に消光されることが確認されている。ところが、Cr_2O_3をドープしたTiO_2からの発光は、還元剤によりわずかに弱められるだけであった(図2)。次にn-$SrTiO_3$は、880nmに発光を示し、これがTiO_2の840nmの発光に対応したものであることが明らかになった。$SrTiO_3$にCr_2O_3、$PdCl_2$などをドープすると、TiO_2の場合とは異なり、880nmの発光は弱くなり、遷移金属イオンのd準位より生じていると思われる発光が強く現れた(図3)。TiO_2と$SrTiO_3$の発光の挙動のこのような著しい差は、TiO_2がルチル構造をとり、結晶がチャンネルをもつため、酸素発生中間体がチャンネル内に生じ得るのに対し、$SrTiO_3$はペロブスカイト構造をとり、TiO_2のようなチャンネルをもたないためとしてよく説明される。すなわち、840nmの発光がTiO_2結晶の表面近くのチャンネル内に生じた・OHラジカルに帰因すると考えれば、図1および2の結果がうまく説明される。

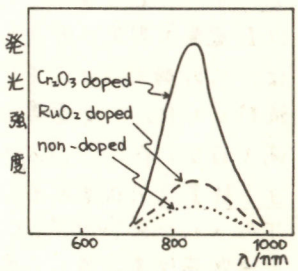


図1. n-TiO_2 電極からの発光

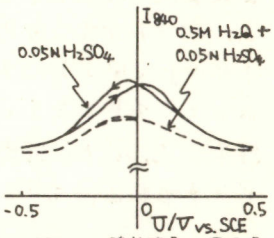


図2. 840nmの発光強度の電位依存性と還元剤による消光

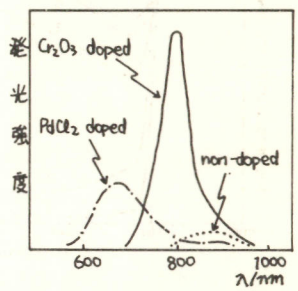


図3. n-$SrTiO_3$電極からの発光

1) Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura, J. Phys. Chem., 87, 2402(1983)
H. Ogawa, K. Morita, Y. Nakato, H. Tsubomura

G 104

Ta_2O_5, Nb_2O_5 添加および還元した TiO_2 の光音響スペクトル

(株) 豊田中央研究所

°吉田友幸, 松井昇, 吉田仰, 森本英武

1. 目的　5価金属酸化物 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 を添加した TiO_2 焼結体は、添加量の増加に伴い著しく電導度が向上すると同時に青色に着色する。 Ta_2O_5 および Nb_2O_5 の添加量が電導度，結晶構造に及ぼす影響については既に報告した（'83 第50回電化大会予稿集 P 260）。 今回は、これら試料の光音響スペクトルを測定し，Ta_2O_5，Nb_2O_5 添加によるスペクトルの変化と電導度，結晶構造の変化との関連を検討した。また水素還元した TiO_2 も5価金属酸化物を添加した場合と同様の現象を示すので，これについても測定し検討を加えた。

2. 方法　光音響スペクトルの測定試料として，TiO_2-Ta_2O_5 系および TiO_2-Nb_2O_5 系では，以前電導度測定に用いたディスク状素子を乳鉢で粉砕したものを用いた。 また還元 TiO_2 は，TiO_2 粉末（ルチル）を7% H_2 を含む N_2 気流中で10分間，700 ～ 1100 °C で熱処理したものを試料とした。 光音響スペクトルの測定は1KW Xeランプ照射下で 280 ～ 1200 nm の波長域で行なった。 Chopping 周波数は 40 Hz とした。

3. 結果　TiO_2 単独での光音響スペクトルは，400 nm 付近に吸収端が存在し，ルチル型 TiO_2 のバンドギャップ（3.05 eV）にほぼ一致した。 TiO_2 に Ta_2O_5 および Nb_2O_5 を添加しても吸収端位置は殆んど変化せず，結晶構造は依然ルチル型である。 しかし 450 nm 以上の長波長域で吸収が著しく増加した（図1）。 Ta_2O_5，Nb_2O_5 いずれの場合も，添加量が 0.1 ～ 0.3 mol% にかけて 450 nm 以上の吸収強度が急激に増加し，電導度変化と同じ傾向を示した（図2）。 また還元した TiO_2 の光音響スペクトルも5価金属を添加した場合と類似のスペクトルを示した。 光音響スペクトル，電導度，格子定数の測定結果を検討した結果，Ta_2O_5，Nb_2O_5 添加および還元した TiO_2 に共通にみられる電導度増加と 450 nm 以上での光吸収は，Ti^{3+} の生成に基づいていることが推論された。

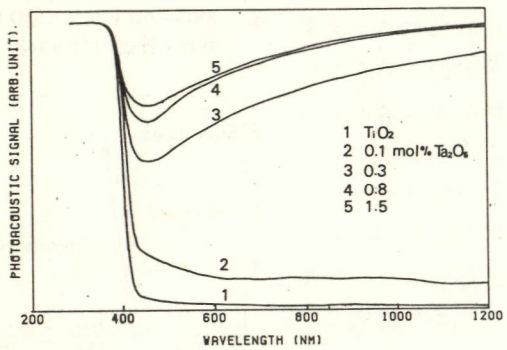


図1．TiO_2-Ta_2O_5 系粉末の光音響スペクトル

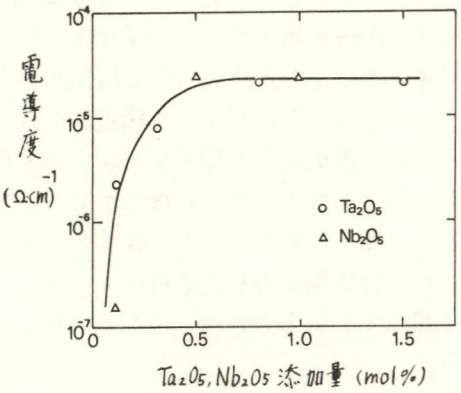


図2．電導度の組成依存性（200°C）

T. yoshida , N. matsui , .T. yoshida , H. morimoto

G 105　ステアリン酸単分子膜被覆TiO_2表面への光電気化学的画像形成

(東大工・阪工大・京大工)°藤嶋　昭・加藤民彦・前川悦朗・本多健一

1．目的　TiO_2表面は親水性であるが化学修飾により疎水性にすることができる。このTiO_2の疎水性表面は光アノード反応により再び親水性にできる。すでに演者らは，このTiO_2表面の光アノード反応による疎水性から親水性への変化を画像形成に利用できるとして報告した。今回は，TiO_2表面の疎水性化をよく知られた簡便な方法であるステアリン酸単分子膜の吸着により達成し，TiO_2光アノード反応で容易に親水性化でき，画像形成に最適であることがわかったので報告する。

2．方法　Ti板(厚さ0.1mm)を，空気を十分に加えた都市ガスの炎で加熱(10分)してTiO_2表面を作り電極とした。このTiO_2表面にステアリン酸単分子膜を吸着させた。この吸着操作は表面膜圧力計(協和表面科学製)を使用して行った。参照電極に飽和カロメル電極を用いて定電位アノード反応を支持塩水溶液中で500W超高圧水銀灯の全波長光を照射して行った。

3．結果　作成したTiO_2板の表面は水の接触角が20°以下であり親水性であった。この親水性TiO_2板をあらかじめ水槽に沈め，水面に常法によりステアリン酸単分子膜を展開し，膜圧を一定に保ちながらTiO_2面を水面に対し直角に引き上げることによりステアリン酸の親水基を親水性TiO_2表面に吸着させ疎水基を外に向けた単分子層をTiO_2板の親水性表面に設けることができた。このステアリン酸単分子膜吸着親水性TiO_2表面の水の接触角は100°であり疎水性で水を完全にはじくものであった。この疎水性ステアリン酸単分子膜吸着TiO_2板表面は光アノード反応によりステアリン酸を分解して容易に再び親水性になることがわかった。画像を写しつつ光アノード反応を行うことにより水をはじいた疎水性画像を水にぬれた親水性TiO_2表面に作ることが容易にできた。疎水性(親油性)画像に対し油性インキを付与することにより画像の印刷が可能であった。

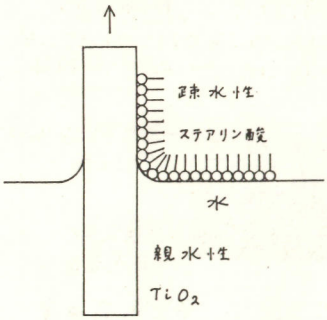


図1　親水性TiO_2表面にステアリン酸単分子膜の被覆

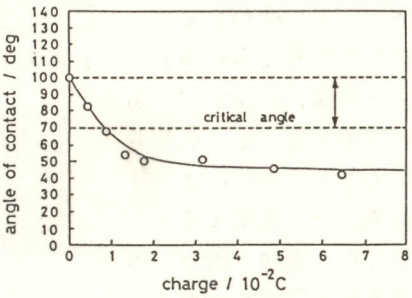


図2　ステアリン酸単分子膜被覆疎水性TiO_2表面の光アノード反応による水の接触角の変化

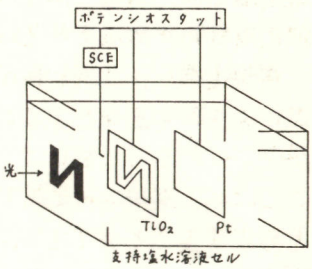


図3　TiO_2光アノード反応による疎水性画像の形成

A.Fujishima, T.Kato, E.Maekawa, K.Honda.

G 106

芳香族化合物の光電解酸化を用いたパターン形成法

日本放送協会放送技術研究所　益田秀樹　大野信

1.目的　半導体の光電極反応を利用した画像形成法について種々の試みが行なわれている。[1] 我々は、光電気化学的画像形成法の一手法として，芳香族化合物の光電解酸化反応の利用を検討している。芳香族化合物を半導体電極上に於いて光電解酸化することにより露光部に選択的に疎水性パターンを形成することができる。この現象は，光電気化学的手法による製版システムへの応用が期待でき興味深い。[2] 本報では，光電解酸化にともなう電極表面の疎水化過程をフェノール誘導体を中心に検討し，最適画像形成条件について考察した結果を報告する。更に，従来のインキング現像に加え，金属選択蒸着[3]による可視化法について検討した結果についても合わせ報告する。

2.方法　半導体電極として焼成酸化チタン電極を用いた。画像形成は，水溶性芳香族化合物を含む電解液中に於いて電極をアノード光電解することにより行なった。電解系は，一般的な3電極系を用い，150W Xeランプ，紫外透過フィルターの組み合わせにより露光を行なった。電解後の疎水化の評価は，液滴法による接触角測定によった。

3.結果　アノード光電解により効率的に電極表面の疎水化をもたらす芳香族化合物として，アニリン誘導体，フェノール誘導体があげられる。1図にフェノール誘導体を含む電解液中に於いて酸化チタン電極を光電解した場合の疎水化過程を示す。未露光部に比較し，露光部表面が電解にともない疎水化していくことが判る。フェノール誘導体では，置換基としてメチル基を導入することにより疎水化が高まる傾向が見られた。疎水化をもたらす析出層について現段階では，明確ではないが，キノン様物質又は，酸化重合物が形成されているものと考えられる。

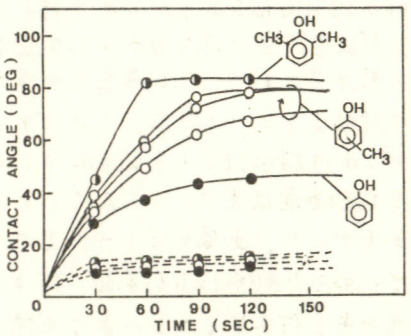


図1　光電解にともなう接触角変化
フェノール 0.05M, Na_2SO_4 0.2M, +1.0V/SCE
光強度 1mJ/s·cm², ——LIGHT, - - -DARK.

電解後得られる疎水性パターンは，インキング処理により転写画像とすることができる。又，真空容器中（~10^{-4} Torr）に於いて，金属蒸気（Zn）にさらすことにより選択的に金属を付着させ，金属パターンを形成することができる。これらの現像（増巾）処理を組み込むことにより，光電気化学的画像形成法の高感度化をはかることができた。

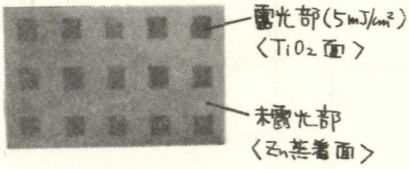


図2　TiO_2上のZn選択蒸着画像

1) T. Tnoue, A. Fujishima, K. Honda, JECS, 127, 1582 (1982). R. Micheels, A. Dartour, R. Rauh, Appl. Phys. Lett., 39, 418 ('81)
加藤，鈴木，南川，藤嶋，本多．40回電化秋季大会 予稿集 P185 ('81)
2) 益田，大野，電子写真学会 予稿集，52回 P115 ('83)，53回 P95 ('84). 3) N. Shimidzu, H. Masuda, S. Ohno, Chem. Lett., 1984, 961

H. Masuda ,　S. Ohno

G 107

スピネル型酸化物の光電気化学挙動 (1)

宇都宮大学工学部　°松本泰道，大前優，佐藤栄一

1) バンドギャップの小さい，量子収率の高い半導体電極の探索は優れた半導体電極および光触媒の開発にとって最も重要なことである。酸化物半導体電極の中では量子収率の高い酸化チタンに種々の金属をドープすることにより応答波長を可視光まで広げることはできたが，逆に量子収率の著しい減少も生じている。本研究では Zn，Ti，Fe をベースとしたスピネル型酸化物を合成し，その光電気化学特性について求めた。

2) 出発原料として硝酸亜鉛，硝酸鉄および硫酸チタンの水溶液を用い，これを化学量論的に混合し，950°C で仮焼した。さらに乳鉢で再混合した後，1200°C，N_2 中で焼成焼結した。Fe を多量含有する試料は低抵抗を示したが，ほとんど含有しないものでは高抵抗を示したのでこれらは 700°C，H_2 中で還元処理を行なった。全ての試料とも n 型の特性を有していた。インジウムでリードを取った後，主に 0.25M K_2SO_4 中でその光電気化学特性を求めた。

3) 図1に合成した試料のスピネル型単一相の生成範囲を示している。この図から分かるようにスピネルは $Zn[Zn_{0.5x}Ti_{0.5x}Fe_{2-x}]O_4$ $(0 \leq x \leq 2)$ のような形でしか形成しないことが分かる。すなわち Zn の1つは4配位に必ず存在しており，Fe は主に Fe^{3+} として存在している。図2に代表的な電流-電位曲線を示している。図からも分かるように一般に Fe の置換量が増加すると光電流の onset-potential が貴に移行した。また Fe 量の増加に伴い，onset-λ が長波長まで広がる傾向が見られた。図3に代表的な光電流の波長依存性を示している。以上のことをまとめて考察すると，onset-pot. は Ti によって卑になり，onset-λ は Fe により長波長へ移動する。Zn はこれらにはあまり影響せず，スピネル形成に役に立つのみのようである。また Fe は低抵抗をもたらすが，一方光電流の低下ももたらす傾向がある。Fe はホッピング伝導レベルとなるが，これは同時に再結合準位となっている可能性もある。

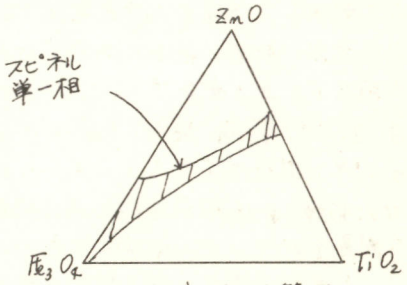


図1 スピネル形成の組成範囲

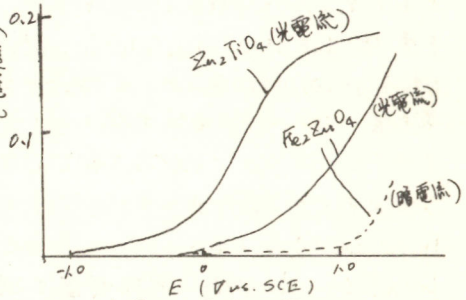


図2. 光電流-電位曲線

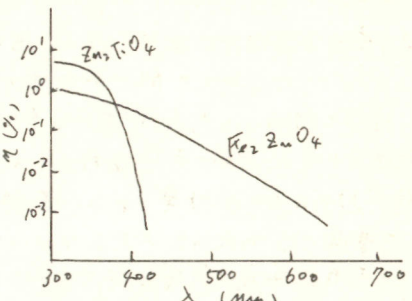


図3. 光電流(量子効率)の波長依存性

Yasumichi Matsumoto, Masaru Omae, Eiichi Sato

G 108　希土類元素をドープしたタングステンブロンズ・チタンブロンズを電極とする電気化学光電池の特性について

芝浦工業大学　　本山俊光　片山　巌　○荻野速雄

1　目的　タングステンブロンズに代表される，一連のブロンズと称される微量の不純物を添加した金属酸化物の焼結体は，①化学的に安定，②金属伝導を示すものがあるほど全体的に電気伝導度が高い，③不純物濃度を変化させることにより次々と相が現われ不純物濃度と格子定数との間には直線関係あるものが多い　等の特性をもっている。ナトリウムタングステンブロンズについては以前に報告されているが，今回は希土類元素を添加した，希土類タングステンブロンズ，希土類チタンブロンズについて上記の特性を勘案しながら，これらを電極とする電気化学光電池の特性について検討を試みた。

2　方法　所定の割合に混合した粉末を加圧成型し，このペレットをロータリー式真空ポンプで減圧のできる電気炉に入れて，減圧下で Ln_xWO_3 の場合は 1200°C，72 hr，Ln_xTiO_2 の場合は 1200°C，48 hr 焼成した。この合成したペレットの片面にオーミックコンタクトをとりエポキシ樹脂でガラスホルダーに封入したものを電極とした。測定装置は光源として 400 W 水銀燈，電流電位曲線は電位規制法で行ない，参照電極には SCE，窒素ガスで脱気しながら測定を行なった。電解質溶液についても幾種類かについて測定した。

3　結果　対極に Pt を用いた場合は，Ln_xWO_3，Ln_xTiO_2 ともに光応答性はほとんどなかった。Pt 極を用いず，両者を電極とした場合 $Nd_{0.08}TiO_2$－$Pr_{0.08}WO_3$，$Nd_{0.1}TiO_2$－$Nd_{0.1}WO_3$，$Nd_{0.1}TiO_2$－$La_{0.1}WO_3$ の組み合わせの場合かなりの光応答性があった。最も良い例の電位－電流曲線を図1に示す。これらをみるとチタンブロンズに Nd が含まれているものが共有していることがわかる。対極のタングステンブロンズの場合 Pr，Nd，La と変化している。そこで今回合成したすべての Ln_xTiO_2，Ln_xWO_3 の電極電位を測定したところ，Ln の種により電極電位が大きく変化していることがわかった。これら光応答性の良好なものは，両極の電極電位の差の大きいものだけである。図1に示した $Nd_{0.08}TiO_2$－$Pr_{0.08}WO_3$ の組み合わせの場合でも，繰り返し操作を行なうと，光応答性は次第に悪くなっていった。これは色の変化，電流－電圧曲線のうみて，希土類元素の溶解が起きたものと推察される。電解質溶液の種類による影響はみられなかった。ブロンズの特長である良好な電気伝導度の影響は関係なかった。

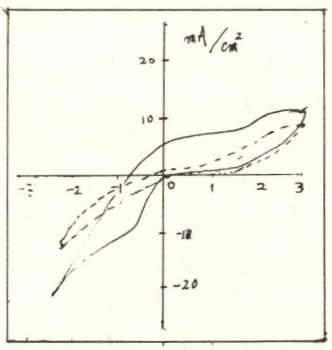


図1　$Nd_{0.08}TiO_2$－$Pr_{0.08}WO_3$ の組み合わせによる電流－電圧曲線（V/SCE）
点線：暗所
実線：照射時
0.1M　Na_2SO_4 溶液

T. Motoyama　I. Katayama　H. Ogino

G 109

Fe_2O_3 薄膜電極のキャラクタリゼーションと特性

東大工. 京大工　°中島 靖雄, 伊藤 公紀, 菊地 英治, 中尾 正史, 本多 健一

1. 薄膜半導体電極は安価に作製可能であるだけでなく, 材料の特性を生かし欠点を克服する手段として有効である。その例として, 安定でかつ禁制帯幅の小さい酸化鉄では小さいキャリア移動度及び小さい吸光係数が補いうることが示された。[1] しかし薄膜酸化鉄のキャラクタリゼーションは困難を伴い, 電極特性に不明な点も多い。そこで本報告ではX線回折, メスバウアー効果, 及び光電流の過渡応答などから薄膜酸化鉄の特性を調べた。

2. 酸化鉄試料はスプレイパイロリシス法で作成した。X線回折には Cu-Kα線を用いた。メスバウアースペクトルは転換電子法によって測定した。過渡応答測定はパルスレーザーあるいはAOモジュレイターでチョップしたCWレーザーを用いて行なった。

3. 400 °C 以上で SnO_2 上に形成した Fe_2O_3 はα相であった。膜厚によって, 結晶粒径や配向性が変化するのが観測された。3000 Å 厚の膜ではかなりランダムな結晶配向がみられたが, 300 Å ではX線, メスバウアーともに強い配向性を示した(図1)。In_2O_3 や ZnO 上では基板と混合酸化物を作るようであり, 常磁性を示す2本ピークがみられた。数百Å以下の膜では, 光生成キャリアの再結合の影響が大きい[1]が, これは結晶粒径が小さいため粒界の効果が現れているのかもしれない。

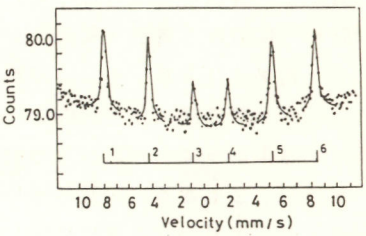


図1　SnO_2 上 300Å Fe_2O_3 薄膜のメスバウアースペクトル

光遮断後の電流変化を図2, 3に示す。電位ステップによる電流変化も図3にあわせて示した。数μsの時定数を持つ立ち下がりと数十μsの逆向き電流, 及び数msの遅い過渡電流がみられる。速い立ち下がりは界面の電子授受によるものであると思われるが, 酸化チタンでも同様の実験で光電流の立ち下がりは数μsであり, 比較的浅い価電子帯にもかかわらず酸化鉄は充分大きな水の酸化速度を持つようである。これは電極触媒活性が高いことを示すと思われ興味深い。図2でみられる逆向き電流は還元剤により抑えられるが, 時定数は余り変らない。薄い膜や弱光で特に大きな逆向き電流がみられることから粒界にトラップされたキャリアによるものであると思われる。遅い電流減衰は溶液内拡散過程によると思われるが詳細は検討中である。

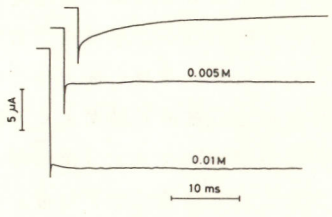


図2 チョップ光(488 nm)による電流の過渡応答

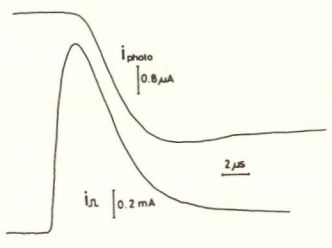


図3　光電流の立ち下がりと CR

1) K. Ito & J. O'M. Bockris　*J. Electrochem. Soc.* 131 1266 (1984)

Yasuo Nakajima, Kiminori Itoh, Eiji Kikuchi, Masashi Nakao, Kenichi Honda

G 110 電荷分離効果を持つ多層薄膜の設計と電気化学的特性

阪大・産研　　○藤井政俊・川合知二・河合七雄

1．目的　光電気化学反応の活性を決める要因のなかでも、電子・正孔の分離は重要なものの一つである。これまで、電荷分離は、半導体／溶液界面に生じるSchottky barrier、または、バイアスの印加によって行なわれてきたが、それぞれ欠点がある。そこで今回、半導体電極自身が電荷分離の性質を持つ、つまり、電極内のヘテロ接合により生じたバンド勾配を持つCdS/CdSe二層薄膜を作成し、その光電気化学特性を測定した結果、CdS,CdSe単独のフラットバンド電位においても有効な電荷分離が起こっていることがわかった。

2．方法　CdS/CdSe二層薄膜、ならびに他の薄膜は、真空蒸着法により作成した。真空度4×10^{-6}Torr下、抵抗加熱法によりAl，Ti基板上に５０～１００nmの厚さに蒸着した。薄膜の光電気特性は、エタノール水溶液、およびNa_2S溶液中、５００WXe光照射下における電流－電圧（Ｉ－Ｖ）特性の測定により調べた。

3．結果及び考察　図１にAl基板の薄膜電極のＥｔＯＨ溶液でのＩ－Ｖ特性を示す。CdS，CdSe単層薄膜に比べ、CdSe/CdS二層薄膜では、0.2Vだけより負の電位からアノード電流が立ち上がっている。　溶液中のCdSe /CdS 薄膜電極のエネルギー・ダイヤグラムを示したのが図２である。ｎ型どうしのヘテロ接合では、伝導帯の位置はお互いに近接し、一方、バンド・ギャップの違いにより、CdS の価電子帯はCdSeに比べかなり深く位置する。従がって、CdS/CdSe界面において、伝導帯の下端には勾配がなく、価電子帯にのみバンドの曲がりが形成されるモデルを考えることができる。　このエネルギー・ダイヤグラムを用いると、CdS/CdSe二層薄膜において、図１の矢印で示したフラットバンド電位においても、CdS/CdSeヘテロ接合面近傍には価電子帯に勾配が存在し、これによりCdS/CdSe界面近傍に光生成した電荷が効率よく分離され、アノード電流が観測されると考えられる。　一方、Ti基板薄膜のNa_2S溶液におけるＩ－Ｖ特性からは、単層、二層薄膜のアノード電流の立ち上がる電位に顕著な違いが見られない。これは、基板による膜質の違いによるものと思われ、このような薄膜電極においては、膜質の制御が重要であることを示唆している。

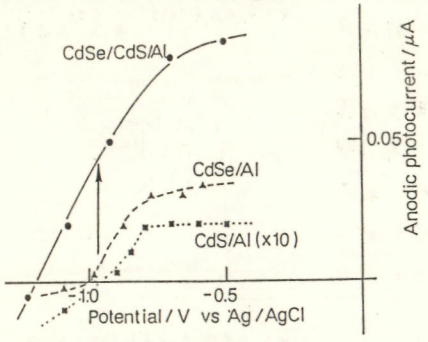


Fig. 1 I-V curves

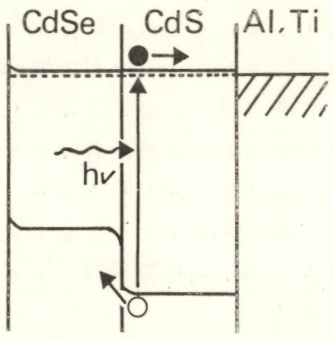


Fig. 2 Energy diagram

Masatoshi FUJII, Tomoji KAWAI and Shichio KAWAI

G 111

光溶解反応を利用したＣｄＳｅ焼結体の構造観察

岐阜大学工学部　　°杉浦　隆，箕浦　秀樹，上野　康定

１．目的　半導体粒子の焼結体を光電気化学電池の電極に用いた場合、その光電気化学特性は、焼結体の構造、特に熱処理時に形成する粒界の構造に依存すると考えられる。そこで、本研究では、CdSe焼結体電極表面が光アノード溶解反応によりどのように変化するかをＳＥＭなどにより追跡し、CdSe焼結体の構造を明らかにすることを目的とした。

２．方法　CdSe焼結体は、電気泳動析出によりネサガラス基板上に形成した膜を窒素気流中600 ～700 ℃で熱処理して作成した。これを電極として白金黒対極と組み合わせ、１M NaCl 水溶液中に挿入し、短絡状態下あるいは、分極状態下で光照射することにより、表面を光アノード溶解させた。そして、表面に残ったSeをポリ硫化物溶液に浸して除去した後、ＳＥＭ及びＴＥＭによる構造観察を行った。

３．結果　Fig.1 にCdSe焼結体表面のＳＥＭ像を示す。Ａ，Ｂは、短絡状態での光アノード溶解反応により粒子表面がどのように変化するかを、同一場所で比較したものである。溶解が進むと、粒子表面に凹凸ができ、さらに特徴的なことに熱処理時に形成される粒界部が選択的に残るのがわかる。このようなエッチングパターンは、次のように溶解時の電極電位に依存する。Ｃ及びＤは、それぞれ -0.3V,0V (vs.SCE)で光アノード溶解を行った後の電極表面である。Ｃでは、粒界部が板状に残っており、その厚さは数十～数百Åであることがわかる。また、このような粒界の透過電子線回折図形からは、CdSeに基づく回折斑点のみが得られた。一方、Ｄでは、Ｃとは逆に粒界部が優先的に溶解しているのがわかる。このような溶解の選択性は、粒界部に局在化した電子のトラップ準位を仮定し、これに起因する粒界近傍の空間電荷層を考えることにより、光励起された正孔のトラップ準位を経由した再結合と、光溶解反応との競争反応として説明できる。

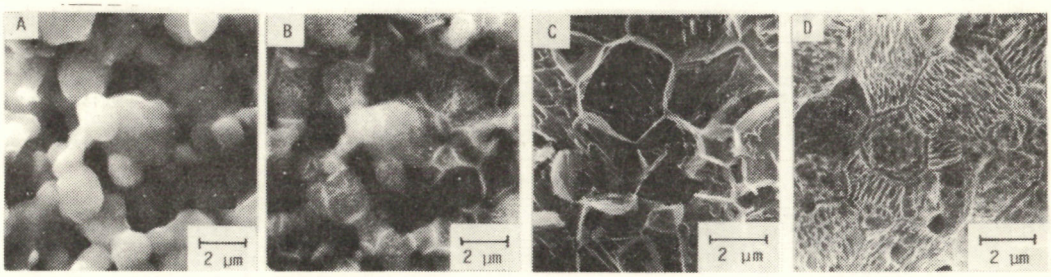


Fig.1 SEM photographs of CdSe surface

A)　0 mC/cm²
B)　400 mC/cm² dissolved under short-circuit condition
C) 1500 mC/cm² dissolved at -0.3 V vs. SCE
D) 1500 mC/cm² dissolved at　0 V vs. SCE

T. Sugiura, H. Minoura, Y. Ueno

G 112

n-InP電極の電気化学特性

九州工業大学 電気 °中村弘幸，白土竜一，野上暁一

1.目的 光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電池の研究は、TiO_2などのさまざまな電極、および電解液系に対してなされてきた。本研究に取り上げたInPは、粉末触媒として水の分解などに用いられているが、その安定性に関しては問題点が多い。そこで、単結晶InPを用いた半導体電極を使用して、その評価法、安定化に関する実験を試みた。

2.実験 試料として用いたInPは表面研磨されたn型単結晶で、結晶軸<100>、不純物ドーピング濃度$8.7\sim8.9\times10^{17}/cm^3$、厚さ356μmである。単結晶を約0.3$cm^2$の小片に切断し、$H_2SO_4:H_2O_2=3:1$の混合液でエッチングした。次に試料裏面のオーミック接合として、GaとInを真空蒸着し、二層薄膜を形成した。そして、1.5 TorrのN_2ガス中で、温度550°C、5分間の熱処理を行った。最後にAgペーストでリード線を接続し、周囲をエポキシ樹脂で覆った。特性の測定は、J-V測定とインピーダンス測定を行った。これらは通常のポテンシオスタットを用いた3電極法により行い、電解液はHCl、対極にはPt電極、参照電極にはSCEを用いた。インピーダンス測定には、lock-inアンプを接続し、マイコンを利用したシステムを用いた。

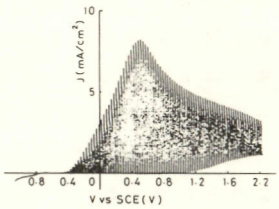


Fig.1 J vs V

3.結果 Fig. 1は0.1MHClを使用した際の光電流-電圧特性で、$J_{sc}=8mA/cm^2$、$V_{oc}=-0.6V$が得られた。Fig. 2はMott-Schottky plotで、大きな周波数分散と非線形性が観察される。これらのことは、半導体表面に存在する表面準位の分布を示唆していると考えられる。Fig. 3は、インピーダンスZを周波数fに対して取ったBode Plotで、試料作成直後のもの(a)、および数回の測定を繰り返した後のもの(b)である。本来、表面準位の存在する半導体電極のBode plotは(c)の模式図で表され、空乏層容量C_Dによる緩和時間C_DR_Sと、表面準位を表す並列枝のC_Sによる緩和時間C_SR_Sが現れる。このうち(a)ではC_SR_S、(b)ではC_DR_Sが現れており、(a)では高周波側にC_DR_S、(b)では低周波側にC_SR_Sの緩和時間が存在すると考えられる。この図から、InP電極では腐食などの経時変化が起こり、安定性に乏しいことがわかる。この対策として、表面にPtの保護膜を形成することなどを試みている。また、この試料ではドーピング濃度が大きいため、空乏層幅が狭く、入射光が有効に利用されていないものと思われる。これに対しては、p型不純物により補償を行い、空乏層幅を大きくすることが有効であると考えられる。

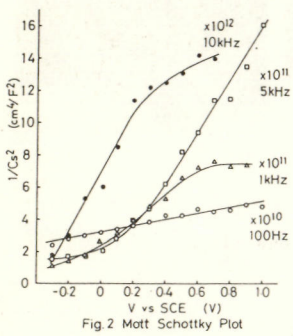


Fig.2 Mott Schottky Plot

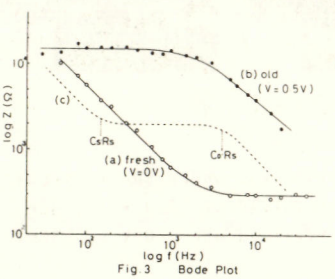


Fig.3 Bode Plot

H. Nakamura, R. Shiratsuchi and G. Nogami

G 114

粒状金属薄膜をコートしたｎ－ＧａＰの光電気化学的性質

電気通信大学　森崎　弘，　菅原　尚洋，　小野　洋，　矢沢　一彦

1　目　的

粒状金属（Ｇ．Ｍ．）を半導体表面にコートすることによって，電極が安定化され，且つ高効率の光化学エネルギー変換を達成できる可能性のあることを，指摘してきた。これまでは，基板にｎ－Ｓｉを用いてきたが，この場合，ＧＭ中の金属（Ｐｔ）によって，Ｍ－Ｓ接合と同様のショットキーバリアが形成されてしまい，電極の安定化は実現できるものの，光電流の立上がり電位を十分負にシフトさせることができなかった。今回，Ⅲ－Ⅴ族半導体の一種であるＧａＰを基板とし，その表面にＰｄ／SiO_2系のＧＭ薄膜をコーティングして，電極の安定化を試みた。

2　方　法

使用したｎ－ＧａＰ単結晶は住友金属鉱山㈱から提供を受けたものである。ＧａＰ表面へのＧ．Ｍ．（Ｐｄ／SiO_2）のコーティングは，従来と同じイオンビームスッパタ法によった。SiO_2中のＰｄの割合は，６．２５％から２５％の間に選んだ。ＧＭ膜の膜厚は２００Åとした。

電極特性の評価には，通常の電位規制下での光電流の測定並びにＲＲＤＥ法を用いた。

3　結　果

ＧＭ膜をコートしたｎ－ＧａＰ電極の光電流－電位特性を図１に示す。光電流は約－０．３Ｖから流れはじめ，一度飽和特性を示した後，１Ｖ以上で再び増加を始める。１Ｖ以上での電流の増加は，薄いＧＭ膜をトンネリングによって電子が直接ＧａＰ側にとびこむことによっている。－０．３Ｖから１Ｖの間で見られる電流が，ピンホールを通してのＧａＰの溶解電流ではないことを確かめるために，ＧＭをコートしたＧａＰディスク電極を製作し，ＲＲＤＥによって，酸素の還元電流の観測を試みた。図２は，ディスク電極を０Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）に固定して行った，リング電流の光照射による増加分を示したものであり，ディスク電極上での酸素の発生が確認できた。

ＧＭ膜のコーティングに御協力いただいた，東京高専の正木進助教授，及びＧａＰを御提供下さった，住友金属鉱山㈱の二階堂秀保氏に感謝致します。

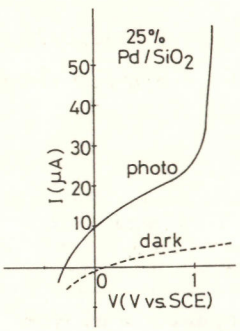


図　1
ＧＭ／ｎ－ＧａＰ
の光電極特性

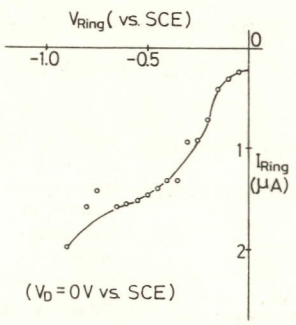


図　2
$V_{Ring}-I_{Ring}$ 特性

H.MORISAKI, T.SUGAWARA, H.ONO, K.YAZAWA

G 115

半導体および白金電極を用いたアルデヒド類の光電気化学的合成

熊本大工 °谷口 功, 林田輝昭, 山口博子, 安河内 一夫

1. 我々は先にアセトニトリル中、臭化物イオンおよび酸素存在下、トルエン，キシレン等のアルキルベンゼン類が光照射下での電解によってアルデヒドに容易に変換できることを報告した。[1] 本研究では、この反応の詳細を知ること、アルデヒド生成効率の向上、および、より広範な化合物に本反応を適用することを試みた。

2. 実験には、半導体電極として n-TiO_2 を、また、対照のために Pt 電極を用いた。光源には250W超高圧水銀灯を用いた。実験法は既報[1]の通りで、生成物はGCおよび特に酸類の分析のためにHPLCを併用した。

3. 実験結果は以下の通りである。

(i) 臭化物イオンおよび基質アルキルベンゼン存在下、臭化物イオンが酸化される電位で電解すると、N_2雰囲気化では、基質の臭素化物が生成するのに対し、O_2雰囲気、光照射下では、アルデヒド類が生成する。ここで100mMのアルキルベンゼン溶液中、5～10mM Br^-に対し、1～2電子分程度の通電によって 20～30mMの対応するアルデヒドが生成する。（アルデヒド生成に対する電流効率は500%以上に及ぶ）

(ii) アルデヒド生成には O_2, Br^-（Br_2）および光照射が必要である。

(iii) Pt電極を用いてアルデヒド生成に及ぼす光の波長の影響を検討した結果、有効な光の波長は Br_2 の光吸収に対応していることから、$Br_2 + h\nu \longrightarrow Br\cdot$ によって生成した Br·によるアルキル基からの水素引き抜きにより始まっていると考えられる（Scheme 1）。ここで、半導体電極を用いた場合は、Br^- を Br_2 に酸化するために半導体バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光による光励起が必要である（Scheme 1, (1)式）。

(iv) TiO_2電極を用いた場合、Pt電極を用いた場合より、アルデヒド生成量は多いが、一方、さらに酸化された酸類も生成する。ここで酸類の生成は、例えば、o-キシレンを原料とした場合、生成アルデヒドの約1/10程度であるが、p-キシレンの場合、条件によっては生成アルデヒドと同量程度にまでなる。この場合、O_2分圧を低下させる（例えば、空気を用いる）と酸類の生成が抑制されアルデヒド類が効率よく生成する。

(v) ハロゲン源として Br^- のかわりに Cl^- や I^- を用いると Cl^- では、目的反応は進行するが Br^- の場合に比べアルデヒドの収率は約1/3以下であり I^- では、目的反応がほとんど生じない。

(vi) 本反応ではメチルナフタレンやメチルアニソールなどにも応用できる。

$$2\,Br^- + 2\,h^+ \longrightarrow Br_2 \qquad (1)$$

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Br\cdot \qquad (2)$$

$$Ph(CH_3)_2 + Br\cdot \longrightarrow Ph(CH_3)CH_2\cdot + HBr \qquad (3)$$

$$2\,Ph(CH_3)CH_2\cdot + O_2 \longrightarrow Ph(CH_3)CHO + Ph(CH_3)CH_2OH \qquad (4)$$

$$Ph(CH_3)CH_2\cdot + O_2 + h^+ \longrightarrow Ph(CH_3)CHO + 1/2\,O_2 + H^+ \qquad (5)$$

$$Ph(CH_3)_2 + 2\,Br\cdot + O_2 \longrightarrow Ph(CH_3)CHO + H_2O + 2\,Br\cdot \qquad (6)$$

Scheme 1. Reaction pathways at an n-TiO_2 electrode for xylene

Ref. 1) I. Taniguchi et al., Denki Kagaku, **52** (1984) 300

I. Taniguchi, T. Hayashida, H. Yamaguchi, K. Yasukouchi

G 116

半導体界面で進行する短寿命ラジカル反応の検討

(東工大*, 京工大**) ○中林誠一郎*, 藤嶋昭*, 本多健一**

1). 目的, TiO_2 粒子上でおこる光酸化的なアルコールの酸化機構を Spin Trap 法を用いて, ESR により検討した。 2). 方法 Spin Trap 剤として DMPO (5,5-dimethylpyrroline N-oxide) を用いた。DMPO それ自身は, 反磁性物質であるが, ラジカルを捕捉して, Spin adduct と呼ばれる常磁性物質へ変化する。Spin adduct の寿命は, ラジカル寿命に比べて相対的に長い。すなわち, Spin trap 法により, 短寿命ラジカルの寿命を伸ばすことができ, 通常の測定では検出不能な短寿命ラジカルの検出が可能になる。ESR の測定には, TM110 mode の Cavity を用いた。TM mode Cavity の使用により, alcohol の様なマイクロ波吸収の大きな試料についても高感度の測定が可能になった。光励起は, 赤外カットフィルターを通して Hg灯により行なった。実験には, Methanol, Ethanol, i-Propylalcohol, tert-Buthylalcohol の4種を用いた。100mg の TiO_2 (P-25, エアロジル) を 1ml のアルコールに加え, DMPO 濃度 0.35M のケン濁液を試料に用いた。 3. 結果と考察 図1(a),(b) に, それぞれ3分, 30分の光照射直後に測定される ESR スペクトルを示した。30分後のスペクトル (Fig1(b)) では, DMPO の光分解に帰属される信号が卓越しているが, 反応初期のスペクトルは, 大きく3つに大別された。スペクトルの詳細については現在検討中であるが, アルコールの酸化は, 正孔により生じた ·OH が, アルコールの水素原子を引き抜きながら進行するものと推定される。Table1 に検出が期待されるラジカルの酸化電位と, ·OH の反応速度定数を示す。MeOH, EtOH, i-PrOH のαラジカルは, その酸化電位が充分卑にあるので, TiO_2 粒子の伝導帯へ電子注入をおこない寿命が短かく Spin adduct の生成は少ない。tert-BuOH のβラジカルは, 上同の理由により寿命が長く Spin adduct の生成はみられる。一方, ·OH の寿命は MeOH 中で長く [DMPO·OH] の Spin adduct が生成するものと考えられる。つまり, 図1(a)中, tert-BuOH では β-ラジカルが, MeOH中では ·OH が検出されているものと考えられる。

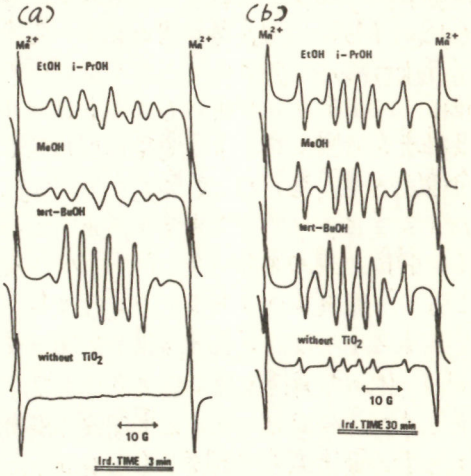


図1. ESR スペクトル.

Table; Energetics and kinetics of the radicals.

Radical	Oxydation Pot. /V vs SCE[1] (Ph=7)	Hydrogen abstraction rate by ·OH / $10^{12}cm^3mol^{-1}s^{-1}$[2]
$(CH_3)_2\dot{C}OH$	-1.30	3.30±0.33
$CH_3\dot{C}HOH$	-1.18	2.25±0.22
$\dot{C}H_2OH$	-0.98	0.64±0.06
$(CH_3)_2\dot{C}H_2COH$	-0.1	-

1) A.Henglein et.al. (1971).
2) R.Overend et.al. (1978).

最後に, 数多くの有益な Discussion に与かしてくれた, K.M. Sancier 博士 (Stanford Research International USA) に感謝する。

Seiichiro NAKABAYASHI, Akira FUJISHIMA, and Kenichi HONDA.

G 117

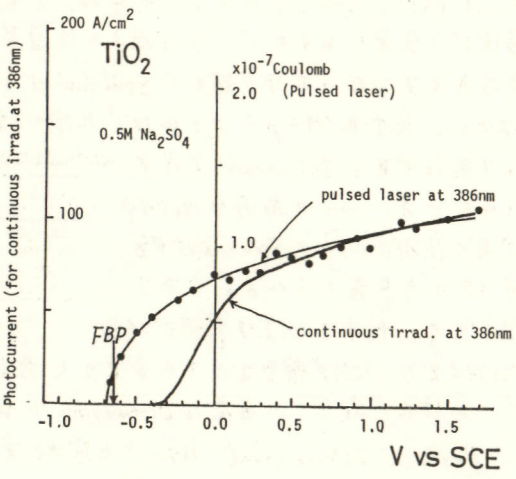
レーザー光パルスに対する半導体-電解質溶液界面の過渡応答 (Ⅲ)

(分子科学研究所) °坂田忠良, 橋本和仁

1. 目的: 半導体電極の極短パルス光に対する光電流の応答には次のような情報が含まれていることが明かになりつつある. 即ち, 半導体空間電荷層内での電荷分離, 再結合, 界面電子移動(光溶解も含む)等の諸過程に対する速度情報である。我々は, 光応答に対する簡単なモデルを提出したが, これにもとずく解析をさらに深め, 光電極の動的分子過程を明かにすることをめざした。

2. 実験: ピコ秒YAGレーザー(Quantel YG 500)の3倍波, 2倍波(波: それぞれ355nm, 532nm, パルス中: 100ピコ秒)あるいはナノ秒窒素レーザー(Molectron, 波長: 337nm, パルス中: 10 nano sec, ~1 mJ/pulse), 窒素レーザー励起色素レーザー(波長: 450nm, パルス中: 6 nano sec)からのパルス光を半導体電極に照射し, バンドギャップ励起によって生じた過渡光電流を測定した. 半導体として, TiO_2, CdSe, MoS_2, CdS等を用いた. 光電流は, 通常50Ωの抵抗を通し, オッシロスコープ(Tektronix 7104, 入力インピーダンス 50Ω)によって観測した. 半導体の電極電位は, バッテリーを用いてコントロールした.

3. 結果: 図1は, TiO_2電極にパルスレーザーをあてたときに流れるアノード光電流の積分値(即ち電荷量)と, 定常光(同じ386nm)照射時の光電流の電位依存性を比較して示す. パルス光は, $10^{10\sim12}$ 光量子/cm^2 と, 表面分子数 $10^{14\sim15}$/cm^2 と比べて非常に少し, その特徴が現われている. 即ち, パルス光のときは, ほぼフラットバンド(FB)電位のところが, 光電流の立ち上がり電位となっている. また, 弱いアノード分極時には, 図に見られるような, 定常光を使ったI-V曲線と著しい違いがみられる. このようなちがいは, 他の半導体を使ったときにも見られた. また, 今回は, とくに界面電子移動にもとずく電流成分を観測するため, 高い誘電率をもつTiO_2を強く還元することによって, 空間電荷層の電気容量(C_s)を大きくした. その結果, ~100 nsにわたって光電流の遅い立ち上がりが観測された. この立ち上がりはredox剤に依存するがこれと電子移動との関連について議論する. また, TiO_2電極では, 100 μsec以上の時間領域で, ゆっくりしたcathodicな電流が流れ, 水分解の中間体との関連において興味がもたれる.



T. SAKATA and K. HASHIMOTO

G 118

タングステン，モリブデン，あるいは鉄シリサイドで被覆したp-n接合Si電極によるHIの光分解

大阪大学　基礎工学部
°岩壁　靖，平本昌宏，中戸義禮，坪村　宏

1. Siは太陽光エネルギーの変換に好適な材料であるが、耐蝕性に問題がある。これまでに、Ptシリサイドで被覆したp^+n-Si電極は、HIをH_2とI_2に8%の効率で分解し、また4500時間光照射を続けても光電流は初期値の75%に減衰するのみであることを報告した。しかし、Ptなどは高価であるのでこれにかわるものを見い出すことが望ましい。今回はW、MoあるいはFeシリサイドで被覆したp^+n-Si電極の特性及び長期安定性について調べた。

2. n型単結晶シリコン表面(100)にイオン打ち込み法によりホウ素をドープして作製したp^+n-Si（三菱電機製）上に、10^{-6} Torr下でW、Moあるいは Feを電子ビーム蒸着し、引き続き蒸着装置内で熱処理を行なった。電極特性は、7.6 M HI / 0.05 M I_2溶液中で測定し、長期安定性はSi極と対極Ptの間に挿入した外部抵抗の両端の電圧をモニターして調べた。抵抗の大きさは作動点が最大出力点になるように選んだ。表面シリサイドの形成状態はESCA分析（島津ESCA 750）にAr^+イオンスパッターを結合して調べた。

3. p^+n-Si上にWを40Å蒸着し真空中740℃で10分熱処理した場合、最表面にはWだけが存在しWとSiとはまざりあっていなかった。真空中830℃で20分熱処理した場合には、表面領域にWとSiがまざりあった層が形成され（図1）、Wシリサイドが形成していると考えられる。図1の表面組成をもつ電極のI-U特性を図2に示す。0.52 Vの開放光電圧が得られ、またHF溶液中でのエッチングにより、曲線因子F.F.が増大し0.68の値が得られた。これらの値は、Ptで被覆したp^+n-Si電極のものにほぼ匹敵する値である。HFエッチングによりF.F.が改善されるのは、シリサイド形成時にできる表面Si酸化膜がとり除かれるためと考えられる。現在、HI / I_2溶液中で長期安定性の試験中であり、測定開始から1000時間経過しているが、光電流は極めて安定でほとんど変化していない。最初の1000時間の安定性を比較すれば、Wシリサイドで被覆した電極は、Ptシリサイド被覆の場合より安定であるといえる。

Moを蒸着し熱処理した場合には、まだ予備的段階であるが、Wの場合とほぼ同様のI-U特性および長期安定性が得られることがわかった。Feを蒸着した場合にはW、Moに比べてI-U特性および長期安定性が悪かった。

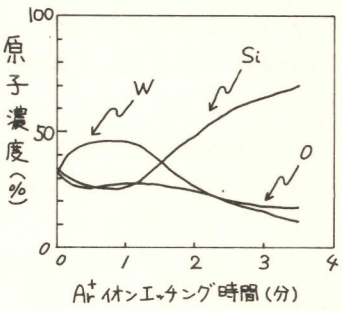


図1. W,Si/p⁺n-Si電極の表面化学構造

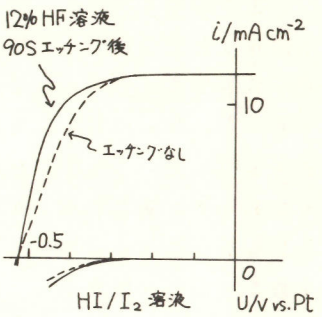


図2. W,Si/p⁺n-Si電極のI-U特性

Y. Iwakabe, M. Hiramoto, Y. Nakato, H. Tsubomura

G 119

金属酸化物薄膜で被覆したp-n接合Si電極の効率および安定性に及ぼす要因

大阪大学　基礎工学部
○矢野博之、平本昌宏、中戸義禮、坪村宏

1. 酸化チタンや酸化タングステンの薄膜で被覆した、p-n接合をもつシリコン半導体電極（以後p⁺n-Siと略記）を用いると、ヨウ化水素を効率よくかつ安定に光電解できることを以前に報告した。今回は、これらの金属酸化物薄膜で被覆したp⁺n-Si電極の効率および安定性に及ぼす要因について検討した結果を報告する。

2. 電極は、イオン打込み法によって表面にホウ素をドープしたn-Si単結晶ウェハー（三菱電機製）の上に、酸化物薄膜を電子ビーム蒸着し、ついで真空中で熱処理を行なって作製した。ターゲットには、酸化チタンと酸化鉄の場合には焼結体を用い、酸化タングステンの場合には粉末を加圧成型したものを用いた。ルテニウムは、塩化ルテニウムのプロパノール溶液を塗布し真空中で熱分解することによりつけた。

3. TiO_2を蒸着しただけの電極は、HI/I_2溶液中でほとんど光電流を生じないが、TiO_2蒸着後真空中500°Cで1時間の熱処理を行なうと、比較的よい光電流－電位曲線が得られた（図1）。これは、真空中の熱処理によりTiO_2の結晶化が進み、かつTiO_2がわずかに還元されて電導性が増すためと考えられる。TiO_2上にRuをつけると、光電流－電位曲線の曲線因子が著しく改善され、Ptで被覆したp⁺n-Siとほぼ同じ曲線を与えた（図1）。光電流を流しながら、p⁺-Si層およびTiO_2膜の電位を直接測定すると、Ruをつけない場合にはTiO_2と溶液の間に約0.2 Vの過電圧が存在したが、Ruをつけると過電圧は約0.02 Vに減少した。以上の結果は、p⁺-SiとTiO_2の界面はほぼオーミック接触となっているが、TiO_2と溶液の界面にはショットキー障壁による過電圧が生じ（図4）、Ruをつけるとこの過電圧が減少することを示している。WO_3あるいはFe_2O_3で被覆した電極の光電流－電位曲線をそれぞれ図2,3に示す。いずれの場合にも蒸着後の熱処理が重要であった。また、TiO_2と異なり、Ruをつけなくても大きい曲線因子を示した。これは、WO_3やFe_2O_3の伝導帯の位置が、TiO_2のものより下にあるため、WO_3やFe_2O_3では、TiO_2と溶液の界面に生じるようなショットキー障壁がほとんど生じないためと考えられる。以上の結果から、酸化物の結晶化の程度やドナー濃度、酸化物のフラットバンド電位と溶液のレドックス電位との差などが、効率に及ぼす主な要因であることが明らかとなった。

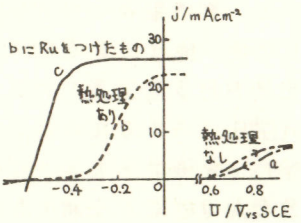


図1. 酸化チタン被覆の場合

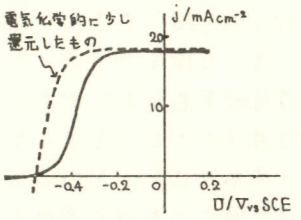


図2. 酸化タングステン被覆の場合

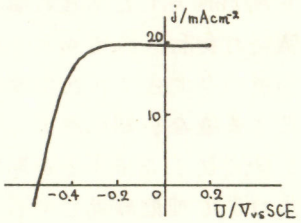


図3. 酸化鉄被覆の場合

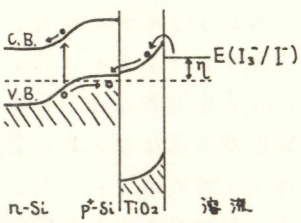


図4. バンドモデル図

H. Yano, M. Hiramoto, Y. Nakato, H. Tsubomura

G 120

ＭＩＳ接合型シリコン電極を用いた湿式光電池

大阪大学 基礎工学部
°岩多 浩志、松村道雄、坪村 宏

１．ＭＩＳ接合の形成は、ｐｎ接合に比べて高温処理を必要とせず接合形成が容易であるため、太陽電池の低価格化の一つの方法として注目されている。この場合、金属膜を薄くすると原理的には光のロスが少なくなり効率が向上する。しかし、薄くしすぎると金属膜の抵抗が大きくなるため、良好な光電池特性が得られなくなる。一方，湿式光電池に応用した場合は、表面の金属薄膜上で直接電極反応が起こるために金属膜の抵抗は問題にならず、光のロスが少なく高い変換効率をもった光電池が得られることが期待される。

２．単結晶ｐ型Si（抵抗率 2.25 Ω-cm）をアセトンで洗浄し、１２％ＨＦ溶液でエッチした後、種々の条件下で熱酸化し酸化膜を形成させた。その上に仕事関数の比較的小さな金属である、Cr，Ti，Al，Ag　さらに、電極反応の触媒としてPdを真空蒸着した。単結晶ｎ型Siについても同様な処理をした後、仕事関数の大きい金属であるPtを真空蒸着した。なお、電極特性は、0.4ＭFe(CN)$_6^{4-/3-}$水溶液中で測定した。また、電極表面の化学組成をＥＳＣＡ分析により調べた。

３．Cr，Ti，Al，Agを蒸着したＭＩＳ電極は、0.1～0.5Ｖの光起電力が得られた。図１には、Pd（１５Å）/Cr（３０Å）/SiO_2/ｐ-Si電極の特性を示した。熱酸化の温度が低いと酸化膜が薄いためアノード暗電流が低い電位で立ち上がり、光電流がそれに引っぱられて光起電力が小さくなる（図１破線）。温度が高いと酸化膜が厚くなるため、電気抵抗が大きくなり光電流が流れにくくなる（点線）。光起電力が最大であったのは、空気中、４５０℃、１時間、熱酸化させたものであり（実線）、ＡＭ１、１００mW/cm² の擬似太陽光を用いて電池特性を測定すると、開放電圧が、0.554Ｖ　短絡光電流が、２３mA/cm²　f.f.が、0.48　光電変換効率が、6.1％という結果が得られた。なお、この試料の表面抵抗は、1.2kΩ/□とｐｎ基板に比べて非常に大きく、これを固体光電池として用いる場合には金属薄膜上に集電極を施さない限り大きな変換効率は期待できない。また、電極の安定性を調べるため長時間光照射を続けた。１５０時間の光照射後にも開放電圧の変化は見られなかったが、0.25Ｖvs.Ptにおける光電流は４４％減少した。劣化の原因をＥＳＣＡ分析で調べたところ、主に表面のPdがとれたためであることが確認された。

Pt/SiO_2/ｎ-Si電極の電池特性は、開放電圧が、0.405Ｖ　短絡光電流が、２２mA/cm²　f.f.が、0.51　光電変換効率が、4.5％であった。

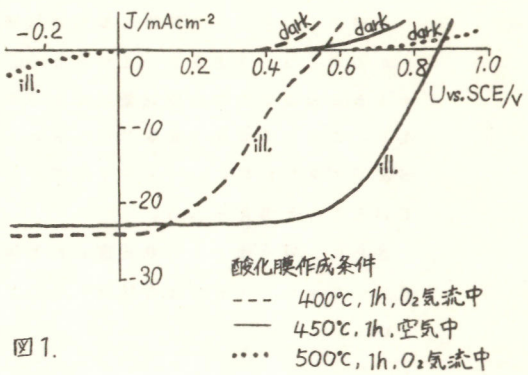


図１.

H. Iwata , M. Matsumura , H. Tsubomura

G 121　　Ｓｉを用いた複合電極系の光電気化学特性

早稲田大学理工学部

弘田　成弥，○林　豪敏、船岡　英彦、船岡　宏太郎、逢坂　哲彌

１．目的　シリコンのような好適なバンドギャップをもちながら水溶液中で腐食する半導体の表面を処理して安定化する様々な試みがなされている。そこで我々はシリコン上に安定な酸化物半導体や貴金属、導電性酸化物などを被覆した複合電極の光電気化学特性について検討することを目的とした。

２．方法　シリコン基板へのFe_2O_3被覆は、Ｆｅ膜を４００Å真空蒸着し、０．１Ｔｏｒｒ酸素雰囲気中４００℃で６０分熱酸化する方法、ＩＴＯの被覆は、基板を２５０℃に加熱し真空蒸着する方法により行なった。Ｐｄ被覆も真空蒸着法、RuO_2は、$RuCl_3$を溶解したブタノール溶液を塗布した後焼成する方法により行なった。電解液としては０．２Ｍ　ＫＯＨを用い、対極には白金、光源には５００Ｗキセノンランプを使用した。

３．結果　Ｆｉｇ．１は、ｎ－Ｓｉを基板として用いた電極について短絡光電流の量子効率の波長依存性を示したものである。ｎ－ＳｉをRuO_2で被覆した電極は、シリコン本来の光応答を示すが、Fe_2O_3で被覆した電極では、約５００ｎｍを境としてＳｉとFe_2O_3に対応する２種類の光応答がみられた。また、RuO_2／ｎ－Ｓｉ電極は、他のFe_2O_3で被覆した電極と比べ長時間使用すると劣化する。これらのことからFe_2O_3は保護膜としてシリコンを安定化させるだけでなく、光アノードとして光電流に寄与していることがわかる。

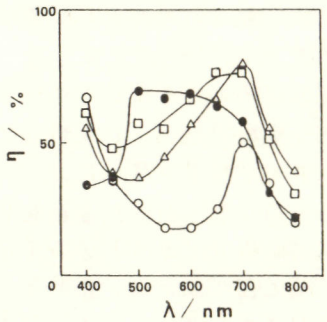


Fig.1　spectral dependence of quantum efficiencies of short-circuit photocurrent in 0.2 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.01 M $K_3[Fe(CN)_6]$, and 0.2 M KOH.
○: Fe_2O_3/n-Si
△: Pd/Fe_2O_3/n-Si
□: RuO_2/Fe_2O_3/n-Si
●: RuO_2/n-Si

次に、Fe_2O_3／ｎ－Ｓｉ電極に対し光電池を構成した時の、レドックス電位と開回路起電圧の関係を示したのがＦｉｇ．２である。この図から、レドックス電位を大きく変えても開回路起電圧は約３２０ｍＶと一定であり、このヘテロ接合電極では、Fe_2O_3の表面状態密度が大きいために、フェルミレベルピニングが起こっているものと考えられる。

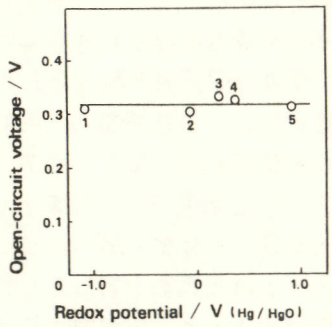


Fig.2　Correlation between open-circuit voltage and redox potentials for Fe_2O_3/n-Si at pH=13.3.
1: SO_3^{2-}/SO_4^{2-}, 2: $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$,
3: $Fe(CN)_6^{3-}/^{4-}$, 4: I_2/I^-, 5: Br_2/Br^-

さらに、我々はＩＴＯで被覆した電極やｐ－Ｓｉを基板として用いたヘテロ接合電極についても検討を行なっている。

N. Hirota, T. Hayashi, H. Funaoka, K. Funaoka and T. Osaka

G 122

Cu_2O湿式太陽電池の電極反応

茨城大学工学部 川上正洋, 竹内学, 金子富士男, 長坂秀雄

1. はじめに

光照射下における半導体／電解質界面の挙動に関する多くの研究が行なわれているが、我々はP型半導体である単結晶Cu_2Oを用いた湿式太陽電池におけるCu_2O電極の電解質溶液中における挙動を調べた。

2. 実験

Cu_2O電極として抵抗率の違いによって分類したA～Fの6種類の電極を作製した。電極の大きさは5mm×10mmで、電極加工前に30% HNO_3で10秒間エッチング処理を行なった。

測定回路は前報[1]による。参照電極には$Ag-AgCl$(東興化学研究所MR-501C)、対極には大きさ20mm×10mmのPtを用いた。電解液には、0.1N KI, 50% CH_3OHの2種類を用い、測定前1時間以上及び測定中もN_2, O_2のバブリングを行ない、計4種類のセルにおいて測定を行なった。

3. 結果および考察

分光透過率の測定より、試料はA,C,EとB,D,Fの2グループに分類できるとわかった。

Cu_2O電極電位を0 V(v.s.RE)に規制して光電流の立ち上がりを測定したところ、図1のように暗状態において電流値が正であるものと負であるものとがあることがわかった。この電流値の正, 負を表1に示す。この系においては、Cu_2O電極を電解質溶液中に入れるだけで暗状態でも、Cu_2O電極を還元する方向つまり正方向に電流が流れているが、このようにO_2ガスをバブリングしたセル②, ④は負の電流しか出ていないのに対し、N_2ガスをバブリングしたセル①, ③は正, 負両方の電流が流れている。これは、O_2ガスの酸化力によって還元力が弱められたためによると思われる。

また、セル①において電流が正なのは試料B,D,Fで、負なのはA,C,Eであり、セル③においては正, 負がこの逆になっている。この組合わせから、同じ電解質溶液でも試料の透過率によって、溶液の試料に対する還元力に差が生じると思われる。

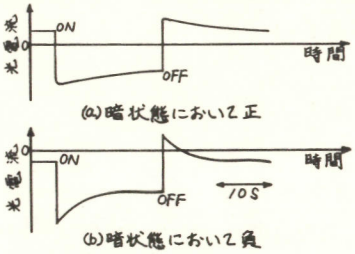


図1 代表的光電流の立ち上がり

表1 暗状態における電流の正, 負(+…正, −…負)

セル番号	溶液	試料／バブリング	A	B	C	D	E	F
①	0.1N KI	N_2	−	+	−	+	−	+
②		O_2	−	−	−	−	−	−
③	50% CH_3OH	N_2	+	−	+	−	+	−
④		O_2	−	−	−	−	−	−

M. kawakami M. takeuchi F. kaneko H. nagasaka

参考文献

(1) 諸沢, 他：電気学会資料, EDD-83-57(1983)

G 123

電着p-CdTe薄膜上での光電気化学的水素発生－効率向上の試み.

北海道大学理学部　○高橋 誠・魚崎 浩平・喜多英明

1.目的　光-化学エネルギー変換を目的とした半導体電極の開発が多くの研究者によって行なわれている。我々は，電着CdTe薄膜を用い，半導体組成とその光電気化学特性の関連を検討してきた。今回は，電極処理に注目し，電着p-CdTe薄膜の熱処理，エッチング処理，および貴金属触媒による表面処理によって，光電気化学的水素発生反応がどの様に変化するかを検討した。

2.方法　薄膜作成および光電気化学特性の測定は，白金フォイルを対極に，Ag/AgCl電極を参照極に用い定電位下で行なった。薄膜の光学吸収端は，拡散反射法(Beckman DK2)により，また，結晶化度は，X線回折(東芝XC-40)により測定した。表面組成および表面状態の測定には，XPS(V.G.Scientific.Ltd.ESCA3)，AES(JEOL.JAMP10S)を用いた。薄膜の光電流電位関係は，500W Xeランプを光源とし，1M NaOH水溶液中で求めた。試料の熱処理は，Heガス中で，また，エッチング処理は，0.6M $Na_2S_2O_4$ + 2.5M NaOH溶液中で行なった。また，貴金属処理は，20mM塩化白金酸溶液を加えて共電着させた。

3.結果　i)エッチング処理　Fig.1は，200℃ 12時間熱処理した薄膜の金属Te，および CdTe(111)によるX線回折強度と光電流のエッチング時間依存性を示す。図の結果から，薄膜中に存在する金属Teは，薄膜表面に偏在していることが認められ，また，金属Te回折線強度の減少に対応して，光電流が増大することが認められる。同図に8時間処理の結果も示してある。これらの事から，半導体電極表面に存在する金属Teは，光照射により生成した電子-正孔対の再結合中心として働き，その効率を減少させると結論される。

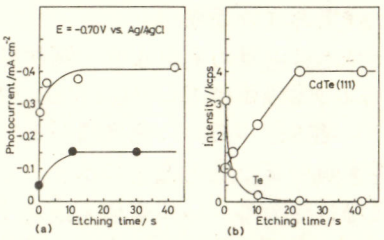


Fig.1 (a) 光電流のエッチング時間依存性
○ 200℃ 12hr annealing
● 200℃ 8hr annealing
(b) X線回折強度のエッチング時間依存性

ii)熱処理　試料に種々の時間・温度で熱処理を行なった結果，X線回折より薄膜の結晶化度が増大し，同時に，還元光電流が，as grown 薄膜に比べ数倍大きくなった。したがって，熱処理は，薄膜の結晶化度を増大し，粒界密度とともに，粒界での再結合が減少して，光電流が増大すると結論される。300℃ 以上では，薄膜からのTeの分解蒸発が観測された。

iii)貴金属処理　Fig.2は，試料表面にPtをCdTeと共電着させたときの光電流に及ぼす影響を示す。この結果から，Pt処理によって光電流が大きく増大することが認められ，表面のPtが，水素発生に対して触媒として作用していることがわかる。析出Pt量，Pt析出後の処理，および，その場合の状態と水素発生との関連についても触れる。

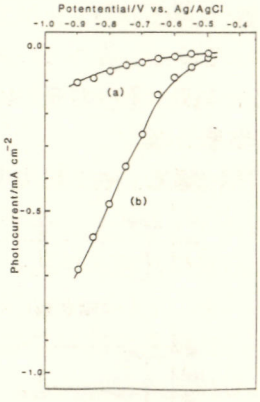


Fig.2 CdTe(a)とPt-CdTe(b)の光電流電位関係

M. Takahashi　K. Uosaki　H. Kita

G 124

p-GaAs/電解質溶液界面でのエレクトロルミネッセンス

北海道大学 理学部　○魚崎浩平・喜多英明

1. 目的　半導体電極上での(光)電気化学反応の機構を理解する上でルミネッセンス特性の測定は非常に有効な手段である事が知られている。フォトルミネッセンス(PL)測定はしばしば光電気化学反応の量子収率の決定に用いられるし，エレクトロルミネッセンス(EL)測定は反応中間体や表面準位の検出に用いられる。我々は最近 p-GaAs/$S_2O_8^{2-}$ 溶液界面で正孔注入によるバンド間遷移のエレクトロルミネッセンスを観測し，逆転層の生成を証明した。[1] 本研究では p-GaAs の種々溶液中での電位パルスに対する電流およびELの過渡応答について検討した結果を報告する。

2. 方法　用いた半導体は Zn(1.09×10^{19} cm^{-3})ドープ，Zn(4.66×10^{18} cm^{-3})ドープ，Zn(2.35×10^{18} cm^{-3})ドープおよび Cd(2.3×10^{17} cm^{-3})ドープの p型GaAs単結晶である。いずれの場合もオーミック接触は In-Zn合金でとり，HCl-HNO_3(1:1容積比)でエッチングを行なった。測定はすべてパーソナルコンピュータ(NEC社製 PC-8801)制御下で行ない，電位パルスは12ビットDA変換器を介して印加し，対応電流およびELは12ビットAD変換器を介してモニターした。なおAD変換器の応答時間は40 μs である。その他の実験の詳細は既に報告した通りである。なお電位はすべて Ag/AgCl 電極に照合してある。

3. 結果　図1は 1M NaOH と 0.15M $K_2S_2O_8$ を含む溶液中で p-GaAsの電位を −0.5V から −2.5V，−3.5V および −4.5V に 80 msec間パルスした時の電流およびELの過渡応答を示したものである。既に報告した通り[1] 逆転層生成に伴ない正孔に注入によるELが観測された。パルス電位が負になるにつれてEL強度が増加しているが，これは表面近傍の伝導帯に存在する電子濃度が増加するのに対応している。またELは電位のパルスと同時に観測され，徐々に増加し，最大値を経て減少する。EL強度が最大となる時間は電位に依存し，電流がほぼ定常値に到達する時間に対応している。これらの結果は電位パルスにより直ちに $S_2O_8^{2-}$ が正孔を注入しELが観測され，$SO_4^{\cdot-}$ の生成と共にEL強度が増加するが，$S_2O_8^{2-}$ の供給が拡散律速で表面濃度が減少する結果ついにはEL強度が減少する事によると考えられる。

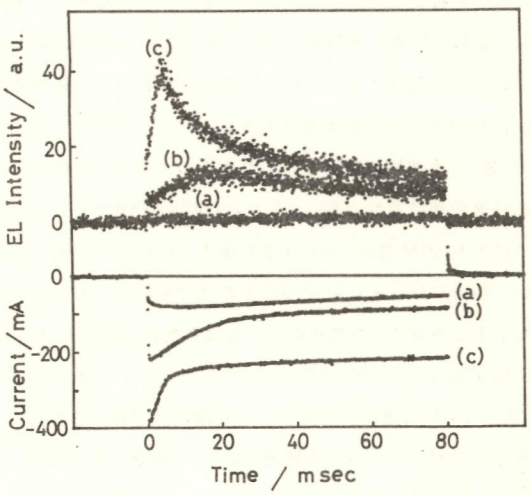


図1. 1M NaOH と 0.15M $K_2S_2O_8$ を含む溶液中で p-GaAs (Zn ドープ，2.35×10^{18} cm^{-3})の電位を −0.5V から (a) −2.5V，(b) −3.5V，(c) −4.5V にパルスした時のELおよび電流の過渡応答

1) K. Uosaki and H. Kita, J. Phys. Chem., in press (1984)

K. Uosaki　H. Kita

G 125　　p-GaP電極による非水電解液中でのCO_2の光還元

名古屋工業大学合成化学科
池田 章一郎，　斎藤 康久，　○伊藤　要

1．炭酸ガスの光電気化学的還元により有機化合物を得ようとする試みは，エネルギー問題，環境問題等の点からみても極めて興味深いテーマである。p-GaPを光カソードとし，水溶液を電解質とした場合には，ギ酸の生成は－1.2Vで最大4.8％であり，Pbを被覆したp-GaP電極では，ギ酸生成効率が約50％に達することを報告してきた。一方，Pb，In，Sn，Cd，Zn等の各種金属電極を用いたCO_2の電解還元も行っており，水溶液中では主としてギ酸が生成されるが，DMSOやPC(プロピレンカーボネート)などの非水溶媒を電解液として用いた場合には，シュウ酸をはじめとしてグリオキシル酸，グリコール酸，ギ酸などの各種カルボン酸が生成されることを見出した。そこで，p-GaPを光カソードに用いたCO_2の光還元においても，非水溶媒を用いることにより，シュウ酸などのギ酸以外のカルボン酸の生成が予想される。本報では，電解液にPCを用いた場合について実験した結果を報告する。

2．使用した電解槽は，前報と同様，石英ガラス窓を持つ特別に設計したテフロン製のセルで，CO_2ガスまたはN_2ガスはベリスターポンプを持つ密閉式反応ガス循環回路系によって供給された。光カソードは，In-Zn合金でオーミックコンタクトをとった作動面積1cm²のp-GaPを，埋め込み用エポキシ樹脂で固定したものである。また，Pbの被覆は，0.5M酢酸鉛水溶液を用いた光電着法によって行った。電解液には0.1Mの$(C_2H_5)_4NClO_4$(TEAP)のPC溶液，アノードには白金電極，参照電極としては，LiClとAgClを飽和したTEAP／PC溶液を電解液とする，Ag／AgCl電極をそれぞれ使用した。光源には，300Wキセノンランプ(バリアン製)を用い，UV-37フィルターを通して照射した。このフィルターと電解セル全体は25±1℃水槽中に入れた。光電解実験はまず，カソード室およびガス循環系にCO_2を充分に吹き込み飽和させた後，ガス循環系を閉回路として、反応ガスをベリスターポンプで循環させながら定電位的に実験した。電解液中の生成物の分析は，高速液体クロマトグラフィーで行い，循環ガス中の生成物はガスクロマトグラフィーによって分析した。

3．水溶液を電解液としたときの，p-GaP電極によるCO_2の光電解還元生成物は，主としてギ酸で，その生成電流効率は数％から，-0.9Vで最大約40％となり，他にCOが1～10％程度生成した。また，副反応生成物であるH_2の発生が，－1.8Vで最大90％で貴な電位程低いが，－0.6Vでも50％近くあった。また，Pbを被覆した場合には，－1.8～－0.6Vの間で常に20％以上のギ酸を生成し，COについては顕著な変化は見られなかった。ところが，PC溶液中で，金属電極を用いた場合には，シュウ酸をはじめとするカルボン酸，および，COの生成が認められたのに対し，p-GaPを光カソードとして用いた場合にはCOが選択的に生成し，その電流効率は70～90％に達し，ギ酸，シュウ酸は殆ど認められなかった。また，副反応生成物のH_2が約10～15％生成した。そして次に，p-GaP電極上に，Pbを被覆することによって，シュウ酸生成の電流効率が数％になり，ギ酸は約10～20％生成し，COは20～30％に減少した。

S.Ikeda，Y.Saito，K.Ito

G 126

P型半導体への貴金属担持効果のセパレーションファクターによる検討

東京大学工学部, 京都大学工学部
吉原佐知雄, 岡田比斗志, 藤嶋昭, 本多健一

<目的>

P型半導体の光励起下における水素発生反応は、貴金属(Pt, Ru)担持により、(光)触媒作用の増大する事が、A.Heller らにより報告されている。そこで、本研究ではPtを担持したものと、担持しないものとの、水素発生に関する違いを知る一助として、水素発生点を解明するために、セパレーションファクター法を用いた。電極と接する電解液にH_2O, D_2Oを存在させ、これを電解して生ずるH_2, D_2, HDの量を測定し、次のように定義されるセパレーションファクター(S.F.)を決定した。$S.F. \equiv (dn_H / x_H) / (dn_D / x_D)$ (ここでdn_H, dn_Dは単位時間に発生する水素中の各々H, Dの原子数であり、x_H, x_Dは溶液中の各々, H, Dの原率である。)こうして求められたS.F.値は、電極に固有である事が知られている。そこで、光励起下におけるP型半導体上における水素発生に対して、この方法を適用して、その水素発生点及び反応機構を検討した。

<方法>

作用極としてp-InP s.c., p-GaP s.c.及びそれらの表面上に白金担持を施したものを選んだ。また用いたセルの形状をFig.1に示す。ここで対極はPt, 参照極はAg/AgCl電極である。電解液は、0.1mM KCl+0.02M HCl水溶液(5ml)+D_2O(5ml)を用いた。まずこの溶液を真空脱気した後、WEの電位を一定に保ち、光を照射し(500W Xeランプ全光)、発生する水素(H_2, D_2, HD)をマススペクトルにより分析する。

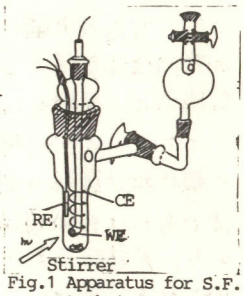


Fig.1 Apparatus for S.F. technique

<結果及び考察>

p-InP, p-GaP, p-InP(Pt), p-GaP(Pt)のS.F.の測定値を、Table.1に示す。喜多らは、Pt電極のS.F.は(高過電圧領域で)6~7になると報告し、またこのようなS.F.を示す電極上での水素発生機構を接触機構(Tafel反応)によるものとした。この事とTable.1の結果とを考え合わせてみる。p-InPの場合、担持しない半導体表面のS.F.が、4.5だったのに対して、白金担持するとそのS.F.は6.5となった。この値はPtのS.F.に近い。よって、Pt担持InP上での水素発生反応は、Pt金属上で起こり、接触機構により、水素を発生するというモデルが考えられる。これを模式的にFig.2に示した。

Table.1 Separation factor

(1)	p-GaP	p-GaP(Pt)
S.F.	6.1	6.4
(2)	p-InP	p-InP(Pt)
S.F.	4.5	6.5

<参考文献>

- A.Heller et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 6942 (1982)
- H. Kita, J. Electrochem. Soc., 113(11), 1095 (1966)

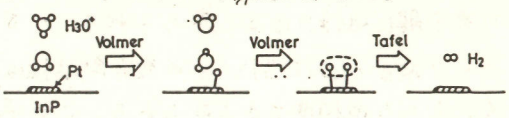


Fig2 Proposed Hydrogen evolution mechanism on illuminated p-InP(Pt)

Sachio Yoshihara, Hitoshi Okada, Akira Fujishima, Kenichi Honda

G 127　酸化物半導体粒子の光触媒活性の支配因子について

（北大触媒研究所）　○佐藤棗理・門脇　通・山口径一

1)　TiO_2 などの酸化物半導体は光酸化反応の触媒として古くから使われてきたが，近年，これに金属を担持して，光電気化学反応の触媒としても広く用いられている．いずれの光触媒反応においてもその光触媒活性は調整法，純度，結晶型，粒径などに著しく依存することが知られている．光電気化学反応の場合，一般に粒径が小さいほど光触媒活性が高く，微粒子効果と呼ばれている．活性が粒径の逆数に比例することから，担持金属と半導体の境界線の長さが活性と関係しているとの説も出されているが，半導体自身の光触媒活性もまた粒径が小さいほど高い．本報では TiO_2 の光酸化反応に対する活性を支配する因子について調べ，これを光電気化学反応に用いた時の活性との関連について検討する．

2)　反応は静止系および閉鎖循環系反応器を用い，生成物はマスによって分析した．光照射には 500 W Hg および Xe ランプを用い，UV－D 33 S フィルター（240－400 nm）を通して行った．

3)　TiO_2 の光酸化反応に対する活性に関連するものとして，気相 $^{18}O_2$ と TiO_2 格子酸素との光同位体交換（LOIF）が最近注目されている．すなわち，LOIE に活性な TiO_2 ほど C_2H_6 などの光酸化に活性であること，光酸化反応の生成物に格子酸素が取り込まれていることが見出され，格子酸素の光酸化反応への関与が明らかになった．また我々の実験で他の酸化物半導体の LOIE 活性と C_2H_6 光酸化活性の間には密接な関連があること，同じ半導体であれば光触媒活性は一般に表面積が大きいほど大きいことがわかった．これらの結果から，光酸化反応においては吸着酸素の光活性化のみならず，半導体表面の配位不飽和な格子酸素の光活性化が重要な役割を果していると結論される．

さて半導体の光酸化反応に対する活性と，これに Pt を付けた時の光電気化学反応に対する活性とはどのような関係があるであろうか．表1にメーカーの異るルチルに Pt を付けた時の水の光分解活性，ルチル単独の LOIE および C_2H_6 酸化活性を示した．典型的な光電気化学反応である水の光分解に対する活性も LOIE と相関があることがわかる．この結果は粒子系光触媒の電位勾配効果によって説明できよう．すなわち，水の光分解は H_2 の発生が律速であるから酸化力の強い TiO_2 ほど正孔が水の酸化に消費されて負に帯電するため，H_2 発生が容易になり，水の光分解に活性になると考えられる．一方，アナターゼについてみると LOIE 活性と水の光分解活性は殆んど相関がなく，むしろ逆相関さえもみられる．この場合には，TiO_2 中の不純物による Pt の被毒，TiO_2 と Pt の接触状態など，他の因子が支配的になってくるものと考えられる．

表1　ルチルの光触媒活性

メーカー	表面積 (m^2/g)	水分解 ($\mu mol/h$)	LOIE	C_2H_6 酸化
片山	6	53	18	99
キシダ	3	20	9	50
フルウチ	2	15	4	70

S. Sato, T. Kadowaki, K. Yamaguti

G 128

光応答半導体の各種合成法と光触媒活性

明星大学・理工学部　○原田久志・上田豊甫

1. 光応答半導体（TiO_2等）の光触媒活性は多数の因子によって支配されている。我々はそれらの因子の中から，半導体微粒子の粒径に注目し，粒径と活性との関連について検討してきた。その結果，同じ出発原料から加水分解及び焼成によりTiO_2を合成し，焼成温度により粒径を制御した場合，比較的低温で合成したルチル型TiO_2については粒径と活性との間には直線関係が得られた。[1] しかしアナターゼ型TiO_2の場合は，特に焼成温度が低い領域においては，TiO_2が充分結晶化しておらず，試料中の活性成分含量についても考慮しなければならなかった。

この活性成分含量を考慮し，粒径と活性との関係について検討したので報告する。

2. 出発原料はテトライソプロピルオルトチタネート（東京化成）及び四塩化チタン（和光）とし，既報[2,3]のように加水分解及び焼成してTiO_2を合成した。

光触媒は各合成TiO_2に5%白金黒（日本エンゲルハルト）をメノウ乳鉢混錬法により担持し調製した。光触媒活性は反応溶液（50vol%メタノール水溶液）中に光触媒（300mg）を懸濁させ，100W超高圧水銀灯（東芝SHL-100-UV2）で光照射し，発生した気体を計量して求めた。反応はすべて常圧下で行なった。

各TiO_2はX線回折法により同定，結晶子径決定，及びTiO_2含量の決定を行なった。TiO_2含量は，$CaCO_3$を内部標準として用い，ZnOを稀釈剤とした検量線法[4]により決定した。

3. 図1に$TiCl_4$より合成したアナターゼの粒径と活性を示す。粒径が300Å以下で活性の急激な低下がみられる。この部分は焼成温度が比較的低い（300～400°C）領域である。この部分のTiO_2含量は図2に示されているように，かなり低く，TiO_2が結晶化不充分であることがわかる。

各々の合成した未焼成試料（アナターゼ合成時の生光触媒）でも極めて低い活性しか示さないことより，比較的低い焼成温度（すなわち粒径300Å以下）の場合，活性成分（結晶したTiO_2）含量が少ない為に活性が低下しているものと考えられる。

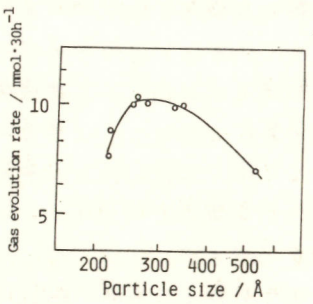


図1　$TiCl_4$より合成したアナターゼの光触媒活性と粒径

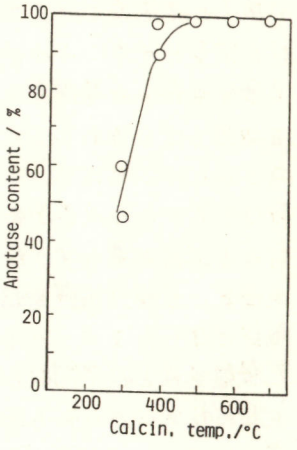


図2　各焼成温度における，アナターゼ含量

1) H. HARADA and T. UEDA, Chem. Phy. Lett., 106, 229 (1984).
2) 原田，上田，日化第49春季大会 2P35 (1984).
3) 原田，日高，上田，明星大学研究紀要 No. 20,（理工学部）P45, (1984).
4) 西本，大谷，坂本，金建谷，日化，1984, 246.

H. HARADA and T. UEDA

G 129

金属担持半導体粉末の光触媒活性と担持金属の効果

長岡技術科学大学　°石塚 豊，乗松幸示，野坂芳雄，三山創

（目的）

半導体粉末に金属を担持することによりその光触媒活性が向上することが知られており、それは金属表面の触媒作用によるとされている。しかし、光触媒の活性を決定するのは表面の触媒作用だけではないことに注目し、我々は各種金属担持TiO_2粉末を用いたアジドイオンと水からのアンモニア生成において、その光触媒活性と担持した金属の仕事関数との相関関係を見い出し、また他の光触媒反応においても同様の傾向が見られることを報告した[1]。今回、各種金属を担持したCdS，$SrTiO_3$，p-GaPについて、その光触媒活性と担持した金属の効果について検討した。

（実験）

各種半導体粉末上への金属の担持は、金属が5 wt%となるように、含浸－H_2還元法および光電着法により作製した。作製した光触媒はX線回折で分析し、また透過型電子顕微鏡で観察した。反応としては、アジドイオンと水からのアンモニア生成およびエタノールと水からの水素生成を用いた。反応終了後の金属の溶出量は原子吸光法により定量した。

（結果）

図1に光電着法により作製した金属/CdS触媒を用いたアジドイオンと水からのアンモニア生成における光触媒活性と仕事関数との関係を示した。ここで金属を担持していないCdSの仕事関数としては、伝導帯のフラットバンドポテンシャルを用いた。CdSの仕事関数よりも大きな仕事関数を有する金属を担持することにより活性が増加する傾向が見られた。

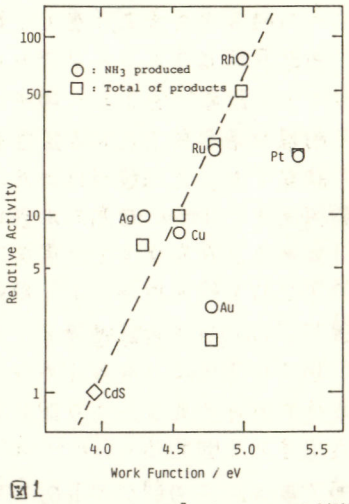


図1
NH_3 production from N_3^- and water on metal/CdS photocatalysts.
Catalyst: 0.1 g, N_3^-: 1 mmol, 0.5M-Na_2SO_4: 10 ml
Irradiation time: 1 hour

図2に含浸－H_2還元法により作製した金属/p-GaP触媒を用いたエタノールと水からの水素生成における光触媒活性と仕事関数との関係を示した。ここで金属を担持していないp-GaPの仕事関数としては、価電子帯のフラットバンドポテンシャルを用いた。p型の場合、n型の場合とは異なり、小さな仕事関数を有する金属を担持することにより活性が増加する傾向が見られた。

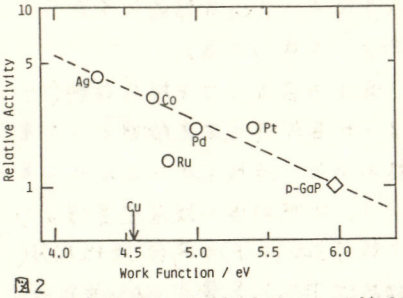


図2
H_2 production from ethanol and water on metal/p-GaP photocatalysts.
Catalyst: 0.1 g, Ethanol: 5 ml, Water: 5 ml
Irradiation time: 3 hours

1) Y. Nosaka, K. Norimatsu, H. Miyama, Chem. Phys. Letters, 106, 128(1984)

Y. Ishizuka, K. Norimatsu, Y. Nosaka, H. Miyama

G 130　白金シリサイドで保護した清浄表面と欠陥表面を有するシリコンの光触媒への応用

大阪大学工学部

松本信之，米山宏

目的．表面をシリサイド層で保護したn-Si電極は水溶液中で安定に機能する。[1,2] 我々はこの様なシリサイドによる表面の保護効果を半導体粉末触媒に適用する事を考え、先ずn-Si単結晶をモデルとして、白金シリサイドで被覆した場合の光触媒としての機能を検討した。

方法．n-Si単結晶はウェハーを使用した。平滑面を化学研磨して得た表面(Sm-Si)とそれを500番エメリーペーパーで研磨し傷をつけた表面(Dam-Si)を調製した。表面に10－20Å厚のPtを真空蒸着させ、熱処理(10^{-5} Torr以下，400℃・15分間)を施した。

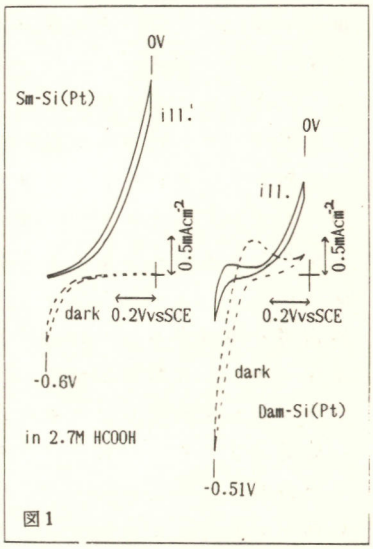


図1

結果．調製したウェハーを0.1M Ag^+と0.1Mピロールを含むアセトニトリル溶液中に浸漬し片面に光照射した。照射面と非照射面の組み合せを色々かえて行った際のAgとポリピロール(P.Py)の析出挙動を表1に示す。表面にシリサイド層があってもなくても照射面がSm-Siで、非照射面がDam-Siの時AgとP.Pyの光析出反応はすみやかに起った。これらの事からシリサイドの存在はSi基質の特性に目立った変化を与えないことがわかる。

2.7M HCOOH水溶液でのSm-Si(Pt)，Dam-Si(Pt)電極の挙動(図1)から、Sm-Si(Pt)は、Dam-Si(Pt)よりも光電流の立ち上がりが低い電位にあり、一方暗時のH_2発生はDam-Si(Pt)の方が起こり易いことが認められた。粉末触媒への応用のため片側がSm，他方がDam.のウェハーの両面に塩化白金酸エタノール溶液を20μmol·cm⁻²になる様に塗り、H_2還元後熱処理を施こし、2.7M HCOOH水溶液中でのH_2発生反応を行わせた。(図2) 予期した様に水素発生は起こる。

表1

光照射面	析出物	非光照射面	析出物
Sm -Si(Pt)	P.Py	Dam-Si	Ag
Dam-Si	Ag	Sm -Si(Pt)	P.Py
Sm -Si	P.Py	Dam-Si(Pt)	Ag
Dam-Si(Pt)	Ag	Sm -Si	P.Py

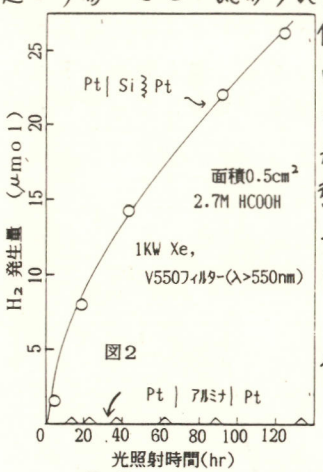


図2

この系での推定されるエネルギーダイヤグラムを図3に示す。

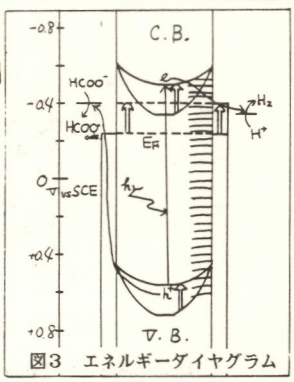


図3　エネルギーダイヤグラム

Ref. 1) F.-R.F. Fan, G.A. Hope and A.J. Bard J. Electrochem. Soc., 129(7), 1647(1982)

2) Y. Nakato, M. Yoshimura, H. Hiramoto, A. Tsumura, T. Murahashi, and H. Tsubomura Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 355 (1984)

N. Matsumoto, and H. Yoneyama

G 131　　複合ｐ－ｎシリコン光触媒による水素発生

大阪大学産業科学研究所
○大見興一　藤井政俊　川合知二　河合七雄

＜序＞シリコンは、バンドギャップが１．１ｅＶと狭く、２０％近い太陽電池のエネルギー変換効率か期待され、光触媒としても魅力ある材料である。しかし、光触媒として用いると、酸化力か弱いため分解できる還元剤が限られてくることや、溶液中では表面が不安定であり、光照射によって光触媒の性能はただちに低下するなどの欠点を持っている。本研究では、シリコンの光吸収特性を生かし、かつ大きなエネルギーが必要な反応も進ませるようにｐ－ｎ接合をもつシリコン薄片を用いて光触媒の可能性を探索した。その結果、ｐ－ｎ接合薄片を二枚貼りあわせた光触媒を用いて、分解に、１．０９ｅＶのエネルギーか必要なＨＢｒ水溶液からの水素発生に成功したので報告する。

＜実験方法＞用いたｐ－ｎ接合をもつ薄片は、片面をＢドープによりｐ型にしたｎ型Ｓｉ薄片および片面をＡｓドープによりｎ型にしたｐ型Ｓｉ薄片で、共に表面積は約０．５ｃｍ^{2}である。この薄片二枚を、ｐ－ｎ・金属・ｐ－ｎと、ｐ－ｎ接合が二段直列になるように、オーミックコンタクトをとって貼り合せ、接合側面をトールシールでおおった。水溶液と接触するｐ－、ｎ－型半導体表面に白金担持を行ない、その二面に光照射した（図－１）。光触媒活性は、ＨＢｒ５０％水溶液中に薄片光触媒をいれ、ハロゲンランプで光照射して発生した水素発生量により決定した。

＜結果及び考察＞　図２に示す水素発生が観測された。光照射と暗所放置を繰返したが、光照射時には１．６ｍｌ／１０ｈ　暗所放置時は５μｌ／１０ｈの水素が発生し、光照射の効果があることが判る。一方、ｐ－ｎ接合をもつ薄片一枚だけではＨＢｒ水溶液からの水素発生が無かった。このことから、複合ｐ－ｎ接合薄片ではそれぞれのｐ－ｎ接合により生じた光起電力が二つ足しあわされて比較的高い起電力が得られ、一段のｐ－ｎ接合では光起電力か足りず分解できなかったＨＢｒが分解され、水素発生が可能になったと思われる。

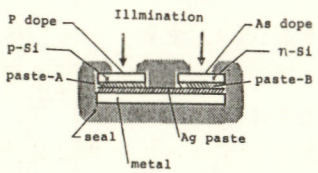
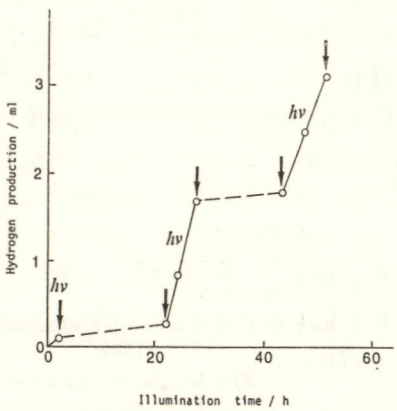


Fig.-1 Double p-n junction wafer

Fig.-2

Hydrogen evolution in HBr solutions



G 201　　$SrZrO_3$ から生成した光触媒による水の光分解

化学技術研究所
米村道子，関根忠雄，上田壽

1．目的　水を可視光により光分解するためには、使用する半導体触媒のフラットバンド電位とバンドギャップの値はある一定の範囲内に限定されると考えられる。$SrZrO_3$ の拡散反射スペクトルは、可視部にはほとんど吸収帯がなく、バンドギャップからみると、水の光分解は不可能である。フラットバンド電位を F とすると、$F + 4.85\ V$ が電子親和力 EA に等しいことから、$EA = \chi - 0.5 E_g$ （χ：マリケンの電気陰性度、E_g：バンドギャップ）によりマリケンの電気陰性度の小さい Zr の化合物は、フラットバンド電位の見地からは水の光分解にとって有利であると考えられる。そこで $SrZrO_3$ 等について、更に化学的処理を行ない可視光を吸収する光触媒を生成して、水の光分解による活性を調べた。

2．方法および結果　試料は $SrCO_3$ および ZrO_2 を 1:1 mol比に秤量して、乾式混合し、空気中で 1200°C × 3 hr. 焼成した。得られた反応生成物はX線回折により、$SrZrO_3$ であることが確かめられた。この $SrZrO_3$ を出発試料として、CS_2（13.3 Pa）中 800°C × 1 hr、加熱し次いで O_2（0.1 MPa）中 500°C × 1 hr. 加熱するという硫化，酸化の処理を 900°C − CS_2 および 700°C − O_2，700°C − CS_2 および 600°C − O_2，600°C − CS_2 および 600°C − O_2，更に 500°C − CS_2 および 500°C − O_2 の計5サイクルの処理を繰り返した。これらの処理によって出発試料に $SrSO_4$ の存在が X線回折から確認された。硫化，酸化サイクル処理を行なった試料は、Pt 或は Ni を金属として1%になるように K_2PtCl_4 或は $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ を吸着させ、乾燥して後 0.2 gr のショ糖 10 ml の2-プロパノールの混合溶液中に浸してから紫外線を照射して金属イオンを還元した。更に2サイクルの硫化，酸化処理（700°C − CS_2 および 500°C − O_2 次いで 500°C − CS_2 および 300°C − O_2）を行なって触媒とした。この触媒の 0.3 gr を照射セルに入れ、下方より東芝 Y−48 フィルターを通した東芝 H−400P の光（480 mm ⟶ 長波長）を照射した。セル中に N_2 ガスを 50 ml/min. の速度で流し、この N_2 中に混入して来る反応生成物即ち H_2 をガスクロマトグラフによって定量した。H_2 生成の光量子効率は $SrZrO_3/Pt$ について 12.2 %，$SrZrO_3/Ni$ については 2.8% であった。何れの場合においても H_2O_2 が検出されたが、H_2O_2 は気相で測定される一方液相にも残存しており、その割合は温度によって変化するので、全生成量を把握することは困難であった。しかしながら　$2H_2O$ — 可視光 ⟶ $H_2 + H_2O_2$　の反応により、水が光分解されることが確認された。なお $SrCO_3$ と ZrO_2 との mol比を変えた場合についても、検討を行なった。

M. Yonemura, T. Sekine, H. Ueda.

G 202

Sr_2TiO_4 と $SrTiO_3$ による光触媒反応

化学技術研究所
関根忠雄, 米村道子, 村田重夫, 田中啓一, 上田寿, 竹盛欣男

1 目的 前の報告(G201)で述べたように, マリケンの電気陰性度の小さい金属元素の酸化物は, 負のフラットバンド電位を取り易いので, ペロブスカイト構造の $SrTiO_3$ と同様に Sr_2TiO_4 にも光触媒活性があることが予想される。また, Ti板に $Sr(NO_3)_2$ を塗付して熱処理すると, Ti板表面に Sr_2TiO_4 が生成することがX線回折で確かめられたので, このTi板を電極として, 電流電圧曲線を測定して, 光触媒性能と比較した。

2 方法 原料の $SrTiO_3$ は, 三津和化学製(97%)を使用した。Sr_2TiO_4 は, 前記 $SrTiO_3$ と $SrCO_3$ をモル比1:1に混合し, 1200℃で2時間空気中で焼成し合成した。この $SrTiO_3$ および Sr_2TiO_4 を CS_2 で硫化し, さらに O_2 零囲気中で酸化する。この硫化酸化処理の行程を繰り返し行って光触媒試料とした。これらの試料にPtおよびNiを助触媒として, 水および水-アルコール系で, 前報(G201)の方法で, 光触媒活性試験を行った。Sr_2TiO_4 を塗付したTi板電極は, 厚さ2mmのTi板を15mm×20mmの矩形に切り取り, $Sr(NO_3)_2$ を沈着させてから, N_2 中700℃, O_2 中500℃で加熱ののち, このTi板を光触媒の試料と同じように硫化, 酸化処理を行って, ガラス板上にエポキシで固定し, 銅線を電導性エポキシ(藤倉化成 Dotite D-723 S)で接続し, 不要な表面をすべてエポキシで被覆して電極とした。測定は北斗電工製のHB104関数発生器とHA-501ポテンシオスタットにより行い, X-Yレコーダーにより SCE 電極に対する電位と電流の関係を記録した。

3 結果 原料 $SrTiO_3$ および Sr_2TiO_4 は, 可視部に吸収は認められないが, 硫化-酸化処理行程を繰り返し行うと可視部に吸収が現われる。Sr_2TiO_4 を塗付したTi板の場合も, 同様に硫化-酸化処理を繰り返し行うことにより, 可視部に吸収が現われ, この行程を5回位行うと, 吸収が一定値に落ち着く傾向を示した。水および水アルコール系において, PtおよびNiを助触媒として光触媒活性を測定した結果, 同様に処理した TiO_2 および $K_2Ti_6O_{13}$ に比較して, 本試料は水素発生率が高く, 量子収率で約20~80%の値をえた。

アルカリ金属, アルカリ土類金属の両者ともに過酸化物を生成するが, 水の存在下で, アルカリ金属の過酸化物は, $Na_2O + O \longrightarrow Na_2O_2$ のような過程で生成させることができないのに対して, アルカリ土類金属特にSrやBaでは, 水の存在下で $BaO + O \longrightarrow BaO_2$ のような過程で過酸化物を生成させることができる。このような過酸化物の安定性が $K_2Ti_6O_{13}$ と $SrTiO_3$ の水の光分解能の差を説明するものと考えられる。したがって

$$H_2O \xrightarrow{\text{光, 触媒系}} H_2 + O$$

$$O + SrO \longrightarrow SrO_2 \qquad SrO_2 + H_2O \longrightarrow SrO + H_2O_2$$

のような反応過程で水が H_2 と H_2O_2 に変化するものであろう。このことは生成系の気相中に H_2O_2 が検出されることが, 上記の推論の証拠になるものと考えられる。Sr_2TiO_4 を塗付したTi板の電流電圧曲線に, 硫化-酸化処理で可視光応答性が発現することが認められた。

T. Sekine, M. Yonemura, S. Murata, K. Tanaka, H. Ueda, Y. Takemori

G 203

微小結晶硫化亜鉛の光触媒能

大阪大学工学部　柳田　祥三・川上　浩・朴　鍾震
分子科学研究所　橋本　和仁・坂田　忠良
奈良工専　桜井　弘光

１．硫酸亜鉛と硫化ナトリウム各水溶液から調製したＺｎＳサスペンジョンは貴金属等で修飾することなく単独で優れた光触媒能を示す（文献１）。しかし、市販の微小結晶ＺｎＳも、それと比較しうる程の優れた光触媒能をもつことを見い出したので報告する。

２．光触媒能はメタノールを電子供与体とする水の光還元による水素の発生量子収量（λ＝313nm）の比較により行なった（表１の欄外参照）。市販の硫化亜鉛として島久薬品の化学用ＺｎＳ、和光純薬の化学用ＺｎＳ、半井化学薬品の特級ＺｎＳ、三津和化学薬品の電圧発光用ＺｎＳを用い、それらの光音響スペクトル、純度，結晶系、粒径、表面積、光触媒能を比較した（図１、表１）。高活性を示した硫化亜鉛サスペンジョンをそのまま減圧乾固して得たＺｎＳとの比較も行なった。

３．光音響スペクトル・調製したＺｎＳには極めてシャープな吸収が370nm あたりに見られるが、市販のＺｎＳには長波長側にテイリングした吸収を示し、酸化亜鉛または不純物による表面欠陥の存在を示している。光触媒能の低い三津和化学薬品ＺｎＳ、和光純薬ＺｎＳが顕著である。特に三津和化学薬品のＺｎＳには明確なバンドギャップ吸収が見られない。

物理特性と光触媒能・ＳＥＭ写真の分析から和光純薬と島久薬品のＺｎＳは、いずれも粉末状であったが、島久薬品のＺｎＳが高い活性を示した。市販ＺｎＳの活性の違いと光音響スペクトルにおける長波長側の吸収の有無と良い対照をなしている。一方、半井化学薬品のＺｎＳは明確な結晶状（立方晶系）の粒子である。その表面積は１m^2/g以下であったが、調製したＺｎＳの量子収量 0.14 と比較しうる高活性を示した。以前、活性が無いと報告した三津和化学薬品のＺｎＳは、ポーラスな構造をもつ二次粒子を形成しており極めて大きい表面積をもつが、光触媒活性は極めて低いことが再確認された（文献２）。市販ＺｎＳの活性が表面の酸化亜鉛の形成によるものであることを確認するために高活性ＺｎＳを酸素存在下に光照射してその表面に亜鉛酸化物を形成させたところ触媒能の低下を確認した。高純度のＺｎＳの表面が光による電荷分離に極めて有効であることが判明した。

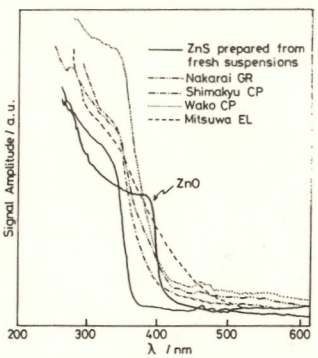


Fig. 1. Photoacoustic spectra of commercial ZnS powders.

Table 1. The Physical Properties and the Photocatalytic Activity of Some Commercial ZnS Powders

ZnS	Purity %	Particle size μm	Surface[a] area/m^2g^{-1}	Crystal form[b]	Reaction conditions[c] ZnS/μmol	Quantum yield[d] φ(1/2H_2) (react. time/h)[e]
Shimakyu (CP grade)	f)	<0.1[g]	14.4	c	104	0.055(5), 0.057(6)
Wako (CP grade)	-	<0.1[g]	7.0	c/h	150	0.017(5), 0.023(10)
Nakarai (GR grade)	99.99	av. 3	<1	c	108	0.093(5), 0.092(21)
Mitsuwa (EL grade)	h)	av. 2	43.2	c	125	0.003(10)

a) Determined by BET method. b) h, hexagonal; c, cubic. c) Methanol(3 ml) and water(1 ml) were used. d) Determined using a 2-hexanone actinometer by assuming that two photons produce one molecule of H_2 and corrected for light absorption by the suspended catalyst. e) Reactions were mostly carried out twice using the same reaction mixture. f) Contaminated with unknown crystalline salts, as determined by the X-ray diffraction pattern. g) Estimated by the scanning electron microscopy. h) Metallic impurity max. 5 ppm.

(1) S. Yanagida et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1984, 21.
(2) S. Yanagida et al., Chem. Lett., 1982, 1069.

S.Yanagida, H.Kawakami, C. Pac, K. Hashimoto, T. Sakata, H. Sakurai

G 204 Co粒子径を制御したCo/TiO_2の光触媒反応によるメタノール分解

豊橋技術科学大学　秋山善一,°立木秀康,上野晃史,小寺嘉秀

1)序

Ptを担持したTiO_2粉末は水とメタノールの混合溶液中でのメタノールの光分解反応に対して高い量子効率を示すが、担持金属をCoにするとその量子効率は数分の1に低下する。その原因はTiO_2からCoへの電荷移動過程あるいはCo表面での反応過程にあると考えられ、その機構に興味が持たれる。本研究では上記反応に対してCo粒径のそろったCo/TiO_2触媒を用い、上記効率低下の理由をCoの粒径に注目しながら検討した。

2)実験

触媒はアルコキシド法[1]によって調製し、図1に示す平均粒径のCo/TiO_2触媒を得た。粒径は透過型電子顕微鏡写真を利用して測定した。この触媒0.3gを脱気した水とメタノールの混合溶液中(体積比1:1)に入れ、30℃で石英ガラスの窓から8W低圧水銀灯により光を照射して反応を行なわせた。

3)結果と考察

発生した気体は99.9%以上がH_2であり、溶液中にはアルデヒドの生成が見られた。H_2の発生速度は、Co濃度が1%付近で最大となり、それよりも高濃度領域ではCo濃度の増加とともに急激に減少した(図2)。一方、Coの濃度と平均粒径とからCoの表面積を求め、単位表面積当たりの反応速度を求めると図3が得られる。もしCo表面での反応が律速であれば、図3よりCo粒径の減少とともにCoの活性が大幅に増加することになる。また、CoとTiO_2との界面に再結合中心が生成し、ここでの再結合がH_2発生速度を低下させると仮定することもできる。この場合には再結合中心の量はCoの表面積に比例すると考えられ、Co表面積の逆数はCo濃度の増加とともに大幅に減少するので、実験結果に適合する。これら2つの仮定に対する妥当性については今後さらに検討を行なう予定である。

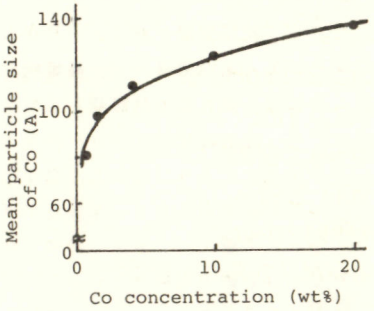


Fig.1 Relation between the mean particle size of Co and Co concentration in Co/TiO_2.

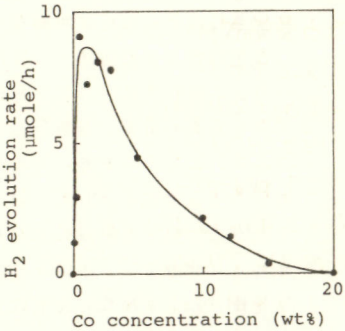


Fig.2 Relation between the H_2 evolution rate and the Co concentration for Co/TiO_2.

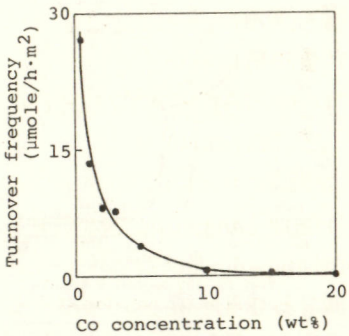


Fig.3 Relation between the turnover frequency and the Co concentration for Co/TiO_2.

1) S. Takasaki, S. Tanabe, K.Takahashi, A. Ueno and Y. Kotera J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80 (1984) 803.

Y. Akiyama, H. Tsuiki, A. Ueno, Y. Kotera

G 205　銀塩水溶液に懸濁させた酸化チタンの光触媒反応
——表面吸着 2-プロパノール、銀イオンによる正孔・電子の捕捉

京都大学工学部　°大谷文章、西本清一、鍵谷 勤

1. 我々は既に、銀塩水溶液に懸濁させた酸化チタン(TiO_2)の光触媒反応[1-3]について報告した。ここでは、この光触媒反応に及ぼす2-プロパノール(2-PrOH)添加の影響、ならびに2-PrOH、銀イオンの濃度依存性を検討した結果を報告する。

2. TiO_2(Merck、アナターゼ型(TiO_2(A))ならびにこれを焼成したルチル型(TiO_2(R)))50 mgを硝酸銀水溶液5.0 cm^3に懸濁させ、Arを吹き込んで空気を置換して密栓し、2-PrOHを注入した。磁気撹拌下、400-W高圧水銀灯を用いて光($\lambda > 300$ nm)を照射した。光照射30 min以内の生成物量から反応初速度を求め、相対量子収率(Φ'; TiO_2(A)、Ag^+ 50 mM(2-PrOH無添加)30 min照射時の金属銀(Ag)析出速度(0.49 μmol min^{-1})を基準(=1)とした。

3. 光照射によりTiO_2上にAgが析出し、気相にO_2が遊離した。物質収支から、$2H_2O + 4Ag^+ \longrightarrow O_2 + 4Ag + 4H^+$ (1)なる量論式が得られた。2-PrOHを添加すると上記生成物に加えてアセトン($(CH_3)_2CO$)が生成した。いずれのTiO_2でも $4\Phi'_{O_2} + 2\Phi'_{(CH_3)_2CO} = \Phi'_{Ag}$ の関係が認められ、(1)とともに $(CH_3)_2CHOH + 2Ag^+ \longrightarrow (CH_3)_2CO + 2Ag + 2H^+$ (2)が成り立つことがわかった。2-PrOH初濃度($[2\text{-PrOH}]_0$)の増加に伴なってΦ'_{O_2}は減少し、$\Phi'_{(CH_3)_2CO}$、Φ'_{Ag}は増加して一定値になった(Fig. 1)。TiO_2(A)、(R)の活性(Φ'_{Ag})は2-PrOH(260 mM)の添加によりそれぞれ1.7, 1.2倍に増大し、TiO_2(A)はTiO_2(R)の約1.3倍となった。これは、光励起により生じた正孔が水よりも2-PrOHを効率的に酸化するためであると考えた。$[2\text{-PrOH}]_0 = 100$ mMの条件下で、$\Phi'_{(CH_3)_2CO}$に及ぼすAg^+初濃度($[Ag^+]_0$)の影響を調べた(Fig. 2)(低濃度域(< 10 mM)におけるΦ'_{O_2}、Φ'_{Ag}は定量限界以下)。$[Ag^+]_0 = 0$の場合、光触媒反応は全く進行しないが、$[Ag^+]_0$の増大とともに$\Phi'_{(CH_3)_2CO}$は増加し、一定値となった(TiO_2(A)、(R); それぞれ0.6, 0.4)。以上の結果から、①TiO_2上の酸化サイトに水が吸着している、②水吸着酸化サイトに2-PrOHがLangmuir型の吸着をする、③TiO_2の還元サイトにAg^+がLangmuir型吸着をする、④これらの吸着種が光励起により生成する正孔-電子を捕捉する枠構を考えた。以上の観点からTiO_2(A)、TiO_2(R)による光触媒反応について考察する。

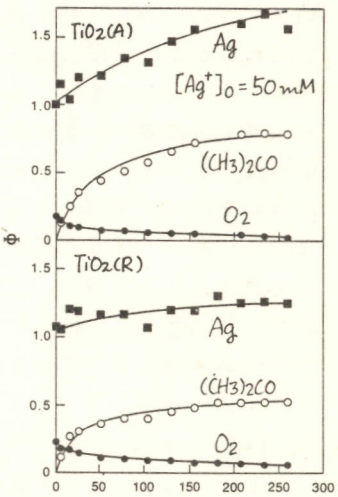


Fig. 1 Dependence of Φ' on $[2\text{-PrOH}]_0$

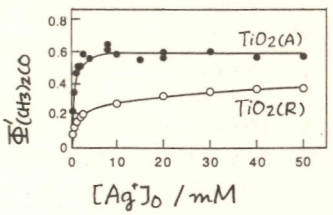


Fig. 2 Dependence of $\Phi'_{(CH_3)_2CO}$ on $[Ag^+]_0$. ($[2\text{-PrOH}]_0 = 100$ mM)

1) J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79, 2685 (1983). 2) 日化第45春季会 2M04 3) 第52触討 2M09

Bunsho Ohtani, Sei-ichi Nishimoto, and Tsutomu Kagiya

G 206

半導体光触媒によるアルコール類の酸化

大阪市立大学工学部　椚　章，野々垣光裕，浪花満，平井竹次

1．第1アルコールからアルデヒドや酸の合成及び第2アルコールからケトンの合成は合成化学上重要である。このような合成は直接電解酸化法では困難であるが、間接電解法では、高収率で目的の生成物が得られる。光半導体触媒上では、アルコール類の酸化は容易に進行するであろうと考え、今回は、Pt/TiO_2などの粉末触媒を用い、光励起によってひきおこされるアルコールの酸化反応を種々の条件下で調べた。

2、光源には500 WXeランプを用い、TiO_2粉末（レアメタリック，アナターゼ）へのPt担持はBardらの光電析法により行なった。光酸化反応の典型例は、50 %t－ブタノール水溶液20 cm^3にPt/TiO_2粉末0.3 g、ベンジルアルコール1 cm^3をパイレックス製フラスコに加え、酸素通気，攪拌下　光照射時間10時間、溶液温度22 ℃であった。生成物の分析は、常法に従い、glc等で実施した。

3、ベンジルアルコールの光励起酸化に対する、TiO_2粉末の処理及びPt担持の効果、さらに種々の溶媒の影響を表に示す。Run no.2とno.5の触媒は、共にベンジルアルコールの転化率とアルデヒドの収率に対し、最も良い結果を与えてた。このような光励起反応に対してはTiO_2粉末へのPt担持が必要であることがわかる。溶媒の種類の影響は、Run no.5，6，7より50 %t－ブタノール水溶液を用いた場合、最も良い結果を与えた。なお興味あることは、no.7の不均一系溶媒を用いた場合、酸の収率は非常に小さく、アルデヒドが選択的に得られたことである。アルコールの光酸化反応は、脱酸素条件下ではほとんど進行しないことも示された。2－オクタノールのような第2アルコールは相応するケトンを与えたが、ケトン自身も光励起酸化を起こした。他の半導体触媒、Pt/MoS，Pt/MoS，Pt/ZnOを用いた場合、2－オクタノール－50 %t－ブタノール系では、2－オクタノンやCO_2の生成は、Pt/TiO_2を用いた場合に比べ、非常に小さかった。

Table. Photocatalytic oxidation of benzyl alcohol on TiO_2 powder in aqueous mixed solvent in presence of oxygen with irradiation of 10 h

Run no	Type of catalyst	Solvent	Conversion (%)	Yields (%) Benzaldehyde*	Benzoic acid*	CO_2**
1	undoped,	50% t-butanol	16	21	17	132
2	undoped, Pt	"	49	61	16	231
3	600°C,3 h,in vacuo,Pt	"	37	27	18	86
4	520°C,2 h, in H_2	"	16	14	4	106
5	520°C,2 h, in H_2, Pt	"	46	51	28	240
6	"	50% CH_3CN	22	11	8	65
7	"	50% CH_2Cl_2	34	44	7	126

* Yield based on the alcohol consumed.

** Yield based on the alcohol consumed minus the benzaldehyde and the benzoic acid formed.

A. Kunugi, M. Nonogaki, M. Naniwa and T. Hirai

G 207

各種半導体光触媒による有機溶剤の分解

東京大学工学部　山形定，馬場涼，藤嶋昭
京都大学工学部　本多健一

目的）高分子化学の発達とともに有機溶剤の生産量は年々増加しているが，工場等で大気中に放散される可燃性で有害な溶剤の除去は重要な問題である。現在，貴金属触媒による燃焼法などが用いられているが，半導体を光照射した時生成する反応性に富んだ電子－正孔対を用いて溶剤を分解した場合どのような反応が進むのかを解明することは実用上および半導体光触媒の理解という面からも有益であると考えられる。

方法）分解させる溶剤としてエチルセロソルブ($CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$)を用いた。TiO_2などの半導体粉末および溶剤をナス型フラスコ(1ℓ)に入れ，溶剤は加温気化させた。フラスコを湯浴上40℃程度に保ち，250Wキセノンランプ全波長照射し，生成物をGC分析した。

結果）光触媒として金属担持していないTiO_2を用いた場合について光照射前後のガスクロマトグラフィーを図1に示す。添加法による同定の結果分解生成物はアセトアルデヒド(a)，アセトン(b)，エタノール(c)であることがわかった。エチルセロソルブの骨格はC-C-O-C-Cであり，エタノール，アセトアルデヒドのようなC-C骨格をもつものの生成はエーテル結合の解離と考えられる。これに対しアセトンの骨格はC-C-Cであり触媒上でC-Cの解離，生成が起こっていることがわかる。図2に各成分ピーク面積の経時変化を示す。光照射開始時にセロソルブピークが一度大きくなるのは光照射によって触媒表面の温度上昇が起きているためと考えられる。セロソルブのピーク減少に対し各成分ピークが増加しておりセロソルブの分解が起きていることがわかる。分解生成物のうちエタノールはアセトアルデヒドに酸化されることがわかった。アセトアルデヒドやアセトンがさらに分解されるのかどうかは現在検討中であるが，金属担持していないTiO_2での反応は非常に遅く，その上本実験では種々の有機物分子がTiO_2上に吸着していることを考えると，CH_4やCO_2までの分解は起きたとしてもかなりの時間を要すると考えられる。

ZnO，ZnS，CdSなどの半導体を用いた場合にもTiO_2と同様に光触媒分解がみられた。

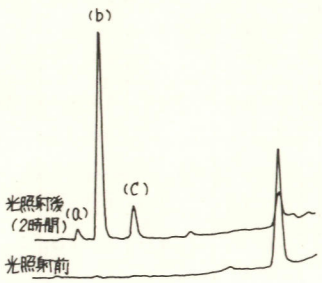


図1　光触媒分解前後のガスクロマトグラフィー
触媒：TiO_2
溶剤：$CH_3CH_2OCH_2CH_2OH$

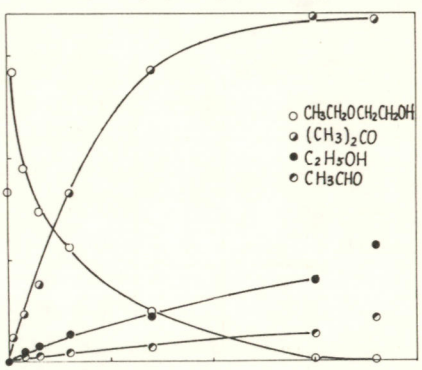


図2　各成分ピーク面積の経時変化

S. Yamagata, R. Baba, A. Fujishima, K. Honda

G 208

炭水化物、炭化水素、有機酸とアンモニアからの光触媒的アミノ酸生成

（阪大産研）○川合知二、山本達己、神戸士郎、河合七雄

グルコースや種々の有機酸とアンモニアから、TiO_2やCdS光触媒をもちいてアミノ酸を生成できる事を報告して来た。本報告では、光触媒の強い酸化還元力を利用してグルコースだけでなくサッカロース、デンプンやセルロースなどの高分子から、またn－オクタンのような炭化水素からもアンモニア存在下アミノ酸が生成する事がわかったので報告する。光触媒の種類、白金担持の有無、気相雰囲気依存性などについて述べる。

（実験）TiO_2はルチル、およびアナターゼ型、CdSはウルツァイト型の微粒子を用いた。 有機物（３００mg）、NH_4Cl（６００mg）、水（３０ml）に３００mgの光触媒を懸濁し、脱気条件下または酸素１気圧下で撹拌しながら５００W Xeランプを２４時間照射した。

（結果と考察）

表１にグルコース、セルロース、n－オクタンについてアミノ酸の生成を示す。光触媒にCdSを用いた時、炭水化物ではグルコース、サッカロース、スターチから、油脂ではステアリン酸、オリーブ油からアミノ酸が生成した。しかしセルロース、n－オクタンからはアミノ酸は生成せず、TiO_2を用いて始めてセルロース、n－オクタンからもアミノ酸が生成した。生成アミノ酸はグリシン、アラニンが主成分であった。反応初期はアラニンの生成量が多く照射時間とともにグリシンが多くなる。 また脱気条件下に較べて空気存在下の方が収量が増加し、酸素１気圧下では更に増加し脱気下の約１０倍の収量となった。これらの反応のメカニズムについて考察する。

表１ 各種有機物とNH_4Clからの光触媒によるアミノ酸 酸素存在下

光触媒	CdS・Pt				TiO_2			
生成アミノ酸 / 出発有機物	Glu	Gly	Ala	総量	Glu	Gly	Ala	総量
グルコース	0	0.26	0.13	0.39	0.34	1.70	1.70	3.74
セルロース	0	0	0	0	0	0.10	1.18	1.28
n－オクタン	0	0	0	0	0	0.22	0	0.22

（μmol・24h）

T. KAWAI, T. YAMAMOTO, S. KAMBE, S. KAWAI

G 209

複合系光触媒によるアミノ酸の不斉合成

大阪大学産業科学研究所　　○神戸士郎、川合知二、河合七雄

1．目的　我々は、TiO_2やCdSなどの単一の半導体をそのまま光触媒として用いるのではなく、目的に最も適した光触媒を設計し合成することを目指している。微粒子光触媒を使うと、ピルビン酸やフマル酸などの有機酸から直接アミノ酸が合成されることは以前報告した。この反応では、D体とL体のアミノ酸が、50％ずつのラセミ体として生成する。そこで、アミノ酸を中心とした有機物の不斉合成を目的として、表面を不斉分子で修飾した微粒子を用いた結果、アミノ酸をはじめとした各種有機物の不斉合成が可能となった。その反応例について報告する。

2．方法　不斉修飾光触媒としては、ポリ(L-バリン)などの不斉をもった有機物で被覆したCdSや(R,R)酒石酸で修飾したRaney Niを CdSに担持したものなどを調製し用いた。アミノ酸生成反応は、水(40ml)－有機酸(10mmol)－NH_4Cl(10mmol)混合溶液と光触媒300 mgをフラスコに入れ脱気後、500W Xe lampで光照射し調べた。気相の反応生成物はガスクロマトグラフによって、アミノ酸生成活性と光学収率については高速液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ及び旋光度計によって同定、定量した。

3．結果　ハイブリッド光触媒の表面設計の最も興味ある例として不斉場の導入を行なった結果、光触媒による不斉合成が可能となった。表にその一例を掲げる。ポリ(L-バリン)被覆CdSを用いると、NH_4Clと有機酸から光学活性なアミノ酸が直接的に合成された。（表左）また、(R,R)酒石酸修飾 RaneyNi担持CdSを用いると、室温付近・常圧といった低温低水素圧条件下でもアセト酢酸メチルのカルボニル基が容易に水素化して、対応する光学活性な化合物を得ることができた。（表右）

表

Photocatalyst	Poly(L-valine)-coated CdS (I)			Bare CdS		Raney Ni Modified CdS (II)	Modified Raney Ni alone
Organic compound	fumaric acid	sodium pyruvate	none	fumaric acid	soduim pyruvate	methyl acetoacetate	methyl acetoacetate
Solvent	aq. NH_4Cl	aq. NH_4Cl	aq. NH_4Cl	aq. NH_4Cl	aq. NH_4Cl	THF	THF
Vapor phase	deaerated	deaerated	deaerated	deaerated	deaerated	H_2 (1 atm.)	H_2 (1 atm.)
Detected product	D-aspartic acid	D-alanine	none	aspartic acid	alanine	(-)-(R)-Methyl 3-hydroxybutyrate	
Production rate /μmol/24h	38	120	0	39	120	3110	430
Quantum efficiency／%	0.7	2.0	0	0.7	2.0	52	(7)
Angle of rotation/degree/24h	-19×10^{-4}	-9.9×10^{-4}	0～$(+2\times10^{-4})$	0	0	-202×10^{-3}	-27.4×10^{-3}
Optical yield／%	60	12	0	0	0	84	80

S. Kambe, T. Kawai & S. Kawai

G 210　光触媒によるアミノ酸からのペプチドの合成

阪大産研　○尾上　順，川合知二，河合七雄

（序）ペプチドの合成は有機化学及び生物化学において重要な研究のうちの一つでありまた化学進化の観点からも非常に興味がもたれる。　有機化学的には，非水溶媒中アミノ酸に保護基をつけることによって合成されることが多く，また，生化学的には，水溶液中ＡＴＰのピロリンサン結合などの自由エネルギーを利用することによって合成している。

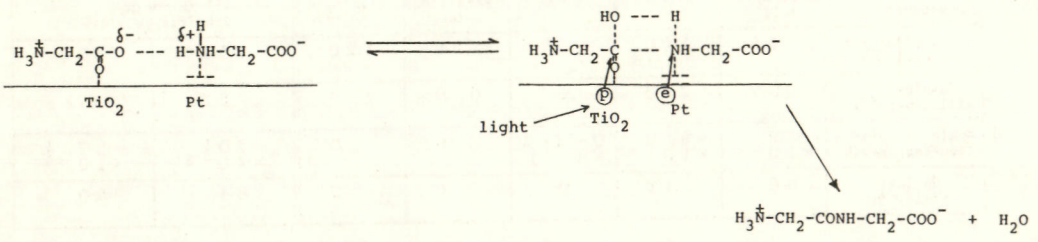
我々は，半導体微粒子光触媒（TiO_2，ＣｄＳ，ＣｄＳｅ，MoS_2，In_2O_3，ＧａＰの白金担持したものとしていないもの）の強い酸化還元力を利用することにより，室温，水溶液中でグリシンから２量体，３量体が生成できること，また，適当な条件を択べばさらに大きなポリグリシンができることも判った。この反応の白金担持効果，ｐＨ効果，照射時間効果などを調べたので報告する。

（実験）１０mmolのグリシンと３００mgの白金担持光触媒を水溶液中（３０ml，３ml）脱気条件下，５００Ｗ　Ｘｅランプで照射した。白金担持光触媒は混錬法により調整したまた，水溶液中の生成物はＨＰＬＣにより分析し，一方気相生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した。

（結果及び考察）表－１に各光触媒におけるジグリシンとトリグリシンの収量を示す。表－１からわかるように，どの光触媒でも白金担持の効果が顕著であり，ＣｄＳｅ，MoS_2，In_2O_3，ＧａＰで４０～８０倍，TiO_2，ＣｄＳで２００～４００倍活性が増加した。　また，ｐＨが中性，塩基性，酸性となるにつれてペプチドの収量が減少していることがわかった。さらに，照射時間が長いほどペプチドの収量と重合度が増加していることがわかった。　以上の結果および現在までのペプチド合成の研究から，中性条件下白金担持光触媒におけるグリシンからジグリシンの生成について，現在次の様な反応機構を考えている。（図参照）

Table 1

	TiO_2	TiO_2/Pt	CdS	CdS/Pt	CdSe	CdSe/Pt	MoS_2	MoS_2/Pt	In_2O_3	In_2O_3/Pt	GaP	GaP/Pt
Duration/days	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1	5	1
$(Gly)_2$	0.03	2.59	0.04	1.73	0.02	0.29	0.02	0.29	0.02	0.58	0.03	0.58
$(Gly)_3$	--	0.52	--	0.42	--	0.27	--	--	--	--	--	--



Jun Onoe, Tomoji KAWAI, Shichio KAWAI

G 211　水と炭化水素の界面に存在させたTiO_2粉末でおこる光触媒反応

(名工大・東大工・京大工)°加藤民彦・藤嶋 昭・前川悦朗・本多健一

1．目的　TiO_2粉末光触媒を用いたベンゼンやトルエンなどの反応は水の共存により促進されることが知られている。演者らは前回，TiO_2粉末表面をメチルトリクロロシランで化学修飾することによりTiO_2粉末を疎水性化して水面に浮遊させることが可能なことを報告した。この疎水性TiO_2粉末を水と炭化水素の二層の間に存在させることにより炭化水素のTiO_2光触媒反応を効率よく進行させることができるのではないかと考えた。

2．方法　TiO_2粉末は市販品のメルク社アナターゼを用いた。常法に従い，メチルトリクロロシランのベンゼン溶液中でTiO_2表面の化学修飾を行った。TiO_2粉末の粒径は化学修飾の前後で変りなく20μm以上であった。水層と炭化水素層の間に存在させた疎水性アナターゼに光を照射した。光源は500W超高圧水銀灯を用いた。

3．結果　メチルトリクロロシランで化学修飾した疎水性TiO_2を水面に浮遊させて光照射するとTiO_2粉末が水中に沈降をおこすことからTiO_2の疎水性表面が分解して親水性になることがわかった。しかし，KI水溶液面に浮遊させた疎水性TiO_2粉末は光照射により水中に沈降をおこさずI^-イオンの酸化をおこした(液黄着色)。TiO_2疎水性表面の分解は抑制されI^-イオンの光触媒反応が優先した。KI水溶液とベンゼンの二層の間の疎水性TiO_2粉末を光照射したときもTiO_2粉末の水中への沈降はおこらずI^-イオンの光触媒酸化が観測された。酸化生成物I_3^-イオンの量がベンゼン層の存在しない場合とほぼ等量であったのでベンゼンの光触媒反応は抑制されているものと思われた。次に，水とベンゼンの二層の間に存在させた疎水性TiO_2粉末を光照射したところTiO_2粉末の水中への沈降はおこらなかった。このことはTiO_2疎水性表面の分解が抑制されてベンゼンの光触媒反応がおこったものとみられた。水層のない場合と比較して光触媒反応生成物を検討中である。

表　疎水性TiO_2粉末による光触媒反応

実験	1	2	3	4	5
	光↓	光↓	光↓	光↓	光↓
	アナターゼ / 水	アナターゼ / KIaq.	ベンゼン / アナターゼ / KIaq.	ベンゼン / アナターゼ / 水	ベンゼン / アナターゼ
炭化水素層			変化なし	ベンゼン反応	ベンゼン反応
疎水性アナターゼ	親水性化	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
水層	アナターゼ沈降	I_3^- 生成	I_3^- 生成	•OH 生成	

T.Kato, A.Fujishima, E.Maekawa, K.Honda.

G 212

電解酸化重合膜の光蓄電機能

理化学研究所　°金子正夫，中村英樹

1目的　ポリピロールやポリチエニレン等の電解酸化重合膜が光ドーピングおよび脱ドーピングを起し、光電流を与えることを見出し、報告してきた。[1,2] ここでは、ポリ（アニリン）（PA）膜の同様な光応答機能について述べる。

2方法　電極は、主に白金板を用いた。アニリン0.1M、$LiClO_4$ 0.2Mの水溶液を用い、1.0V（vs. Ag-AgCl）で30分間、電解酸化重合を行ない、PA被覆膜を得た。PA被覆電極を0.01~0.5M $LiClO_4$水溶液に浸漬し、三極法を用い、光のON-OFFによる電流値変化を調べた。光照射は500Wキセノンランプ（フィルター；東芝UV-42とIRQ-80）を用いた。

3結果　被覆PA膜に$LiClO_4$水溶液中で−0.7Vをかけるとカソード電流がゆっくりと減少し、5min程度で一定値に達する（Fig.1(a)）。これはアニオンの脱ドーピングによると考えられる。[3] この膜に−0.7Vで光照射するとカソード電流がゆっくり立ち上り、光遮断するとカソード電流はゆっくり減少して元に戻る。このような光のON-OFFによる電流値の変化は繰り返し可逆的に得られる。

光電流の電極電位依存性をFig 2 に示した。各測定前に、被覆電極を−0.7Vに5min保ち、脱ドープ操作を行なっている。主にカソード光電流が得られ、PA膜はp型の性質を示すことがわかる。電極電位−0.5V以下では、$LiClO_4$濃度0.2Mと0.1Mでは差がほとんどないが、0.01M $LiClO_4$では光電流が小さく、ポリピロール膜で示されたような[2]光ドーピングが関係していると示唆される。

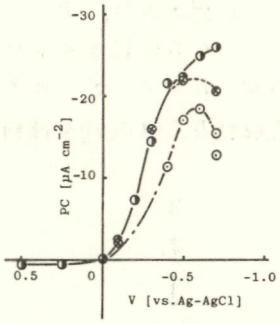


Fig.2 Dependence of photocurrent induced at poly(aniline) film coated on Pt dipped in $LiClO_4$ aq. electrolyte
●:0.2M $LiClO_4$
◑:0.1M $LiClO_4$
⊙:0.01M $LiClO_4$
Undoped at -0.7 V for 5 min before each measurement.

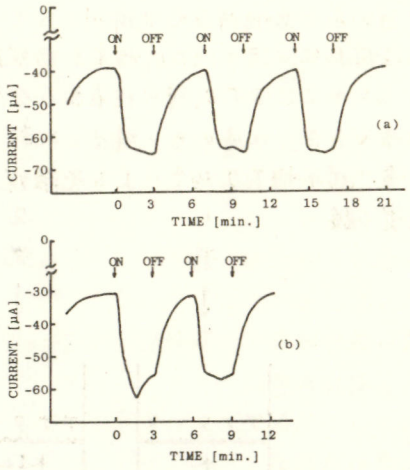


Fig.1 Current change induced by ON and OFF of the irradiation at poly(aniline) film coated on Pt electrode
(a) Appl. pot. at -0.7V(vs. Ag-AgCl)
0.1M $LiClO_4$ aq. electrolyte
(b) Appl. pot. at -0.3V(vs. Ag-AgCl)
0.2M $LiClO_4$ aq. electrolyte; doped at 0.5V

1)金子正夫、奥嶋一之、山田 要：日化春季年会，p.313(1984)
2)金子正夫、山田 要；Polym. Prepn. Jpn., 33 (1984)
3) Kobayashi,Yoneyama,Tamura,J.Electroanal.Chem.161,419('84).

M. Kaneko, H. Nakamura

G 213

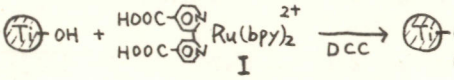
$Ru(bpy)_3^{2+}$修飾 TiO_2粉末サスペンションの発光寿命

東京工業大学 工学部　竹村博文　佐治哲夫　藤平正道
青柳 茂
分子科学研究所　橋本和仁　坂田忠良

〈目的〉 色素増感機構における電子移動過程を検討するためにTiO_2半導体粉末およびSiO_2粉末の表面に$Ru(bpy)_3^{2+}$誘導体（bpy = 2,2'-ビピリジン）を化学的あるいは物理的に固定しそのサスペンションにおける発光寿命を測定した。

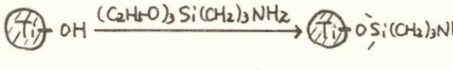
〈方法〉 半導体粉末としてフルウチ化学の二酸化チタン（TiO_2、アナターゼ、300メッシュ）を用いた。TiO_2粉末上への$Ru(bpy)_3^{2+}$誘導体の修飾法は次の通りである。

1) エステル結合



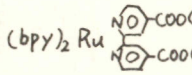
I-TiO_2

2) アミド結合



II-TiO_2

3) 物理吸着



IIIのクロロホルム溶液にTiO_2粉末を浸し、溶媒を蒸発させる。 III-TiO_2

発光減衰の測定はN_2レーザー励起色素レーザー（パルス幅6ns）を用い、単一光子計数法で行なった。また修飾TiO_2は超音波洗浄機を用いて各溶媒に懸濁させた。

〈結果〉 Fig. 1はジクロロメタン（CH_2Cl_2）溶媒でのI溶液、I-TiO_2およびII-TiO_2懸濁液の発光減衰を示す。I溶液では寿命が約1.5μsの単一の直線であるが、懸濁液では発光減衰の速い成分と遅い成分との重ね合わせになっている。減衰の速い成分の寿命はI-TiO_2では約50ns、II-TiO_2では約220nsであった。絶縁体であるSiO_2にIを化学修飾したI-SiO_2ではこのような減衰の速い成分はなかった。したがってI-TiO_2の減衰の速い成分はIの励起状態からTiO_2の伝導帯への電子移動による消光で生じたと考えられる。II-TiO_2についても同様である。しかし、I-TiO_2の水懸濁系の発光減衰はIの水溶液と同様で水中での電子移動の寄与は観測されなかった。また他の溶媒に懸濁させた系の発光減衰をみると減衰の速い成分の寿命は溶媒によってかなり影響を受けることがわかった。次に水懸濁系についてpH効果を調べた。その結果をFig. 2に示す。I-TiO_2ではpHが3以下で寿命が約130nsの減衰の速い成分が現われたがIの水溶液も同様で、これは錯体のカルボキシル基が非解離型か解離型かで発光寿命が著しく異なるためと考えられる。Fig. 3はIII-TiO_2の水懸濁系の発光減衰を示す。この場合には約120nsの寿命を持つ減衰の速い成分があり、pHが1から9の間で変化はなかった。

Fig. 1

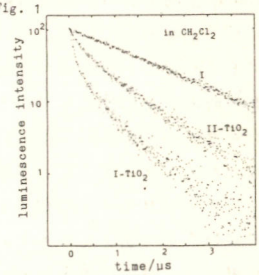


Fig. 2

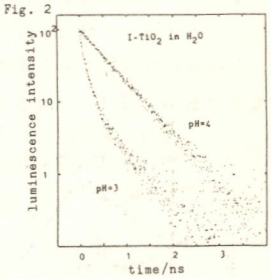
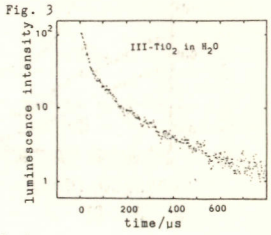


Fig. 3



H. Takemura, T. Saji, M. Fujihira, S. Aoyagui, K. Hashimoto, T. Sakata

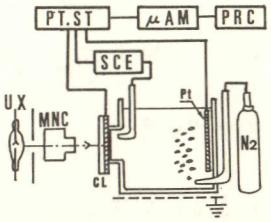
G 223　クロロフィル電極の陽極光応答に対する測定〔II〕

河村　一，福田　正，高倍昭洋
（名城大学理工）

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，その効率を右左する因子について，解明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明らかにする上で有益であるものと思われる。そこで我々は，植物の光合成プロセスを利用した，光電池について試作検討を行っている[1]。

今回は，ホウレンそうから精製した，クロロフィルa（Chl a）とクロロフィルb（Chl b）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る種々の効果について比較検討を行ったので，その一部分について報告する。

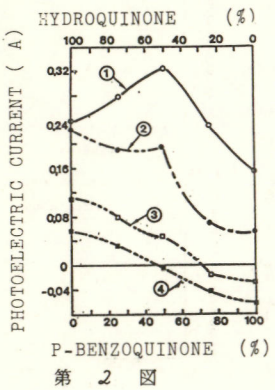
2. 方法　測定用光電池セル，その他の機構は，第1図のように作った。また光電池セル内の溶液には，ヒドロキノン並びベンゾキノンをそれぞれ混合した水溶液を用いた。ヒドロキノンとベンゾキノンの混合比，およびpHを変化させたときの陽極光電流を測定した。測定法方については，前回の本大会の報告と同様にして測定を行った。



第 1 図

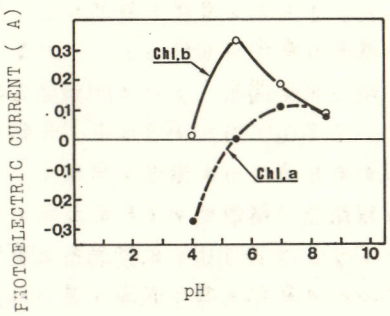
3. 結果　溶液のpHが5,5および7,0の一定条件のもとで，ヒドロキノンとベンゾキノンの混合比を変化させたときのChl aとChl bの光電流を示したものが第2図である。図2の結果は，Chl aとChl bにおいて顕著な差が存在することを示している。Chl b電極の陽極光電流はヒドロキノンの混合比が増加するに伴なって増大し，ベンゾキノンとヒドロキノンの混合比が1：1で最大を示した。ところがChl a電極の場合，ヒドロキノンの混合比が増加するに伴なって，光電流は単調に増加した。また，前回[1]と同じく，すべての測定条件のもとでChl bの光電流の方がChl aより大きい値を示した。なお，Chl a電極の場合，ベンゾキノンのモル比が大きいところでわ負（マイナス）の陽極光電流が観測された。クロロフィル電極の陽極光電流に対するpHおよび，ベンゾキノン／ヒドロキノンの効果をもう少し明らかにするためにベンゾキノンとヒドロキノンの混合比を一定にしてpHを変化させて測定してみた。その一例が第3図である。この図からも明らかなように，Chl bはChl aよりも光電流は，高い位置をしめした。また，Chl bの場合pHは約5,5で最大となった。Chl aではpH 4,0で負（マイナス）の光電流が流れており，pHを大きくするのに従がって，正（プラス）の光電流へと変化するといった結果が得られた。今後は，これらの分子的機構についても検討を進める予定である。

参考文献 1). 河村一，高倍昭洋，福田正，：電気化学会同秋季大会，D220，11（1983）



第 2 図

1 : Chl b=pH5.5
2 : Chl b=pH7.0
3 : Chl a=pH7.0
4 : Chl a=pH5.5



第 3 図

Hajime KAWAMURA　Tadashi FUKUDA　Teruhiro TAKABE

G 224

アントラキノン界面活性剤ミセルの光電気化学

東京工業大学 工学部

°米山博之，村木広次，佐治哲夫，藤平正道，青柳茂

〈目的〉アントラキノン（AQ）をOH^-の存在下で光照射すると次式の様に反応することが知られている。[1] $AQ + OH^- + h\nu \longrightarrow AQ^{\cdot-} + OH\cdot$ (1)　TiO_2懸濁系の光照射では、OH·によるH_2O_2の生成が知られている。[2] 本研究では、窒素下および空気下での、カチオン性AQ界面活性剤および界面活性のない類似誘導体の光電気化学的測定により、OH·からのH_2O_2の生成の有無およびその反応へのカチオン性ミセルの効果を検討した。

〈方法〉AQ誘導体は以下の様に合成した。

$AQCH_2Br + (CH_3)_2NC_{12}H_{25} \longrightarrow [AQCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_2C_{12}H_{25}]Br^-$　AQD

$AQCH_2Br + (CH_3)_3N \longrightarrow [AQCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3]Br^-$　AQM

高圧水銀ランプ（UVD-35フィルター）からの光を金光透過性電極を通してAQ水溶液に照射し光電流を測定した。

〈結果〉Fig.1は空気下での1 mM AQD + 0.1 M NaOH水溶液のサイクリックボルタモグラムである。−0.5V, −0.65V付近の$AQD^{\cdot-}$およびAQD^{2-}生成の酸化還元ピークの他に−0.35Vおよび0V付近にピークを持つ$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$および$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$の波が見られる。暗所で電流の流れない−0.2Vより正の電位で光照射するとAQD, AQMいずれの系においても常にアノード光電流が観測された。Fig.2にはAQDおよびAQM系のN_2下および空気下での光照射開始10秒後の光電流の電位依存性を示す。−0.1Vより負の電位で観測される光電流は(1)式の$AQ^{\cdot-}$の再酸化によるものであるが、0Vより増加する光電流は、$AQ^{\cdot-}$にさらに(1)式で生じたOH·からのH_2O_2への酸化電流（Fig.1参照）が加わったものである。$2OH\cdot \longrightarrow H_2O_2$ (2)　特に酸素共存下では、この増加は著しい。これは(2)式の他に$2AQ^{\cdot-} + O_2 + 2H^+ \rightarrow 2AQ + H_2O_2$ (3)によってもH_2O_2が生成したためである。N_2下，空気下ともにAQDでAQMよりもH_2O_2による光電流が大きかったのは、AQDは溶液中でカチオン性ミセルを形成しているため、OH^-がミセル表面に、O_2がミセル内に濃縮され(2),(3)式によるH_2O_2生成に有利であったためであろう。

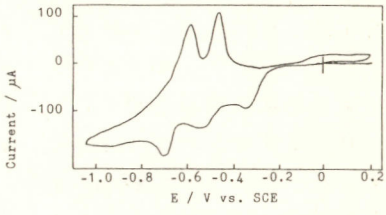


Fig.1. Cyclic voltammogram of 1 mM AQD in 0.1 M NaOH aqueous soln. under air at 25°C. Sweep rate: 40 mV s^{-1}

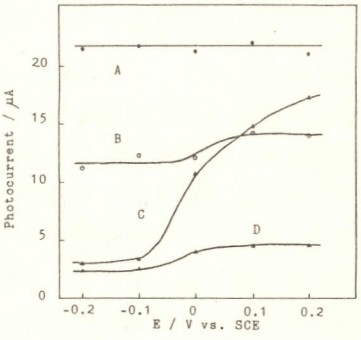


Fig.2. Potential dependence of the photocurrent of (A) 1 mM AQM under N_2, (B) 1 mM AQM under air, (C) 1 mM AQD under air and (D) 1 mM AQD under N_2 in 0.1 M NaOH aqueous soln. at 10.0 s after the beginning of illumination.

1) V. A. Kuzmin and A. K. Chibisov, Chem. Comm., (1971) 1559.
2) H. Muraki, T. Saji, M. Fujihira and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., 169 (1984) 319.

H. Yoneyama, H. Muraki, T. Saji, M. Fujihira, S. Aoyagui

G 225

ポリビニルピリジン・$[Fe(CN)_5]_n$錯体被覆炭素電極の光電気化学的応答

東農工大・工　○山本久生，大坂武男，小山昇
理研　金子正夫　山田瑛

目的　グラファイト(BPG)のような不活性電極に,光化学的に活性な高分子錯体を被覆することにより，光応答性電極が作成できることを報告してきた[1)~3)]。今回はグラファイト電極上に被覆したプロトン付加していないポリ(4-ビニルピリジン)(PVP)膜へ，配位結合により取り込まれた$Fe(CN)_5^{2-}$錯体($PVP\cdot[Fe(CN)_5^{2-}]_n$)の光電気化学応答について報告する。$PVP\cdot[Fe(CN)_5^{2-}]_n$被覆電極は可視光照射下で長時間光電流発生し，またその光電気化学反応機構は溶存錯体の光化学反応機構と異なり，錯体の解離分解反応が起こらないことを見い出した[4)]。

方法　修飾電極の作製方法，及び光電気化学測定法は以前に報告した通りである[5)]。

結果　$PVP\cdot[Fe(CN)_5^{3-/2-}]_n$被覆BPG電極で得られるサイクリックボルタモグラムの波形は暗状態，照射状態でほぼ同形であった。電極上に可視光照射を施すと，電極電位が+0.30 V vs. SSCEより正側のときにアノード光電流が得られ，照射のON/OFFをスイッチすると繰り返し光電流応答が得られた。電極電位を正側へシフトするほど光電流値は増えた。アノード光電流は，$PVP[Fe(CN)_5^{2-}]_n$被覆電極を浸した溶液のpHにも影響を受け，最大の光電流値はpH = 3.0のとき観測された。これはpHによる$Fe(CN)_5^{2-}$錯体高分子のモホロジー変化が光電流のpH依存性をもたらすものと考えられる。アノード光電流のアクションスペクトルと溶存$PVP\cdot[Fe(CN)_5^{2-}]_m$(PVPの$\bar{M}_n$ = 1980)の吸収スペクトルがほぼ一致したことは，PVP膜に取り込まれている$Fe(CN)_5^{2-}$錯体の光励起化学種が光電気化学的挙動に寄与していることを示している。PVPのピリジン基濃度が一定のとき，光電流は膜内の錯体濃度に比例しまた光強度に対しても直線的な依存性を示した。$PVP[Fe(CN)_5^{2-}]_n$被覆電極のアノード光電流発生の電気化学反応機構は，均一系の光化学反応機構とは異なり，(1)~(4)式で表わされる3機構の光化学過程であると推定した。Fig.1は光照射下でのアノード光電流の減衰を示しているが，35時間照射中に光電流として流れた全電気量が錯体初期濃度の50倍，またPVPのピリジンユニット初期濃度の5倍に相当する値に達したので，(4)式が主反応であると考えられる。均一系の光化学でよく知られている光水和化と解離反応は，ポリマードメインで抑えられることが明らかになった。

$$PVP[Fe(CN)_5^{3-}]_n - e \rightleftharpoons PVP[Fe(CN)_5^{2-}]_n \quad (1)$$

$$PVP[Fe(CN)_5^{2-}]_n \xrightarrow{h\nu} PVP[Fe(CN)_5^{2-}]_n^* \quad (2)$$

$$PVP[Fe(CN)_5^{2-}]_n^* \longrightarrow PVP^+[Fe(CN)_5^{3-}]_n \quad (3)$$

$$PVP[Fe(CN)_5^{2-}]_n^* + (BPG) \longrightarrow PVP[Fe(CN)_5^{3-}]_n + (BPG)^+ \quad (4)$$

1) N.Oyama et al., J. Electroanal. Chem., 139, 215 (1982)
2) M.Kaneko et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, 769 (1982)
3) M.Kaneko et al., Electrochimica Acta, 29, 115 (1984)
4) N.Oyama et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., in press (1984)
5) 山本久生 他，電気化学協会秋季大会予稿集 B116 (1982)

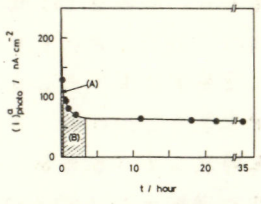


Figure 1. Anodic photocurrent vs. irradiation time. Initial value of Γ_{PVP} = 1.8 x 10^{-8} mole cm^{-2} and initial value of $\Gamma_{Fe(CN)_5}$ = 1.9 x 10^{-9} mole cm^{-2}. Other experimental conditions are the same as in Fig. 2. Area (A) corresponds to the initial concentration of $\Gamma_{Fe(CN)_5}$, area (B) corresponds to the initial concentration of Γ_{PVP}.

H. YAMAMOTO, T. OHSAKA, N. OYAMA, M. KANEKO and A. YAMADA

G 226　ローダミンB界面活性剤単分子膜の光電気化学的挙動

東京工業大学工学部

°青木克徳，井上祥史，佐治哲夫，藤平正道，青柳茂

〈目的〉 金属電極での色素増感に関しては，半導体電極でのそれと比較して基礎的な情報が不足している。我々はローダミンB界面活性剤を合成し，その単分子膜で被覆された金透明電極の光電気化学的挙動について検討した。

〈方法〉 次の方法により2本の炭化水素鎖をもつローダミンB界面活性剤を合成した。

$$NH(C_{18}H_{37})_2 + HOOCRhB \xrightarrow[DCC]{70^\circ C,\ 24h} (C_{18}H_{37})_2NCORhB \quad (1)$$

DCC = dicyclohexylcarbodiimide,　HOOCRhB = rhodamine B

光電流の測定はモノクロメーターで分光した光を**1**の単分子膜で被覆された金透明電極に照射して行った。実験条件を以下に示す。溶液組成　支持電解質：0.1 MKCl　増色増感剤：5 mMヒドロキノン＋0.5 mMキノン，pH＝3，電極電位：ポテンシオスタットで0.3 V vs. Ag／AgClに規制，光源：Xeランプ。

〈結果〉 **1**の表面圧－面積曲線をFig.1に示した。凝縮単分子膜形成の際の表面圧の急激な立ち上がりは観測されなかった。矢印(↓)の付近を凝縮単分子膜形成点とみなすと**1**分子1つの占める面積はおよそ70 Å²であった。

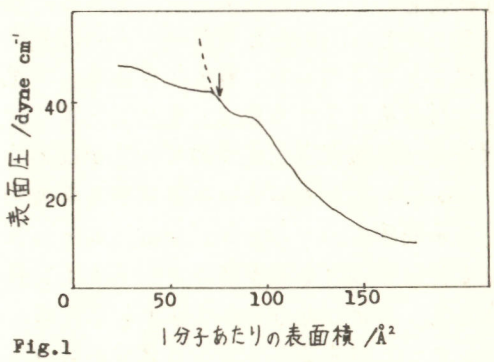


Fig.1

Fig.2には，表面圧約20 dyne cm^{-1}での**1**の単分子膜で被覆した金透明電極の吸収スペクトルおよび光電流の作用スペクトルを示した。この領域の作用スペクトルは色素の吸収スペクトルとほぼ一致した。溶液中にはローダミンBは存在しないことから，金電極表面に吸着した単分子色素のみでも色素増感光電流が流れることが明らかとなった。したがって本実験結果は，ローダミンB色素溶液／金電極界面で観測される色素増感光電流に吸着色素からの寄与が無視できないという先の報告[1]の結論を支持している。

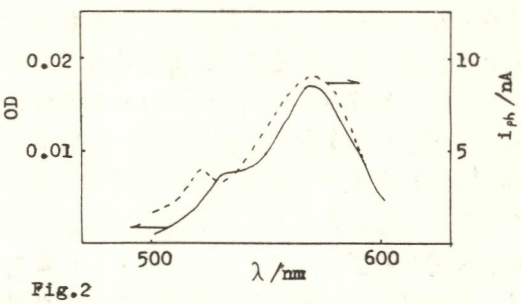


Fig.2

1) 井上，佐治，藤平，青柳：84年電気化学合同春季大会要旨集，P116（1984）

K. Aoki, S. Inoue, T. Saji, M. Fujihira, S. Aoyagui

G 227

電解重合による高分子薄膜の光電気化学特性の制御

筑波大学物質工学系 相澤益男, °篠原寛明, 山田輝之, 白川英樹

1 ポリピロール膜は電気化学的にトポケミカルな反応を行い得る高分子膜の1つであり、水溶液および非水溶液のいずれにおいてもピロールの電解酸化により電極上に容易に薄膜状に重合することができる。演者らはこれまで水系および非水系で電解合成したポリピロール薄膜について、その電気化学ドーピングの特性と機構を分光電気化学的手法により検討してきた。本報ではさらに水系での電解重合条件、特に電解質アニオンの種類を変えることによってポリピロール膜中の内部空間の大きさを制御し、電気化学ドーピング特性および電気化学ドーピングに伴なうエレクトロクロミズムの特性を制御できることを見い出した。

2 0.1M ピロール水溶液中で Pt 板あるいは In_2O_3 OTE を基板電極として定電位電解酸化によりポリピロール薄膜を合成した。この際アニオン径の異なる NaCl あるいは P-トルエンスルホン酸ナトリウム ($CH_3C_6H_4SO_3Na$) などを電解質として用いた。膜厚は電気量により制御した。膜は水洗後種々の電解質を0.1M含む水溶液中に浸漬し、通常の方法により電位制御を行い、電気化学ドーピングを行わせた。分光電気化学測定はポリピロール薄膜を形成した In_2O_3 OTE を Pt 対極、Ag/AgCl 基準電極とともに電解質水溶液を入れた石英セル中にセットして行った。電気化学合成、測定はすべて溶液を十分に N_2 脱気して行った。

3 NaCl 共存下で Pt 板上に重合したポリピロール薄膜の CV を行った。NaCl, $NaClO_4$ 水溶液中では酸化還元電流にピークが認められ、エレクトロクロミズムも明瞭に示されたが、Na_2SO_4, $CH_3C_6H_4SO_3Na$ 水溶液中では酸化還元電流は顕著に減少し、エレクトロクロミズムも不明瞭となった。$CH_3C_6H_4SO_3Na$ 共存下で同様の膜厚に重合したポリピロール薄膜の CV もドーピングされるアニオンのイオン径に大きく依存した。しかし NaCl 共存下で重合した膜に比べ、同一アニオンに対するドーピング電流が増加することが示された。この結果は重合時に用いるアニオン種により膜内部に形成される空間の大きさが変化し、さらに電気化学ドーピング速度に影響を及ぼすものと推察される。また NaCl および $CH_3C_6H_4SO_3Na$ を電解質として In_2O_3 OTE 上に重合したポリピロール膜について 0.1M Na_2SO_4 水溶液中でポテンシャルステップを行った。それぞれの膜の電位ステップ酸化に伴なう 800 nm の吸収の増大を図1に示す。以上のように電気化学ドーピング特性およびエレクトロクロミズム特性が重合条件によって制御できることが示された。

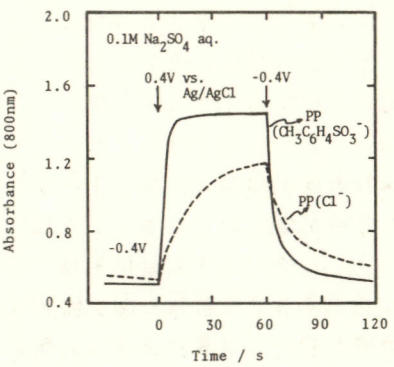


Fig.1 Change in absorption at 800nm of polypyrrole films by potential step.

M.Aizawa, H.Shinohara, T.Yamada, H.Shirakawa

G 228

分光増感光電流に及ぼす基板半導体のドナー密度の影響

東大工* 京大工** ○伊藤公紀*、中尾正史*、本多健一**

1．半導体に吸着した色素の光吸収に基く電気化学的分光増感は光エネルギー変換の立場などから広く注目されてきたが速度論的知見は不足しており、パルスレーザーなどによる素過程の詳しい解析は緒についたばかりである。演者らは基板半導体の電子物性の光電流量子効率（q）への影響を検討してqがドナー密度N_Dに大きく依存することを見出した[1]。本報告ではこの現象を定量的に扱うことを試みた。

2．50Ω/□ SnO_2コートガラス板上に F，SbなどをドープしたSnO_2をスプレイパイロリシスで更にコートした。N_DはMott-Schottkyプロットで求めた。光電流は窓方式で測定した。色素はローダミンB（RhB）、ローズベンガル（RB）、還元剤はハイドロキノン（HQ）を用いた。半導体上に吸着させた色素の蛍光スペクトルをあわせて測定した。

3．図1にRhB、RBのSnO_2上でのq及び蛍光強度I_f（ガラス上を基準）のN_D依存性を示す。qの変化は大きく、$N_D \sim 4\times10^{20}\,cm^{-3}$で最大となる。$I_f$はRhBで0.3～0.6，RBで～0.01であり、それぞれ0.4～0.7及び～1の割合で励起一重項が消光されたことを示す。これらの値はqの最大値と良く対応しており、電子移動消光によって半導体に注入された電子を効率良く表面から分離するには大きな表面電場が必要であるといえる。図2に見るようにHQの強色増感作用はN_Dが大きいと著るしい。これらの結果は色素から半導体への電子注入に引き続き起る種々の過程の競争を考えて説明できる。シミュレーションの結果を図2に示したが、実験値との一致は良い。IIは30ns程度で起るトラップ電子と色素酸化体との再結合、IVは空間電荷層を通してのトンネリングである。N_D大の時Iが速くなりHQによる還元は比較的遅いIVと競争する。N_D小の時IIが支配的となりqは小さくなる。各過程の速度は回路のCR（過程III）を基に求めることができる。

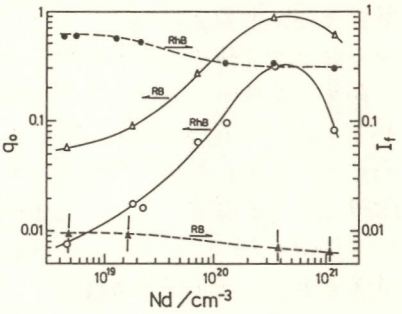


図1 SnO_2上色素の光電流量子収率と蛍光強度のドナー密度依存性

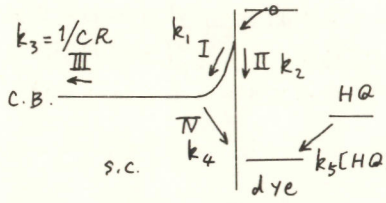


図3 界面における速度過程

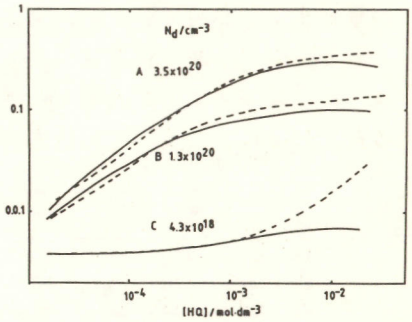


図2．光電流量子効率のハイドロキノン濃度依存性　実線：実験値．破線：計算値
k_2, k_3, k_5は一定，k_1, k_4を変化させた。[HQ] ≥ 10^{-2} M では蛍光の還元的消光が起る。

1) 中尾，伊藤，本多　電気化学協会'84春の大会

Kiminori Itoh, Masashi Nakao, Kenichi Honda

G 229

半導体の色素増感過程のダイナミクス (II)

分子科学研　°橋本 和仁，坂田 忠良

〈序〉 半導体電極の色素増感過程を調べる目的で，以前我々は励起光源としてパルスレーザーを用い，色素増感光電流の過渡応答曲線を測定，解析し，速い立ち上がりは励起色素から半導体への電子注入 及びそれに続く半導体内での電子移動に基ずく過程，減衰部は半導体外部でのRC放電に基く過程により支配されている事を報告した。今回は 特に光電流過渡応答の立ち上がり部を詳細に調べ，かつこの過程と競争過程となる色素からの発光寿命を測定することにより，色素から半導体への電子移動速度と，それが色素の励起一重項から起きるか，三重項から起きるかを調べた。

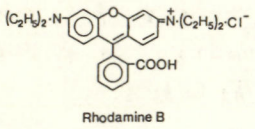
〈実験〉 光電流過渡応答の測定法は基本的には以前の報告時と同様である。但し 励起光源としてピコ秒YAGレーザーの他にナノ秒のN_2レーザー励起色素レーザーをも用いた。発光寿命の測定は Arイオンレーザーシンクロナスポンプ色素レーザーを励起光源とし，ピコ秒時間分解単一光子計数法により行なった。

〈結果と考察〉 〈ZnO|ローズベンガル，Na_2SO_4|Pt〉光電池の光電流過渡応答で得られる約6ナノ秒程度での速い立ち上がりは，以前は励起色素から半導体への電子移動過程に対応している可能性を示唆した。しかし，ZnO電極の表面単位を可視光（532nm）で励起した時得られる光電流の速い立ち上がりも約6ナノ秒と同様の速度になり，バンドギャップ励起の場合（約3ナノ秒）と異なる事から，色素増感の場合も，色素 → 半導体の電子移動速度と考えるよりは半導体内での電子の移動の問題と考えられる。

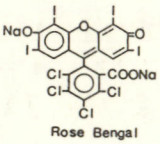
一方，ローズベンガル，ローダミンBをいくつかの半導体基板（下TiO_2単結晶，ZnO焼結体，SnO_2板）上に単分子層以下吸着させ空気中での発光寿命を石英板上での寿命と比較した結果を表1に示す。ローズベンガルは内部重原子効果により三項間交差の速度がローダミンBと比べて，著しく大きい。励起一重項からの電子移動は項間交差との競争過程となる為，ローズベンガルの場合，電子移動速度が小さい時励起一重項状態から半導体への電子移動が起きなくなる。この結果を図1に示す。

FLUORESCENCE LIFETIME

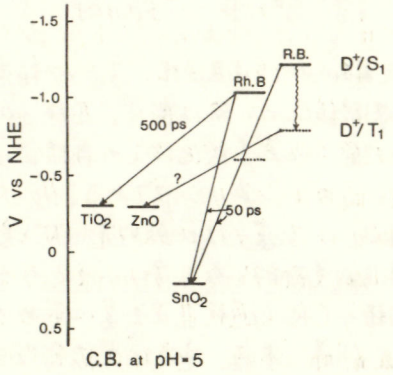
	Rose Bengal	Rhodamine B
in H_2O	100 ps	1500 ps
on glass	140 ps	3000 ps
on ZnO	140 ps	---
on TiO_2	130 ps	500 ps
on SnO_2	80 ps	50 ps



Rhodamine B



Rose Bengal



K. Hashimoto and T. Sakata

G 230

種々の固体上におけるけい光挙動並びに色素と固体との相互作用。

東京大学工学部・中尾正史，伊藤公紀；京都大学工学部・本多健一

目的　固体上に吸着した色素のけい光をモニターすることによって，固体－色素間並びに色素－色素間の励起電子エネルギー移動に関する知見が得られる。これに基づいて分光増感のメカニズムを明らかにすることを，本研究の目的とする。

方法　種々の半導体並びに金属の薄膜（500～3000Å）を，化学及び真空蒸着法ないしはスプレーパイロリリス法を用いて，ガラス及びITO基板上に作成したものを固体基板とした。これらの基板を洗浄剤並びに適度に酸処理した後，その表面に水溶液から色素を吸着させた。吸着した色素の吸収並びにけい光スペクトルを専用の計器で測定した。

結果　図1に種々の色素濃度の水溶液からガラス，ZnO，SnO_2 上に吸着させたローズベンガルのけい光の強度を，吸光度の関数として示した。ガラス，ZnO上の場合，表面濃度が増加するに従い，けい光強度は直線的に増加している。ガラス上では基板による色素のけい光の消光が起こらないと仮定すると，それに対してZnO，SnO_2 上ではけい光強度が～1/10，～1/100になっており，これらは基板への電子移動を反映していると考えられる。分光増感光電流を測定した結果，ZnO，SnO_2 に対して量子収率として，～0.6，～1となり，これらはけい光の消光確率とよく対応している。そこで種々の半導体上における分光増感の確率がけい光の消光から推定されると考え，比較的よく再現性よく固体表面に吸着するローダミンBを用いて，その固体上でのけい光を測定した。表1の$I_{f,r}$はガラス上のけい光強度を100とした値である。けい光強度は同一物質でも試料の違いによってかなりばらつきがあった。これは試料のドナー密度等の影響を反映した結果であることがわかっている。[*] 表1には半導体の伝導帯の端，E_c（対真空準位）を記したが，ローダミンBの励起一重項のドナー準位は－0.37eV程度と推定されており，E_cの値と$I_{f,r}$の間には相関がみられる。さらに進んだ議論をするために，増感光電流の測定と，同一試料でけい光を論じれるような固体試料の取り扱いを検討中である。

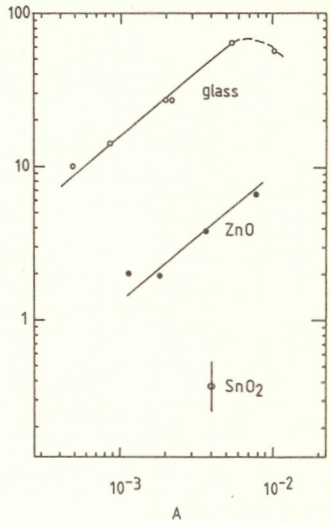


図1. ガラス，ZnO，SnO_2 上に吸着したローズベンガルのけい光強度（I_f，相対値）の吸光度（A）による変化。

表1. 種々の固体表面上に吸着したローダミンBのけい光強度（$I_{f,r}$）並びに半導体の伝導帯端（E_c）。

	$I_{f,r}$	E_c/eV
glass	100	-
CdS	40 - 80	-3.1
ZnO	40 - 70	-3.8
SnO_2	30 - 60	-4.3
Fe_2O_3	～0	-4.3
Al, Pt	～0	-

[*] 前報告ないしは中尾ら，電気化学 52(6),378(1984)を参照。

Masashi NAKAO, Kiminori ITOH, and Kenichi HONDA

招待講演

IS1～IS4

I 会場

IS 1

ELECTROCATALYSIS AND MODIFIED ELECTRODES: Activation of Carbon Surfaces

Ing-Feng Hu and Theodore Kuwana
Department of Chemistry, The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210 USA

Since the inception of Chemically Modified Electrodes (CME's) in the mid-70's, the field has grown rapidly with the advent of many new avenues for modifying several different conducting and semiconducting substrate surfaces. Several excellent reviews on CME's (1-8) are now available and should be consulted for descriptions of modification methods and their application areas.

In our laboratory, recent studies have concentrated on developing means of activating carbon electrodes via surface modifications and understanding their corresponding mechanisms. Three different modes of activation are being employed in our laboratory. These are: 1) the immobilization of redox mediators (6) on surfaces via either strong adsorption, direct covalent linkage, or incorporation into a thin, polymeric matrix; 2) the mechanical dispersion of metal oxide (MOx) particles onto the carbon surface (6,9); and 3) the electrochemical deposition of metal microparticles into a thin polymeric film (10,11). Of particular interest and challenge to us has been to elucidate the mechanism whereby dispersed MOx's such as alumina, ceric oxide, zirconia, and cobaltic oxide activate carbon surfaces.

We have observed that a prerequisite for MOx activation appears to be the involvement of protons in the overall electrode reaction but that such protons in themselves do not insure activation. Also, recent scanning electron and optical microscopy coupled with thermal treatment of the electrode surface have suggested the presence of a thin porous layer of carbon particles admixed with the MOx. Such a layer would explain why the double layer capacitance increases when MOx's are dispersed onto the carbon surface. It also suggests that the activation may be due to the freshly created, active carbon particles. This suggestion has lead us to consider the mechanism of deactivation and to devise pretreatment methods to create carbon surfaces with high electrochemical activity. The discussion will focus on a description of these pretreatment methods and the correlation of the kinetic rates with the state of the carbon surface; i.e., the physical and chemical nature of the surface.

<<<<<<<<<<>>>>>>>>>>

1) K. D. Snell and A. G. Keenan, Chem. Soc. Rev., 8 (1979) 259. 2) T. Osa, Kagaku, 34 (1979) 534. 3) R. W. Murray, Acc. Chem. Res., 13 (1980) 135. 4) R. W. Murray, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 302 (1981) 253. 5) T. Osa, Denki Kagaku, 49 (1981) 380. (6) Zak and T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., 150 (1983) 645. 7) R. W. Murray in "Electroanalytical Chemistry", Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, N.Y., Vol. 13 (1984). 8) L. R. Faulkner, Chem. Eng. News., 62 (1984) 28. 9) J. Zak and T. Kuwana, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5514. 10) Wen-Hong Kao and T. Kuwana, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 473. 11) D. E. Weisshaar and T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., 163 (1984) 395.

IS 2

Analytical Application of Hydrodynamic Thin-Layer Electrochemistry

Purdue University P. T. Kissinger

IS 3

Catalytic Reduction of O_2 by Metalloporphyrins

Rhode Island University R. R. Durand

IS 4

光通信と電子材料の将来

西澤 潤一　　須藤 建

東北大学 電気通信研究所

半導体レーザと光通信の開発の発展は着しいものであった。半導体の成功は産業革命以来と云われているが，オプトエレクトロニクスの成功も大成功と云わねばなるまい。

光通信の一層の発展が期待される最大のものは，電子計算機の出入力回路につながる通信網である。いかに大型高速の電子計算機ができたとしても通信網がなければ機能を充分に発振できない。それを可能にしたのが光通信であり，その主役が半導体レーザ[1]であり，ｐｉｎホトダイオード[2]，アバランシェホトダイオード[3]なのである。

先ず，半導体レーザであるが，未だ向上の余地を残している。特に材料的な見地からの改良の余地があると思われる。発光ダイオードでは，外部量子効率19％を越えており，おそらく30％に達しようとしている。これは完全結晶技術の成果であるが，半導体レーザに適用することにより，更にしきい値を低下させ，利得の大きなレーザを得ることができる。光計算機が将来の本命と考えられた時代もあったが，今や，半導体でもピコ秒動作の時代となっており，ナノ秒程度の光スイッチでは問題にならない。我々が1965年に光スイッチ・光クェンチの実験（図１）をして[4]，その速度の測定を行い，光波がレーザの端まで走って反射されながら増巾されて遂に定常状態に入る時間がスイッチ時間となることを示した（図２）[5]。したがって，レーザダイオードの利得を大きくし，極めて小形で動作するようにしなければピコ秒動作は難しい。このように高い利得のレーザを実現するには，材料技術，特に完全結晶技術が重要である。我々は蒸気圧制御温度差法（ＴＤＭ－ＣＶＰ法 図3）によって，化学量論的組成からのずれのない完全結晶の成長に成功し，発光ダイオードに応用したのであるが，当然，半導体レーザにも応用し得る。

半導体レーザの波長範囲をさらに広げることも重要である。波長の長い方は種々のⅢⅤ族化合物があるが，波長の短い方はⅢⅤ族化合物では難しい。ⅡⅥ族化合物は禁制帯幅に対応する発光波長は，緑色から紫外域のものが多いが，従来完全性の高い結晶を得る技術が無く，材料の種類によって，ｎ形ないしはＰ形の一方の伝導型しか得られなかった。我々はＴＤＭ－ＣＶＰ法によって，従来ｎ形しか成長できないといわれていたZnSeにおいてｐ形結晶の成長に成功し，ｐｎ接合を得て，青色発光ダイオードの実現に成功した。図4に示すように，そのスペクトルはバンド間またはそれに近い遷移により極めて鋭い特性を示している。ｐｎ接合が得られるようになったことはレーザ実現への一歩である。

次に半導体によって電波の発生，増巾，検波は漸く100GHz 帯まで進んできたが，半導体レーザの実現によって一挙に波長１μｍ以下，周波数100 THz を越えることになった。光波に含ませうる情報量は従来の電波に比べて100倍から1000倍にもなるのであるから，電子計算機の情報の入出力通信網として光通信は不可欠となる。しかし，光波と電波をつなぐ周波数帯は未だ未開発に近く，この間の開発を進めなければ宝の持腐れとなりかねな

J. Nishizawa　　K Suto

い。すでに我々はTUNNETT で338GHzの発振を実現しており，GaAsの理想型ＳＩＴや，ＳＩＴＴでは１THzから100THz 帯でも増巾しえると予想される。一方，半導体ラマンレーザとブリュアンレーザは，遠赤外線，サブミリ波の発生用として期待されるだけでなく，ヘテロダイン検波用としても期待される。光波検波用としてＰｉｎホトダイオード，アバランシェホトダイオードを我々が発明してから30年以上たつのにまだそれ以上のものが出ていないのであるが，より高帯域，高感度の検波器として，このヘテロダイン検波器が期待されるのである。現在GaP 結晶で室温発振に成功している。他の材料としては，AlPやAlAsも期待できる。半導体レーザとの結合のためには，格子定数の違いが問題である。半導体レーザ自体においてもヘテロ接合に伴う格子定数の違いを補正することが欠陥のない低しきい値レーザを実現するために必要であり，今後，格子定数補正はますます重要となろう。

すでに述べたように化学量論的組成からのずれのない完全結晶を得ることはオプトエレクトロニクス全般の発展のために不可欠であるが，ＴＤＭ－ＣＶＰ法はギブスの相律の拡張を迫るものである。GaAsでは格子間As原子が主要であることを我々は示してきた。

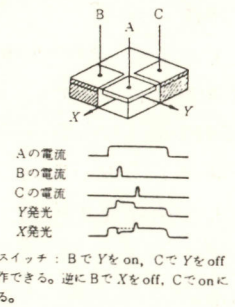
〈 参考文献 〉

1)渡辺，西澤：特許 273217（1957年出願）

2)西澤，渡辺：特許 205068（1950年出願）及び 221218（1953年出願）

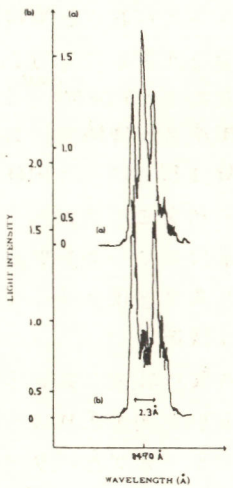
3)西澤，渡辺：東北大電通談話会記録 21 No.3 pp 37－40（1950）

図1 X－Y光スイッチ 4)



光スイッチ：BでYをon，CでYをoff 動作できる。逆にBでXをoff，Cでonにする。

図2 5) 半導体レーザスペクトル
(a) 無変調
(b) 46GHz変調



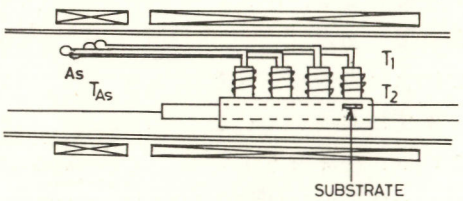


図3 TDM・CVP 多層成長系

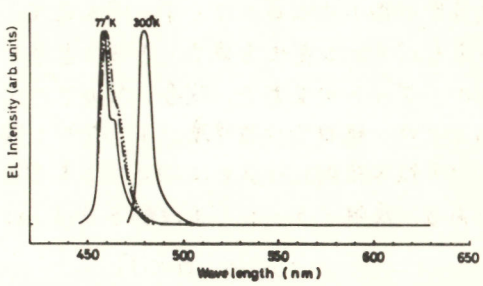


図4 ZnSe 青色発光ダイオードスペクトル

IS 5　　超LSIの現状と未来

東京農工大学工学部電子工学科
垂井康夫

1. はじめに

超LSIには明確な定義はないが、常識的には表1のように10万素子以上の素子を一つのシリコン片に納めた集積回路が呼ばれている。したがって100万素子が中心的な超LSIである。ほぼこれに対応する1MビットDRAMが本年2月のISSCCにおいて研究発表された。[1][2][3]

表1 素子数による分類

素子数	100	1,000	10,000	100,000	1,000,000	10,000,000
	IC		LSI		超LSI	超々LSI

中心的な超LSIが発表されたとなると次が気になる所で"超々LSI"と言う言葉が最近聞かれるようになって来た。今までの定義の連続から言えば、超々LSIは10.000.000素子以上と言うことになる。

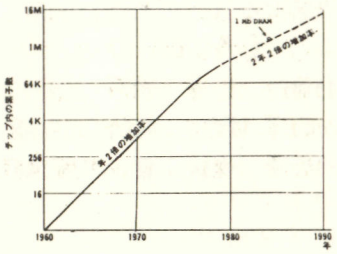


図1 チップ当りの素子数の年次変化と将来予測

図1は70年代末において、それまでの集積度の増加の様子と80年代の予想を行ったものであるが、今年発表の1M DRAMは予想線上にのっている。なぜこのように大きい集積度の進歩が可能であったかの本質的な理由はトランジスタが微細化によってその特性が良くなる点にあった。

図2は70年代における集積密度のパターン最小寸法依存性から将来を外挿したもので、図中黒丸で示されるものは本年度発表の1Mb DRAM[1][2][3]を書き入れたもので各種の工夫によって2層ポリ集積度の外挿線上にあることが判る。図中QSA-SHC[4]と示されている破線は超LSI・共同研究所（以下、共同研と略す）において開発した4か所をセルファラインしたトランジスタの上に高誘電率材料によるキャパシタンスを重ねる方式で、余裕度は取ってあるが、一層のトランジスタを使うメモリの限界に近い密度である。

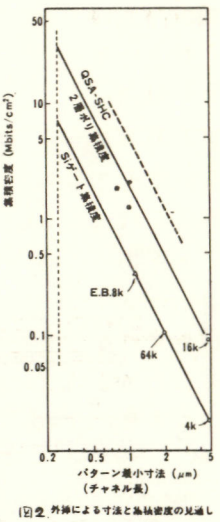


図2 外挿による寸法と集積密度の見通し

2. 微細加工技術

超LSIの製作技術においては微細加工技術が中心となる。図3は共同研[5]において開発されたリソグラフィ装置の一覧である。

パターン・データからパターンを発生させる目的には電子ビーム描画装置が最小寸法のみならず、描画速度、精度、安定性についても光によるパターン発生を抜き、さらに進歩を続けている。生産性を示すスループットが重要で、改善に努力されているが100mm径ウェーハで時間当り0.5ミクロン線巾で10枚程度、1ミクロン線巾で20枚以上のものまで開発されている。

一方転写技術については図4で2重囲みのものが現在および近い将来の方式となりそうである。反射ミラープロジェクション方式は125mmウェーハで1時間当り100枚と言う高スルー

Yasuo TARUI

プットに特徴があるが，重ね合せ精度が0.5ミクロン程度までしかとれないのが欠点である。一方縮小レンズ投影方式，いわゆるステッパーはスループットは100 mm径ウェーハで30~60枚と反射ミラーより小さいが重ね合せ精度は0.3ミクロンまで出来，将来改善の可能性もある。

現在は各々の特徴を生かして，性能と経済性の両者を最適化するために，両者を併用する方式が使われ始めている。この方式はミックス・アンド・マッチあるいはハイブリットリソグラフィと呼ばれている。

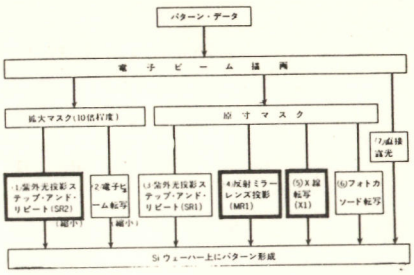


図3. 超LSI 共同研究で開発したリソグラフィ技術

光による転写の次の方式はX線と言う見通しが段々と固まって来た。波長が短かいので回折現象はほとんど無視出来，焦点深度も大きいからプロキシミティ法をとっても段差の影響が少ない。レンズの歪がないから一回の転写面積が50 mm角位までとれる可能性がある。X線発生には電子ビーム励起法等があるが，X線方式の第一の欠点であるX線出力が弱い点，の改善に努力がなされている。プラズマX線の安定度の解決，SORの小形化に成功すれば，大出力X線源が得られると期待されている。

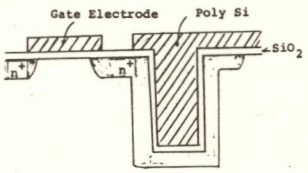


図4. 1Mb DRAMに使われたトレンチキャパシターの概念図

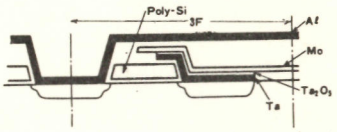


図5 QSA・SHC構造の断面(Fは最小線巾)

3. 高集積デバイス技術

高集積のために，最小線巾の微小化と共にウェーハの表面積を有効に使うための立体的な構成，デバイスの特性を良く保つための浅い接合形成，薄い絶縁膜形成などの技術が開発されている。今までの分離法の主流はLOCOS法であるが，バードビークなどの問題から次の分離法が検討されている。理想としては出来るだけせまい巾で必要な深さの分離を行うのであるから立体的な構造が効率がよい。DRAMのキャパシタンスもスケーリングが出来ない素子で容量を大きく保つ方法を必要としている。一つの方法は1M DRAM[1)2)]において用いられたもので，その概念図を図4に示すようにせまい溝を掘ってその表面積が広くなることを用いた立体構造である。今一つの方法例は図5で，これは図3に関してのべたQSA-SHCの方法[4]である。立体化をさらに進めた方向として，絶縁膜を界してシリコン膜を積み重ねる三次元回路の研究が次世代プロジェクトなどで進められている。SOI構造を作るための各種の瞬間加熱方法が，三次元を生かすデバイス構造としてNチャネルとPチャネルを各層に分離したCMOS法構造などが検討されている。

〔文献〕

1) Itoh, K., Hori, H., Etoh, J., Asai, S., Hashimoto, N., Yagi, K. and Sunami, H., "An experimental 1Mb DRAM with on-chip voltage limiter", 1984 ISSCC FAM 18.6 pp. 282-283 (1984).

2) Yamada, J., Mano, T., Inoue, J., Nakajima, S. and Matsudo, T., "A Submicron VLSI Memory with a 4 Bit-at-a-Time Built-in ECC Circuit", ibid. WPM 8A.5, pp. 1-4-105 (1984).

3) Suzuki, S., Nakao, M., Takeshima, T., Yoshida, M., Kikuchi, M. and Nakamura, K., "S 128 K Word×8 Bit Dynamic RAM", ibid. WPM 8A.6, pp. 106-107 (1984).

4) Ohta, K., Yamada, K., Saitoh, M., Shimizu, K. and Tarui, Y., "Quadruply self-aligned MOS (QSA MOS)", IEEE Trans. Electron Devices, Wol. ED-27, no. 8, p. 1352 (1980).

5) たとえば 垂井編 "超LSI技術" オーム社 (昭56).

1984年電気化学合同秋季大会
講演要旨集

4,000円
昭和59年9月11日印刷
昭和59年9月18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

ケミカルインピーダンス測定システム

神奈川県横浜市港北区綱島東 6-3-20
〒223
電話 045-542-0411

株式会社　東　海　医　理　科

エレクトロケミカルアナライザー

サイクリックボルタメトリー

東京都千代田区内神田 3-2-12
〒101
電話 03-254-0052

株式会社　東　　方　　技　　研

ポテンシオスタット
ファンクションジェネレーター
腐　食　計

東京都町田市成瀬 4940
〒194
電話 0427-28-0256

東陽通商株式会社

サーボアナライザ
ポテンショガルバノスタット
デジタルプロッタ

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

ポテンシォスタット

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

北斗電工株式会社

全自動分極装置

東京都目黒区碑文谷4-22-13
〒152
電話03-712-4157

株式会社　理　　経

全自動腐食測定システム

微量分析測定システム

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

XYレコーダ

トランジェントコンバーター

東京都目黒区祐天寺2-5-5
〒153
電話03-711-6656

LXシリーズ

超小型クセノン照明装置

CERMAX XENON ILLUMINATORS

このイルミネーターは電極と反射鏡を一体化して金属とセラミックで密封された構造をもつ超小型高輝度、長寿命で衝撃に強いクセノンランプです。出力窓はサファイヤ製で広帯域波長でほぼ平行な光を効率よく放射します。

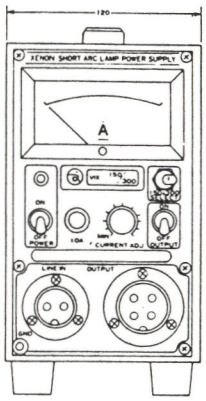
	LX-150シリーズ	LX-300シリーズ
定格入力	12V. 12.5A 150W	15V. 20A 300W
最大輝度	200,000. cd	300,000. cd
放射光束	1,750 ℓm	5,000 ℓm
放射角度	8°	10°
耐衝撃	最大1,000G 振動30～2,000Hzで50G	
寿命	1,000時間以上	
寸法重量	30mm×33mmφ 114g	40mm×33mmφ 285g

点灯装置

LXイルミネーターを効率よく点灯する為、開発された装置で従来品の½以下の小型、軽量化した安定器とランプハウス及びノイズ低減化を図ったスターターより構成されます。

■安定器

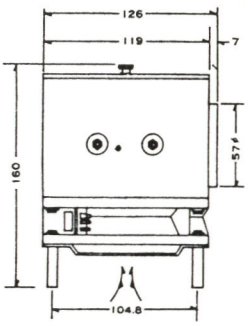
VIX150/300形 重量8kg



寸法 W120×H290×D315mm

■ランプハウス

R300-3J 重量1.8kg



寸法 W119×H160×D126mm

■スターター 重量530g

寸法 W79×H81×D40mm

LXシリーズにはオゾンレス形、UV強化形、500W・800W形が各種有ります。

営業品目

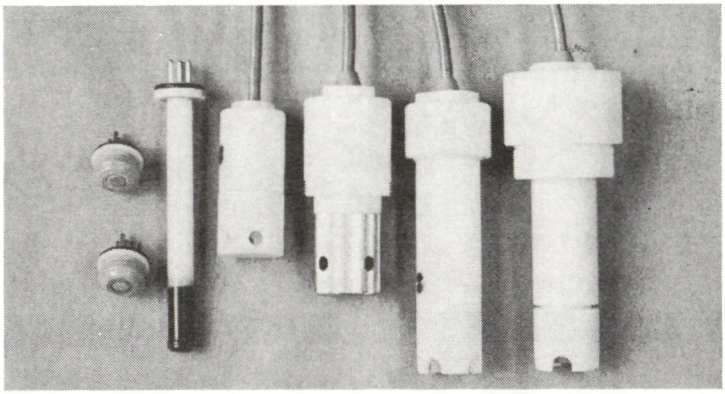
クセノンショートアークランプ(UXLシリーズ)	ウシオ電機㈱
超高圧水銀灯(USHシリーズ)	ウシオ電機㈱
各種ハロゲンランプ	ウシオ電機㈱ PHILIPS (Holland) 国産各社
低圧，高圧水銀灯 (UL／UMシリーズ) (UVL／HLシリーズ)	ウシオ電機㈱ セン特殊光源㈱
クセノンフラッシュランプ	EG & G (USA) 国産各社
各種光源，照明装置及び露光装置	ウシオ電機㈱ 同潤光機㈱ セン特殊光源㈱
各種精密制御回路設計，試作及び研究	㈱自働制御研究所
各種精密光量計	International Light EG & G (USA)
各種ガラスフイルター	Corning (USA) 国産各社

発売元
イーグル商事株式会社
〒162 東京都新宿区戸山町3-1-1-103
TEL.(203) 9376 (代表)
EAGLE

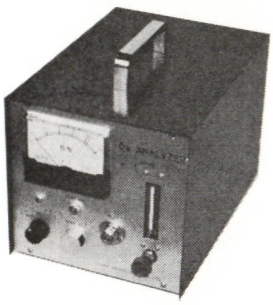
研究・実験用，各種生産プロセス管理用

酸素センサー

隔膜式ポーラロ形，隔膜式ガルバニ電池形



酸素計　型式PS-201



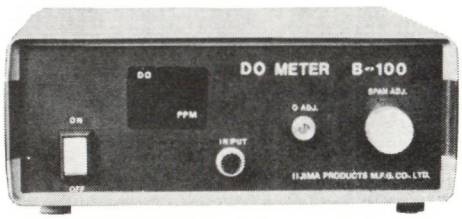
ガスサンプリング用のポンプ、エアーフィルター、流量計を組込み気体中の酸素濃度を連続測定し、記録計に接続して記録をとる事ができます。

〈標準仕様〉

測定範囲	0～5、25%O_2 2段切換
精度	F.S.の±2%
伝送出力	0～10mV DC
ポンプ	ダイヤフラム式、1.8ℓ／min
電源	AC100V
寸法・重量	W210×D312×H215、5kg

DOメーター　型式B-100

工業技術院化学技術研究所と共同開発



BODが簡単に測定できるよう開発されたDOメーターです。電極は各種ふ卵ビンにセットが可能で用途に合わせて、製作できます。

〈仕様〉

測定範囲	0～20.00mg／ℓ
応答速度	90%応答15秒以内(20℃)
精度	±0.5%
分解能	0.01mg／ℓ
伝送出力	BCD出力
電源	AC100V
寸法・重量	W265×D250×H110、4kg

※詳しい説明及び資料を御希望の方はお問い合わせ下さい。☎(03)719－8208

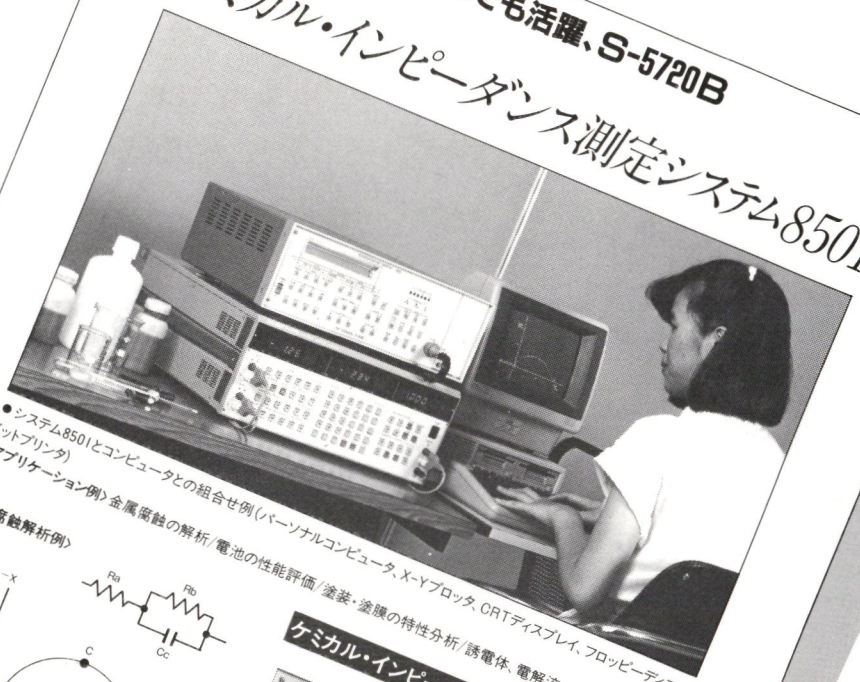
Iijima 飯島精密工業株式会社

環境事業部　〒443 愛知県蒲郡市旭町15－12　☎(0533)67－2827
東京営業所　〒153 東京都目黒区中目黒1－4－17(旭ビル)　☎(03)719－8208

NF ユニーク&オリジナル
NF ELECTRONIC INSTRUMENTS

ここでも活躍、S-5720B

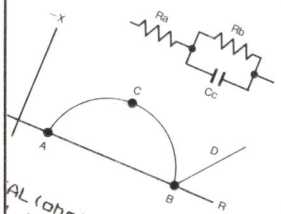
ケミカル・インピーダンス測定システム8501



●システム8501とコンピュータとの組合せ例(パーソナルコンピュータ、X-Yプロッタ、CRTディスプレイ、フロッピーディスク、ドットプリンタ)

〈アプリケーション例〉金属腐蝕の解析/電池の性能評価/塗装・塗膜の特性分析/誘電体、電解液の分析etc.

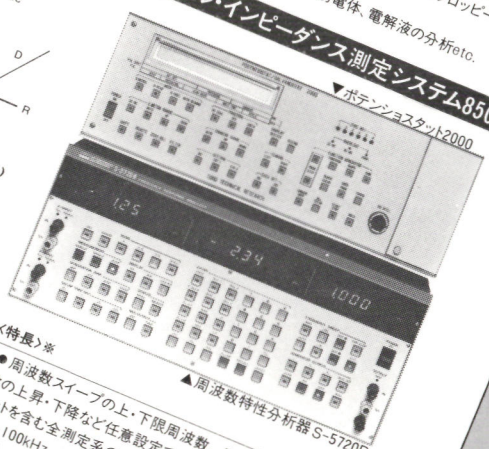
〈腐蝕解析例〉



AL(ohm)	IMAG(ohm)
.835k	-21.2k
737k	-26.3k
194k	-32.7k
28k	-40.5k
4k	-50.1k
2k	-61.6k
k	-75.0k
	-89.8k
	-105k
	-118.k
	-129.k
	-134k
	-132.k
	-126.k
	-118.k

ケミカル・インピーダンス測定システム8501

▼ポテンショスタット2000



▲周波数特性分析器S-5720B

〈特長〉※

●周波数スイープの上・下限周波数、スイープ速度、周波数の上昇・下降など任意設定で自動測定。●ポテンショスタットを含む全測定系のGP-IB制御可能。●広帯域。0.0001Hz～100kHz。●測定結果、測定条件、日時、コメント等はフロッピーディスクへ保存。●レンジ設定、自然電位の測定とバランス、グラフ表示のスケール設定は全てオートレンジング。

※専用ソフトウエア使用の場合

エヌエフ

株式会社エヌエフ回路設計ブロック

本社・工場・横浜市港区綱島東6-3-20 〒223 TEL.045(542)0411(営業直通)
札幌011(711)1660 水戸0292(52)4411 西東京0425(73)1277 名古屋052(701)3136
大阪0726(23)5341 広島082(243)0337 福岡092(411)4301

化学と交流

待ち望まれていた「交流信号による進んだケミカル・インピーダンス測定システム」が誕生。振幅と位相の周波数特性を高精度に解析するS-5720Bが実現させた高度な実用システム《8501》。"化学と交流信号の価値ある交流"です。

全自動で測定できるケミカル・インピーダンス測定システム8501。

ケミカル・インピーダンスの測定に、なぜ《システム8501》が威力を発揮するのでしょうか。①コール・コール・プロットと呼ばれる複素平面表示が簡単だからです。例えば、腐蝕解析の代表例。図のA点から液抵抗、A、Bから腐蝕速度、Cから二重層容量、Dの直線から拡散によるインピーダンスが… というように重要パラメータが即座に求まります。もちろん、ボード線図も簡単。②測定時間が大幅に短縮され、誰にでも高精度に測定できるからです。ちなみに従来のブリッジ法に比べ1/8～1/10の測定時間。煩雑な操作がなく、短時間で多くの情報が得られる自動測定システムです。

※詳細は、045-542-0411までお気軽に。

高信頼設計

TOA pHメータシリーズ

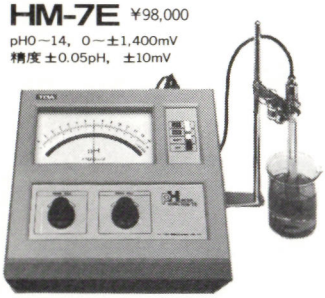
ワイドなレパートリー

国内初のpH電極を商品化以来，pHメータの進歩を常にリードし続けてきたTOA pHメータ．そして今，繰返し再現性0.001pHを達成(HM-500A)，標準液製造メーカはじめ，計量検定所にてTOA pHメータは標準器として採用されています．使う立場からの信頼設計に徹し，あらゆる用途に対応できるセンサー群，アクセサリーも完全です．ワイドなレパートリーからお選び下さい．

消耗品予算でOK．パーソナルタイプ

HM-7E ¥98,000

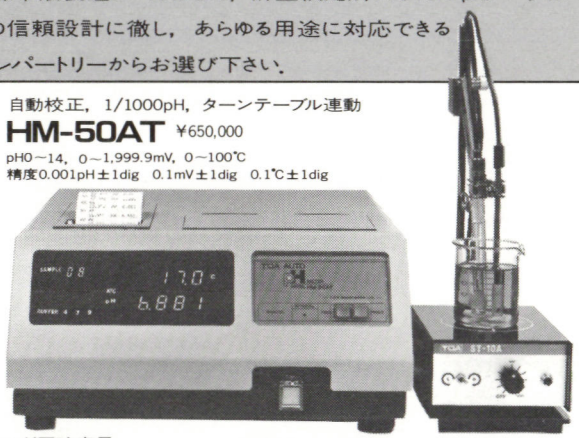
pH0～14，0～±1,400mV
精度 ±0.05pH，±10mV



自動校正，1/1000pH，ターンテーブル連動

HM-50AT ¥650,000

pH0～14，0～1,999.9mV，0～100℃
精度0.001pH±1dig　0.1mV±1dig　0.1℃±1dig



±3.5pH拡大目盛付の標準形

HM-5ES ¥140,000

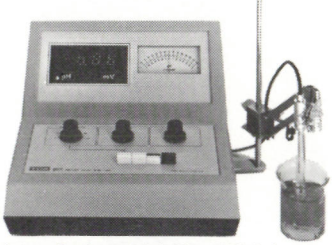
pH0～14，0～±1,400mV
精度 ±0.03pH，±5mV



ディジタル・アナログ同時表示

HM-18E ¥230,000

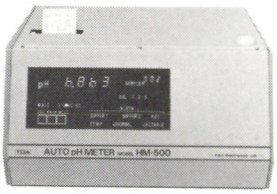
pH0～14，0～±1,700mV
精度 ±0.01pH±1dig，±0.1%rdg±1dig



総合繰返し再現性0.001pHを実現

HM-500A ¥1,500,000

pH0～14，再現性pH0～9で0.001pH
pH0～11で0.02pH



分解能0.01pHのディジタル標準形

HM-20E ¥180,000

pH0～14，0～±1,999mV
精度 ±0.01pH±1dig
±0.1%rdg±1dig



温度とpH(mV)の同時表示，同時出力

HM-18ET ¥280,000

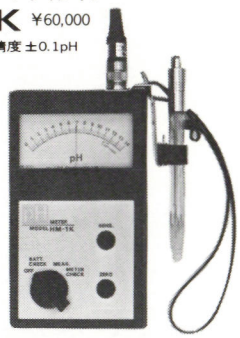
pH0～14，0～±1,999mV，0～50℃
精度　±0.01pH±1dig
±0.1%rdg±1dig，±1℃



高性能なハンディタイプ

HM-1K ¥60,000

pH0～14，精度 ±0.1pH

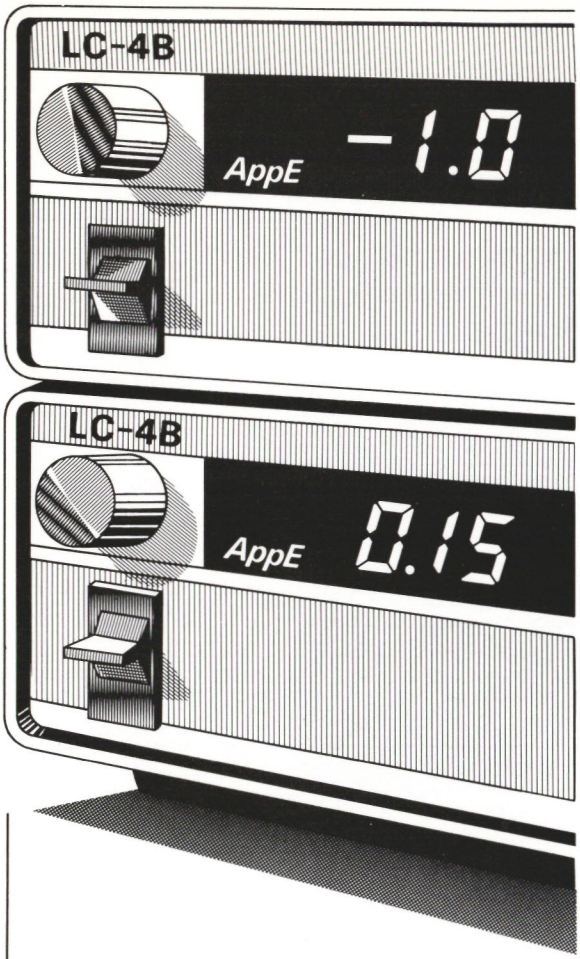


信頼の計測技術を創造する

TOA

東亜電波工業株式会社

本社・工場＝〒160 東京都新宿区高田馬場1-29-10 ☎03-202-0211(大代表)
営業所＝札幌☎011(726)9859/仙台☎0222(91)1676/筑波☎0298(57)4091
名古屋☎052(231)2291/大阪☎06(202)0131/広島☎082(244)6419/九州☎093(551)0588



液体クロマトグラフィ／電気化学検出器

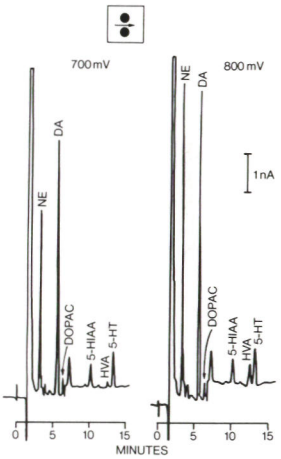
LCEC

bas

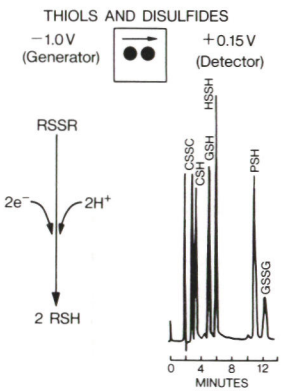
1974年に、BAS社はLCECシステムを市場導入し、現在迄に5,000台以上販売してまいりました。多数の研究者がLCECを支えていますので、例えば、測定できる物質、カテコールアミン、アセチルコリンなどが増えています。

最近、LC4B/I7デュアルエレクトロードアンペロメトリーが、仲間に加わりました。

当社のトランスジューサーに用いられている電極は各種材質の選択ができ、また、電極の配列を直列、並列にすることができます。これにより、サンプルの選択性、検出限界の向上、及び、スピードアップがはかれます。



脳組織サンプルをデュアルエレクトロード
並列型を用いて分析したクロマトグラム



スタンダードサンプルをデュアルエレクトロード
直列型を用いて分析したクロマトグラム

日本総代理店

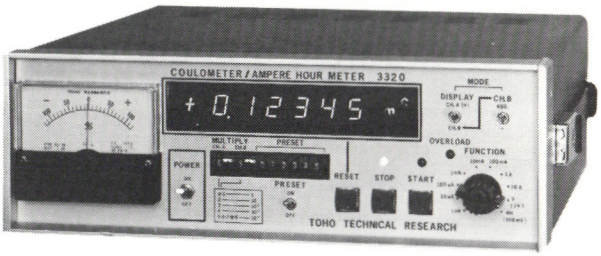
株式会社 東海医理科
TOKAI IRIKA CO., LTD.

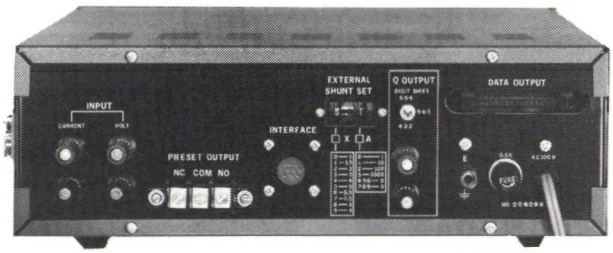
本社 〒101 東京都千代田区内神田3-2-12 クリハラビル ☎(03)254-0052(代)
札幌(011)757-0176/仙台(0222)75-2514/東京(03)254-0909/金沢(0762)23-4648
名古屋(052)524-5408/京都(075)241-3908/大阪(06)305-6328/広島(082)293-2163
愛媛(0899)21-3015/福岡(092)472-3800/鹿児島(0992)57-1711

正負両極性　高精度　高感度

クーロメーター・アンペアアワメーター

MODEL3320





特　長

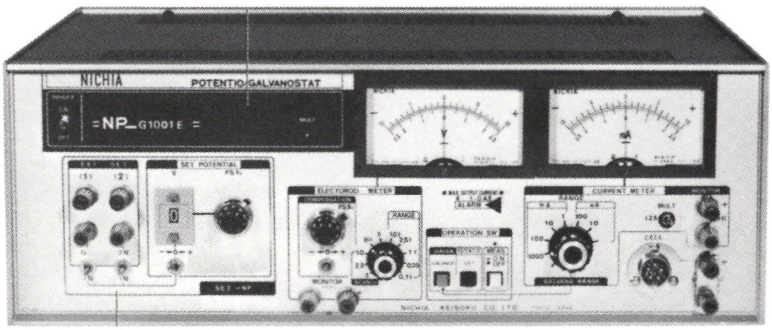
1. 積算器２台分内蔵しております。
   (1) 正の電気量と負の電気量を別々に積算します。
   (2) 正の電気量と正負電気量の絶対値の和を積算します。
2. 感度可変です。
   正と負の電気量の積算感度を独立に１～10^5倍変えて設定することができます。
3. 高速です。
   1000digit/s. 応答速度25μs. １kHz以上の正弦波にも応答します(但し精度は周波数に依存します)
4. 広いダイナミックレンジ
   (1) 電圧換算入力±5mV～1200mV（精度±0.3％）
   (2) 入力ダイナミックレンジ50dB
5. 広い測定範囲
   表示は高精度６桁，積算範囲１n(10^{-9})～10^8クーロン，単位はm(ミリ) k(キロ) C(クーロン) AHすべて直読，電流値は±２nA～±10A。
   JISC1731シリーズ分流器を使用した場合，１A～1000Aまでマッチング設定できますので10^{-6}AH～10^7AHまで直読できます。
6. フローティング入力
   入力はフォトアイソレーターにより1000Vで絶縁されております。もちろんシングルエンド接地もできます。
7. オートストップ６桁設定：精度１digit。
8. 過大入力に対する保護：耐圧150V
9. 記録計用アナログ出力：付
10. 寸法：300（W）×100（H）×250（D）mm

株式会社 東方技研
東京都町田市成瀬４９４０
電話０４２７－２８－０２５６

Nichia POTENTIO/GALVANOSTAT

新発売

電位・電流・規制下金属表面の挙動の研究等に
NP-G1000E/EDシリーズ



■概　要

ＮＰ-G1000E/EDシリーズは当社が国産初のポテンショスタットを開発して以来、長年の豊富な経験と最新のエレクトロニクス技術を生かし、信頼性が高く、しかもコンパクト設計で多機能を持たせた汎用形のポテンショ／ガルバノスタットです。

Ｅ型は電解出力電圧が±30Ｖ、設定電位±10Ｖで電解出力電流が±１Ａ、±2.5Ａ、±5Ａ、±10Ａ、±20Ａの５機種、更に読取誤差、個人差等をなくし信依性を高める為、ディジタル電位表示計（1.999Ｖ、19.99Ｖ２レンジ切換）を内蔵したＥＤ型が５機種と機種が豊富なうえ、オプション（ポテンシャルスキャンナー、対数変換器）の採用により用途に合わせた最適な機種の選択が容易です。

■特　長

- **定電位、定電流電解両用**
  モードスイッチ切換により定電位電解及び定電流電解が可能です。
- **外部入力設定端子が２チャンネル**
  スイッチ切換により、１、２チャンネル単独、もしくは重畳使用が可能です。
- **アラーム(ランプ表示)**
  異常負荷時、アラームランプ(赤)の点灯により警報されます。
- **電極電位打消専用ポテンシャル内蔵**
  測定上必要電位のみを拡大した観測及び記録が可能です。
- **ディジタル電位表示計を採用(ＥＤ型)**
  写真の(1)に入ります。

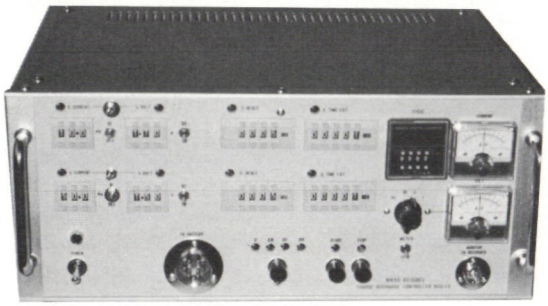
■オプション(内臓型)

○ポテンシャルスキャンナー(写真の(2)電極電位設定部に入る)
　電位速度　0.1～9900SEC/V
　出力電位　0～＋10　0～－10　－5～＋5V
○対数変換器
　圧縮範囲　80db
※オプションは注文時にご指定願います。

nichia 日亜計測工業有限会社

お問合せは→　本社 技術サービス部　〒110 東京都台東区下谷2丁目13－10ダイゴクビル2F　TEL (03)876－3847
出張所　〒061-01 札幌市豊平区清田３条２丁目８－35　TEL(011)883－3964

充放電装置 NCD－10



■規　格

1. a. モード放電，放電後休止，充電，充電後休止
   b. 制御，定電流放電（電流制御，電圧制御）
      制御，定電流充電（電流制御，電圧制御）
   c. 過電流保護回路付
2. （放　電）
   出　　力　0～5 V　0 A～10A
   電流レンジ　10 A
   設定方式　3桁デジタルスイッチ
   設定精度　0.5%　F. S.
3. （充　電）
   出　　力　0 V～5 V　0 A～10A
   電流レンジ　10 A
   設定方式　3桁デジタル設定
   設定精度　0.5%　F. S.
4. 放電後休止（タイマー）
   設定方式　5桁デジタル設定　1秒～99999秒
   設定精度　0.5%
5. 充電後休止（タイマ）
   設定方式　5桁デジタル設定　1秒～99999秒
   設定精度　0.5%
6. 切　換
   a. 放電－放電後休止（電圧／電流又はタイマーのどちらか早い方）
      電圧／電流検出　3桁デジタル設定
      タイマー　5桁デジタル設定　1秒～99999秒
   b. 放電後休止－充電　5桁デジタルタイマーによる
      設定時間　1秒～99999秒
   c. 充電－充電後休止（電圧／電流又はタイマーのどちらか早い方）
      電圧／電流検出　3桁デジタル設定
      タイマー　5桁デジタル設定　1秒～ 99999秒
   d. 充電後休止－放電　5桁デジタルタイマーによる
      設定時間　1秒～99999秒
7. 充放電繰返し回数設定
   4桁デジタル設定　1～9999回
8. 記　録
   a. 電池電圧記録用端子　1：1
      出力インピーダンス　510 Ω
   b. 充放電電流記録用端子　±1 V/10A
      （充電を正にする）
      出力インピーダンス　510 Ω
      電　源　AC－100 V

営業品目

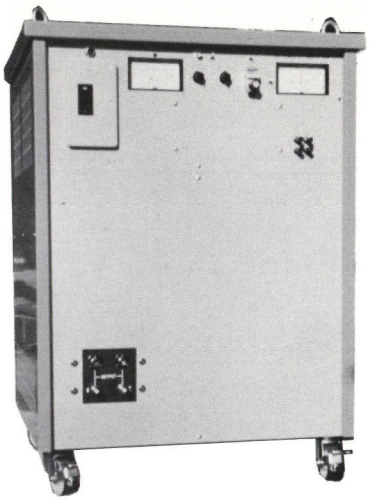
回転リングディスク電極装置
ジュアルポテンショガルバノスタット
ポテンショガルバノスタット
エレクトロメーター
プログラマーブルパワーサプライ
ポテンショスタット
ファンクションゼネレーター内蔵型ポテンショガルバノスタット
自動分極装置
ポテンシャルスイパー
対数変換器
無抵抗電流計
水素透過速度測定装置
充放電装置

電気化学協会特別維持会員
有限会社 **日厚計測**
〒243 神奈川県厚木市緑ヶ丘2－10－4
TEL 0462（24）3328

ガルバノスタット NGS−15−100

規　格

項目＼機能	ガルバノスタット
出力電流	± 100A
出力電圧	± 15V
電流設定精度	± 1%
外部設定端子：電流設定感度	FS/1V
応答速度（抵抗負荷）	100 μS
電流検出	1V/FS
電流検出誤差	1 %
電流検出応答速度	100 μS

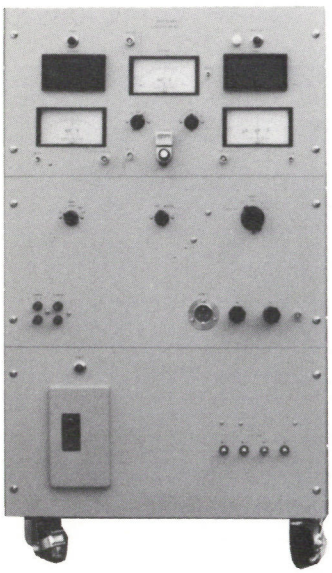


ガルバノスタット

ポテンショスタット NPS−2050

規　格

項目＼機能	ポテンショスタット	エレクトロメーター
出力電流	±50A	
出力電圧	±20V	
設定電位	±0～5V	
	（内部設定，外部設定，内部＋外部，切換使用可能）	
内部設定器精度	±2mV	
電位設定精度	±2mV	
外部設定端子：入力抵抗	10MΩ	
外部設定端子：電位設定感度	1：1	
応答速度（抵抗負荷）	500μS	
入力抵抗（RE）	10″Ω	
入力出力電圧比		1：1
打消電圧範囲		±0～5V　±0～1V ×1，×5　2レンジ
打消精度		2mV
モニター出力		
電流検出	1V/FS	
電流検出誤差	0.5%以下	
電流検出応答速度	500 μS	
電位検出比	1：1	
電位検出誤差	2mV以下	
電位検出応答速度	500 μS	



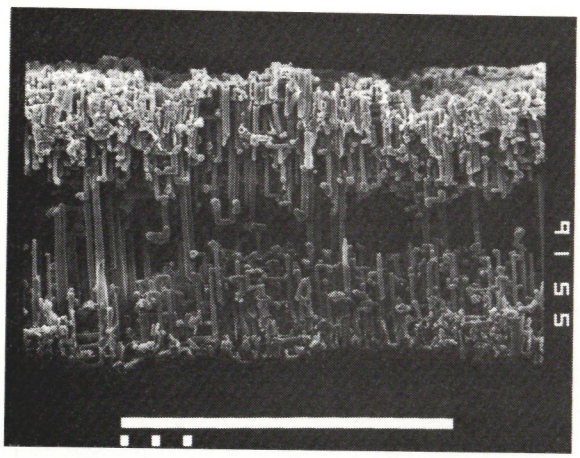
ポテンショスタット

営業品目

回転リングディスク電極装置
ジュアルポテンショガルバノスタット
ポテンショガルバノスタット
エレクトロメーター
プログラマーブルパワーサプライ
ポテンショスタット
ファンクションゼネレーター内蔵型ポテンショガルバノスタット
自動分極装置
ポテンシャルスイパー
対数変換器
無抵抗電流計
水素透過速度測定装置
充放電装置

電気化学協会特別維持会員
有限会社 **日厚計測**
〒243 神奈川県厚木市緑ヶ丘2−10−4
TEL 0462（24）3328

JCCの製品は、電解コンデンサ製造には不可欠な存在です

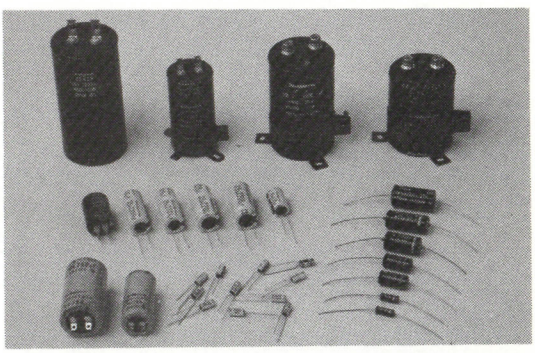


上図は、電極アルミ箔の断面写真（×６００）で、表面から腐食孔を進行させて単位面積当りの表面積を拡大します。

「電解コンデンサ」とは

電解コンデンサ（Electrolytic Capacitor）は、端的に言えば電気容量を得るための電子部品です。各種電源の整流部、各種電子回路の増幅部等、電気機器の構成上欠くことの出来ない部品です。したがって、電解コンデンサはテレビやオーディオ機器をはじめ、あらゆる電子機器に広く使用されています。

その他、カメラのストロボフラッシュや小型モーターの起動用などにも多数使用されるなど、その使用範囲は次第に拡大しているところです。とくに現在需要が増大しつつあるビデオ機器には、1台に約150～300個の電解コンデンサが使われており、今後ますます電解コンデンサの果たす役割は重要性を増していくといえるでしょう。



世界一の電解コンデンサ生産国

今後の伸びが期待される電解コンデンサですが、わが国はいまやその世界一の生産国としての地位を築いています。月産10億個以上を誇り、世界中に供給しているのです。

そうした電解コンデンサの開発、製造において不可欠な電極アルミ箔、製造用自動機をつくり、重要な役割を果たしているのが当社で、コンデンサ製造業界には欠くことのできない存在として、力強い活躍をつづけています。

機械・電気・半導体・無機・有機・電子材料に関する化学等の総合研究体制の強化拡充を着々と進めています。

分析；計測機器の整備，専門技術者の飛躍的充実によって世界のトップメーカーの地位を不動のものとすべく日夜努力しています。

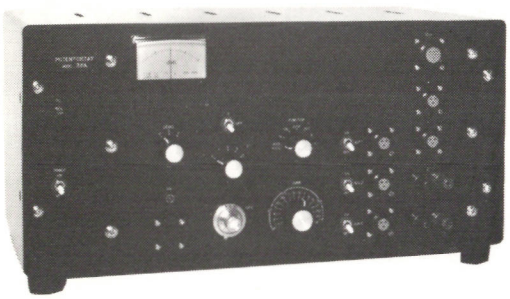
当社の業務に関心をお持ちの方は総務課にお問い合せ下さい。

JCC

日本蓄電器工業株式会社

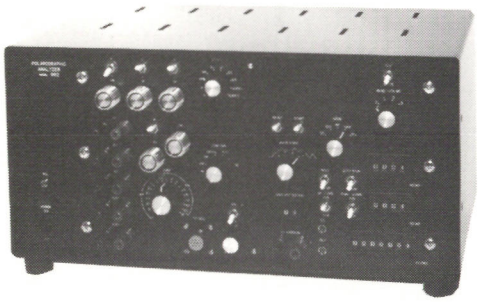
本社・本社工場　東京都福生市武蔵野台1丁目23番地1
〒197　電話　0425－52－1201(代)

定電位電解装置　311A型



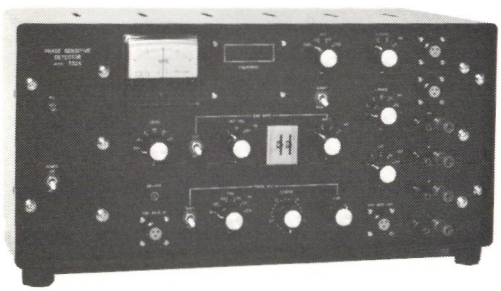
- **用途**　汎用
- **性能**　電位±５V/電流±10mA
  電流レンジ１μA～100mA
- **組込付加ユニット**
  - 外部制御インターフェイス(311A-A)
  - 大電流ユニット(311A-B)
  - 高電圧ユニット(311A-C)
  - D/A変換器　(311A-D)
  - A/D変換器　(311A-E)

位相敏感検波器　332A型



- **用途**　交流ポーラログラフィ
- **性能**　周波数範囲 10Hz～20KHz
  弁別能 0.1%
- **組込付加ユニット**
  - 外部制御インターフェイス(332A-A)
  - 周波数計/周期計(332A-B)
  - 正弦波発振器(332A-C)
  - A/D変換器　(332A-D)

新製品　ポーラログラフィック アナライザー　962型



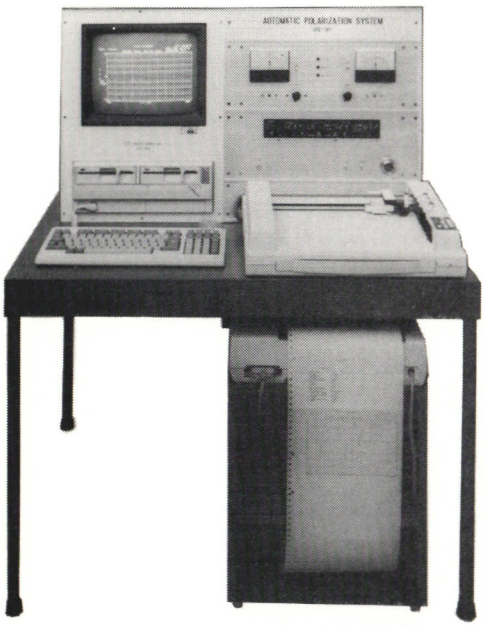
- **特徴**　電流－時間関係を重視した
  パルスポーラログラフィー
- **性能**　電位±３V
  電流±100mA
  外部制御インターフェイス標準装備

株式会社　扶桑製作所

〒213　神奈川県川崎市高津区子母口438番地　　電話(044) 755-3541

新製品

北斗の
全自動分極測定装置　HZ-1A



◎特　徴

(1) **コンピューター**を用いた制御／測定から（発表、報告可能な）データーグラフの作成に至る迄の一貫した自動化。

(2) **操作はコンピューター**との対話方式で、誰でも簡単に操作でき、時間の効果的利用、又、人件費のコストダウンに有効。

(3) 採集データーは5インチフロッピディスクを媒体に記憶保存され、随時にデータープロット、又はデーターリストを呼び出すことができ、従来の書類地獄より解放されます。

(4) 簡便なBASIC言語によって測定/制御の拡張、変更が可能です。

◎測定／制御の種類

(1) 自然電位の時間的変動の測定
(2) 自然電位又は任意の電位からのアノード測定
(3) 自然電位又は任意の電位からのカソード測定
(4) サイクリックボルトメトリー
(5) ＥＰＲ測定
(6) 隙間腐食電位の測定
(7) 孔食電位の測定
(8) 保護電位の測定
(9) ターフェルプロット（最小二乗法による外挿）

◎営業品目

ポテンショスタット／ガルバノスタット、関数発生器、回転電極装置、クーロンメーター、対数変換器
液抵抗補正器、クーロスタット計、電池充放電装置、レコーダ他

◎詳細は下記に御問い合せ下さい

本　　社	東京都目黒区碑文谷４－22－13	TEL 03（716）3235	FAX 03（793）8787
大阪営業所	大阪府茨木市蔵垣内１－２－10	TEL 0726（26）6441	FAX 0726（26）2864
工　　場	神奈川県厚木市上依知上の原3028	TEL 0462（85）1014	FAX 0462（87）3357

HD 北斗電工株式会社
（電気化学協会特別維持会員）

先駆の技術が光る

ヤナコ 電気化学分析機シリーズ

ヤナコ ポテンシオスタット・ガルバノスタット V10-PG

3機能をワンタッチ選択

■ポテンシオスタット／ガルバノスタット／エレクトロメータ　これらの3用途が押ボタンスイッチで簡単に選択できます。

■電位・電流とも規制しない状態で、作用電極―補助電極間に流れる電流と、作用電極の電位を同時に測定できる機能を標準装備しており、光化学反応の研究等に有用です。

■CPU制御による自動加電圧機能を標準装備しています。

■電解電圧は±100Vまで可能です。

■液―液間電位の制御が可能な4電極機能を標準装備しています。



ヤナコ クーロメータ V10-CM

幅広い用途に応えるクーロメータの決定機

ポーラログラフにおける微小電流からポテンシオスタットにおける大電流まで幅広い用途に十分お応えすることのできるクーロメータです。

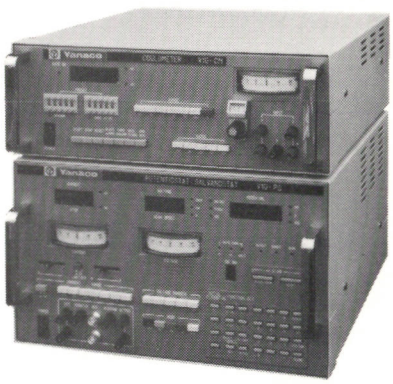
■2×10^{-8}～99999クーロンまで測定可能と微小電流に対しても十分な性能を持っています。

■10^4 count/sec/Vの高感度で測定可能です。

■時間または電気量の測定に対し、自動計測停止回路を標準装備しています。

■残余電流補償回路を標準装備しています。

■電気量の記録計への出力端子付です。



V10-PGとの組合せ

ニーズにこたえる確かな技術
Yanaco

株式会社 柳本製作所
柳本商事株式会社

京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28
〒612　TEL 075 (611) 4311㈹

東京支店	☎03 (667)9011	札幌営業所	☎011(736)2391
東北支店	☎0222(22)8140	土浦営業所	☎0298(22)9245
名古屋支店	☎052(701)6131	静岡営業所	☎0542(45)4937
京都支店	☎075(681)8261	四日市営業所	☎0593(46)2608
大阪支店	☎06 (338)8901	富山営業所	☎0766(24)3222
中国支店	☎082(282)3281	神戸営業所	☎078(577)7951
福岡支店	☎092(611)9161	岡山営業所	☎0862(22)7202

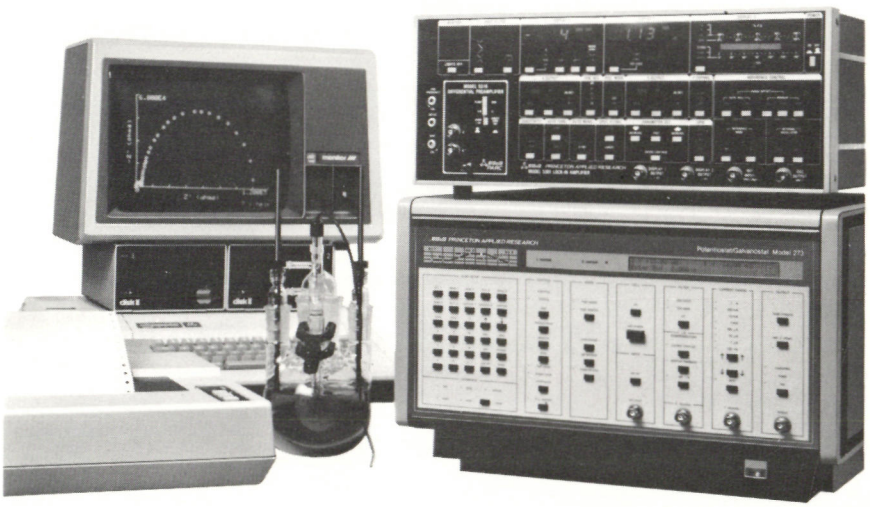
最高水準をリードする

EG&G PRINCTON APPLIED RESEARCH

GPIB制御

MODEL 368 自動腐食測定システム

PAR社は、長年にわたる経験とエレクトロニクス技術の開発力で、つねに最先端を歩んでおります。



構成

- MODEL 273 デジタルポテンショ／ガルバノスタット
- MODEL 5301EC デジタルロックインアンプ
- アップルIIe. モニター・プリンター

仕様

(プログラム)

(1)ACインピーダンス測定

周波数範囲 0.1mHz～100kHz
1Hz～100kHz（ロックイン法）
0.1mHz～10Hz（FFT法）

(2)DC腐食測定(ロックインアンプは不用です)

- 分極特性法 ● ターフェルプロット法 ● 分極抵抗法
- 孔食掃引法 ● ガルバニック法 ● 定電位電流法
- 自然電位vs時間

(演算機能)

- 腐食電位 ● ターフェル係数 ● 電流密度 ● 腐食速度 ● 分極抵抗 ● 電流積分値

(3)その他

- サイクリックボルタメトリー
- 矩形波ボルタメトリー
- クーロメトリー

etc……

技術と歩む 理経

株式会社 理経 日本総代理店 本社 〒160 東京都新宿区西新宿1-26-2 新宿野村ビル ☎03(345)1411
支店 〒530 大阪市北区中之島2-2-3ニチメンビル ☎06(201)2081 営業所 〒305 茨城県新治郡桜村吾妻3-10-6寿美ビル ☎0298(51)8555 営業所 〒450 名古屋市中村区名駅4-11-27第2豊田ビル東館 ☎052(581)0151
● お問い合わせは物性機器課まで


The Electrochemical Society of Japan