講演要旨集

電気化学協会

第 51 回 大 会

1984. 福　岡

電気化学協会第51回大会

講 演 要 旨 集

昭和59年 4 月28日（土）～30日（月）

九 州 大 学 筑 紫 キ ャ ン パ ス
（福岡県春日市春日公園 6 丁目 1 番地）

電気化学協会第51回大会プログラム

1984年4月28日(土)～30日(月)　九州大学筑紫キャンパス(福岡県春日市春日公園6丁目1番地)

	第1日・4月28日(土)	第2日・4月29日(日)	第3日・4月30日(月)
A会場	(9:30～17:45) 腐食・防食 A101～A116 電析 A117～A129	(9:00～12:45) シンポジウムS3 新しい電析技術の応用 S3-1～S3-4 A201～A207	(9:00～16:00) 電気化学反応 A301～A324
B会場	(9:30～18:00) 生物電気化学 B101～B112 シンポジウムS4 有機電極反応への機能性電極の応用 S4-1～S4-3 B113～B118 有機電気化学 B119～B122	(9:00～12:30) 有機電気化学 B201～B204 光電気化学 B205～B214	(9:00～16:00) 光電気化学 B301～B324
C会場	(9:30～17:45) センサー C101～C112 固体電解質 C113～C129	(9:00～12:15) 電子材料 C201～C213	(9:00～16:30) 電極反応 電極材料 C301～C326
D会場	(9:30～17:30) シンポジウムS2 新しい二次電池の展望 S2-1～S2-4 D101～D121	(9:00～12:45) 電池 D201～D215	(9:00～16:15) 電池 D301～D325
E会場	(9:30～17:30) シンポジウムS5 膜の制御機能 S5-1，S5-2 E101～E122	(9:00～13:00) 工業電解 E201～E216	(9:00～16:00) 工業電解 E301，E302 環境化学 E303～E313 高温化学・溶融塩 E314～E324
F会場		(9:00～12:00) シンポジウムS1 化学工業における技術革新の現状と展望 S1-1～S1-4 (12:05～12:45) 特別講演 J. O'M. Bockris 氏 (14:00～17:00) 各賞表彰・受賞講演 第3回 加藤記念講演	
展示会場	展示会	展示会	展示会
ミキサー懇親会会場	(18:15～19:30) ミキサー ビスタホール (筑紫キャンパス内)	(18:00～20:00) 懇親会 三鷹ホール (福岡市博多区綱場町2番2号 福岡第一ビル7階)	

A会場

第1日　(4月28日)

〔腐食・防食〕

(9:30～10:30) 座長　大塚俊明(北大工)

A101. 陽極溶解形態のコンピューターシミュレーション(第3報)形態変化に影響を及ぼす諸因子(東理大理工，職訓大)小浦延幸，°井手本　康，青柿良一

A102. 腐食評価へのFFTの応用(II)(東芝総研)°鈴木雅行，長谷部裕之，高林純一，佐藤祐一

A103. 高調波解析による腐食速度の測定(東工大工)°水流徹，三谷洋二，春山志郎

A104. 分極抵抗法を用いたI_3^-によるCuの腐食機構の解析(横浜国大工)朝倉祝治，和田厚生，橘川重郎，°佐藤敦信

(10:30～11:30) 座長　佐藤祐一(東芝電池)

A105. Cu^{2+}によるCuの腐食反応(横浜国大工)°和田厚生，朝倉祝治，橘川重郎，佐藤敦信

A106. MnO_4^-を含む硫酸溶液中におけるCuの腐食反応

（横浜国大工）°橘川重郎，朝倉祝治，和田厚生，佐藤敦信

A107. りん銅ろうによるろう付部の腐食メカニズム（三菱電機材料研）°松岡宏昌，松永義弘，出水通之輔

A108. りん銅ろうの腐食孔中での銅イオンの移動速度（三菱電機材料研）松岡宏昌，°松永義弘，武岡康男

（11:30～12:30）座長　水流　徹(東工大工)

A109. チタンのアノード酸化物皮膜のカソード還元処理による組織変化（北大工）°大塚俊明，増田　稔，佐藤教男

A110. ニッケル不働態皮膜における孔食発生機構の検討（職訓大，ＡＨＳジャパン）°青柿良一，綱島篤夫，牧野　徹

A111. 酸性塩化物溶液中のFe－Cr合金の不働態・過不働態溶解一回転二重リング・ディスク電極によるイオン分離の試み（小山高専）°奥山　優，糸井康彦

A112. 多サイクリング電位走査における鉄電極の光音響シグナルの応答（山口大工，東大工）°小倉興太郎，藤嶋　昭，長江泰雄，本多健一

（13:30～14:30）座長　奥山　優(小山高専)

A113. マクロセル腐食における液間電位差効果（東大生研）増子　昇

A114. 流動をともなう系での熱起電力と温度差質量移行（京大工）伊藤靖彦，°鎌田正裕，堀川俊治，大石　純

A115. ラジオトレーサーによる，高温・高濃度アルカリ中での鉄の挙動についての検討（京大工）森谷公一，伊藤靖彦，鎌田正裕，大石　純

A116. 管内流速増加による生物付着防止（関西電力総研，電力中研生物研）°川辺允志，安井勝美，池田　隆，坂口　勇

〔電　析〕

（14:30～15:30）座長　大野　涼(東工大総理工)

A117. Pb(Ⅱ)－Tl(Ⅰ) 混合水溶液の電解酸化により得られる電析酸化物の組成（東工大総合理工）°酒井政則，関根太郎

A118. Pb(Ⅱ)－Tl(Ⅰ) 混合水溶液の電解酸化により得られる電析酸化物の組成とその結晶構造との関係（東工大総合理工）°酒井政則，関根太郎

A119. Pb(Ⅱ)－Tl(Ⅰ) 混合水溶液の電解酸化により得られる電析酸化物の電解析出反応（東工大総合理工）°酒井政則，関根太郎

A120. $KF-Na_2B_4O_7-K_2MoO_4$ 溶融塩中でのモリブデンの電析（姫路工大）香山滉一郎，橋本雍彦，大森慎一郎，°寺脇和夫

（15:30～16:30）座長　青柿良一(職訓大)

A121. 低融点溶融塩浴からの高融点金属被膜の生成(Ⅲ)（山梨大工）平山成生，坂本俊樹，°初鹿敏明，鈴木　喬（昭和女子大）早川保昌

A122. ニッケル電析におよぼすアニオン種の影響（関東学院大工）°増田　隆，山下嗣人，杉田蔵信

A123. 太陽熱選択吸収用黒色ニッケル電着（名工試）°高木終司，渡辺　昭，清水　泰，榊原俊作

A124. 酸性浴からの金電析挙動（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

（16:30～17:45）座長　山下嗣人(関東学院大工)

A125. 核生成における不安定性一実験的検討(1)（ＡＨＳジャパン，職訓大）°牧野　徹，青柿良一

A126. 核生成における不安定性一実験的検討(2)（ＡＨＳジャパン，職訓大）°牧野　徹，青柿良一

A127. 無電解めっきにおける還元剤のアノード酸化反応（東工大総合理工）°大野　涼，（小松製作所）若林　理，（東工大工）春山志郎

A128. セラミックス上へのAgの無電解めっき（東理大理工）小浦延幸，°久保田淳

A129. 化学銅めっきにおける物質移動の効果（阪府大工）°松岡政夫，林　忠夫

第２日　（４月29日）

（シンポジウムＳ３
新しい電析技術の応用）

（9:00～10:00）座長　増子　昇(東大生研)

S3-1. 亜鉛－鉄族金属合金電気めっき鋼板（九大工）東　敬

A201. Pb－Sn合金電析に関する基礎的研究（室蘭工大工，大豊工業）°佐藤忠夫，太刀川哲平，岡本慎一

A202. ニッケルーチタン合金電着（阪府大工）藤田　実，福本幸男，°林　忠夫

（10:00～10:45）座長　春山志郎(東工大工)

S3-2. 複合電析（東大生研）増子　昇

A203. 電導性粒子を含む分散めっきの生成機構（阪府大工）°古川直治，見立武仁，林　忠夫

（10:45～11:45）座長　林　忠夫(阪府大工)

S3-3. パルス電析における最近の動向（九工大）細川邦典

S3-4. 高速度電析の最近の進歩（新日鉄）酒井完五

（11:45～12:45）座長　蒲田　稔(新日鉄)

A204. 銀電析反応に対するＰＲパルス電解の適用（阪府大工）°塙　哲郎，福本幸男，林　忠夫

A205. 銀のパルスの電析に及ぼす電解浴組成の影響（九工大）°谷村宏治，津留　豊，松永守央，細川邦典

A206. ハイドライド型エチルエーテル浴からのAlの溶解と電析（佐賀大理工）°中村博吉，芳尾真幸，永松政俊，青柳孝浩

A207. 溶融ギ酸アンモニウムおよびその関連浴からの電析（山梨大工）平山成生，°坂本俊樹，初鹿敏明，鈴木　喬

第３日　（４月30日）

〔電気化学反応〕

（9:00～10:00）座長　喜多英明(北大理)

A301. イリジウム電極上のメタノール電解酸化反応（北大触媒研）°荒又明子，延与三知夫

A302. Pd－Au合金電極上のメタノール酸化反応（北大触媒研）°延与三知夫，荒又明子，山崎忠良

A303. メタノール酸化に対する鉛－白金電極の活性増大機構（徳島大工）°松井　弘，久野武夫，寺沢敏夫

A304. 白金－スズ担持カーボン電極のメタノール陽極酸化活性（日産中研）中村正志

（10:00～11:00）座長　延与三知夫(北大触媒研)

A305. ＳＰＥ膜電極の挙動(4)－Au／ＳＰＥ上のCOの電気化学的酸化反応（北大理）°中島弘司，喜多英明

A306. 金電極－アルカリ性溶液における CO の酸化（北大理）°喜多英明，林　公隆，中島弘司

A307. Everit 塩を電極触媒とする CO のメタノールへの還元（山口大工）小倉興太郎，°渡辺浩康，金子　実

A308. 三相帯におけるＣＯの電気化学的還元反応の解析（山口大工）°小倉興太郎，渡辺浩康，金子　実

（11:00～12:00）座長　小倉興太郎(山口大工)

A309. 炭素担持貴金属触媒電極の基礎特性（山口大工）高須芳雄，°江浪永司，松田好晴

A310. 吸着アルカリ金属原子及び水分子のアルカリ溶液中の水素電極反応の活性に及ぼす影響（北大触媒研）°大森唯義

A311. Ｐｔ上での水素の吸着波形の変化（本多電機）°古賀靖信，保原照雄

A312. ＳＰＥ膜電極の挙動(3)白金両面メッキNafion 315膜電極による酸素および水素極（室蘭工大，北大理*）石川英彦，°冨士川計吉，喜多英明*

（13:00～14:00）座長　美浦　隆(慶大理工)

A313. 硫酸水溶液におけるニッケル電極の電位振動（阪市大工）°大橋邦夫，池沢泰蔵，平井竹次

A314. 水素電極反応に及ぼすハロゲンイオンの効果（阪市大工）°池沢泰蔵，大橋邦夫，平井竹次

A315. C_1燃料のアノード酸化反応における電極触媒能のUPD高揚に関する考察(5)（横浜国大工）寺崎　達，°神谷信行

A316. 電極反応の磁場効果（分子研）°渡辺　猛，坂田忠良，谷本能文，中垣良一、平松光夫，長倉三郎

（14:00～15:00）座長　大橋邦夫(阪市大工)

A317. 銀電極におけるアンモニアのアノード酸化と光照射の影響（芝浦工大工）°岡崎伸光，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎

A318. 機能性ミセルの静的パラメータとその酸化還元挙動（東工大工）星野勝義，°佐治哲夫，藤平正道，青柳　茂

A319. 銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトル(4) 1025 cm^{-1} band の挙動（立教大理）°鈴木雅博，斎藤　宏，池澤泰成，戸田源治郎，

A320. 電極被覆ピピリジン誘導体錯体膜での電荷移動反応（東農工大工）°小山　昇，大阪武男，後河内透

（15:00～16:00）座長　小山　昇(東農工大工)

A321. 五酸化バナジウムの電極挙動20（慶大理工）°杉浦英太郎，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

A322. 電気伝導性ガラスの電気化学的研究(3) V_2O_5－TeO_2系電子伝導性ガラスの水溶液中での電極挙動（慶大理工）°竹井勝仁，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

A323. 炭素繊維電極へのアニオンのインターカレーション（豊橋技科大）°前田康久，稲垣道夫

A324. 水溶液系のグロー放電電解におよぼす気体雰囲気の効果（青山学院大理工）°神崎　愷，平部昌弘，松本　修

Ｂ　会　場

第１日　（４月28日）

〔生物電気化学〕

（9:30～10:30）座長　軽部征夫(東工大資源研)

B101. PySSPy 修飾電極を用いたチトクロムＣの熱力学パラメーターの測定（熊本大工）°谷口　功，衛藤敬基，井関正博，山口博子，安河内一夫

B102. P.G.E.に吸着したミオグロビンおよびヘモグロビンの電気化学的挙動（熊本大工）°梅北和英，宮田英治，山口博子，谷口　功，安河内一夫

B103. 銀電極上に吸着したチトクロムC_3のSurface Enhanced Raman Scattering（横浜国大工）°川崎由明，小林勝義，仁木克己，

B104. チトクロムC_3の酸化還元電位について（横浜国大工）西村直樹，小林勝義，仁木克己

（10:30～11:30）座長　谷口　功(熊大工)

B105. ポリピロール膜中へのポルフィリンのドーピングと酸素還元反応（阪大工）°池田　修，岡林克明，吉田直嗣，田村英雄

B106. 水銀電極上における種々のタンパク質の電気化学挙動（横浜国大工）°古川光正，小林勝義，仁木克己

B107. 光合成微生物を用いる電池システム（東工大資源研）°梶原一人，池本尚人，松岡英明，軽部征夫，鈴木周一

B108. 電気パルス刺激を用いる細胞融合法（東工大資源研）°民谷栄一，松岡英明，軽部征夫，鈴木周一

（11:30～12:30）座長　仁木克己(横国大工)

B109. 細胞中に存在するＣｏＡの電極反応（東京農工大工）°松永　是，南波洋一，中島寿昭

B110. 光半導体微粒子による細胞活性の制御（東京農工大工）°松永　是，友田隆造，南波洋一

B111. シナプス前膜モデルによるケミカルコミュニケーション（筑波大物質）相澤益男，°篠原寛明，白川英樹

B112. 酵素反応における活性種の生成とその電気化学的検出（筑波大物質）°碇山義人，相澤益男

（シンポジウムＳ４
有機電極反応への機能性電極の応用）

（13:30～14:10）座長　平沢　冷(東大教養)

S4-1　化学修飾電極を用いた有機電極反応（東工大工）藤平正道

（14:10～14:50）座長　野中　勉(東工大総理工)

S4-2　半導体電極上での有機電極反応（熊本大工）谷口　功

（14:50～15:30）座長　野中　勉(東工大総理工)

S4-3　有機電極反応を利用した機能性電極の作製(広島大工)佐々木和夫

（15:30～16:15）座長　竹原善一郎(京大工)

B113. チトクロムＣの酸化還元波測定用修飾電極（熊本大工）°井関正博，谷口　功，山口博子，安河内一夫

B114. アニリン誘導体の電解酸化により作製した修飾電極の

電気化学的挙動（広島大工）木谷　晒，°矢野　潤，佐々木和夫

B115. 電極活性種で修飾したグラッシーカーボン電極上での溶存レドックス種の電極反応（広島大工）°Rafael E. VASQEZ，木谷　晒，佐々木和夫

（16:15～17:00）座長　佐々木和夫(広大工)

B116. 金属ポルフィリンを含む高分子修飾電極の酸素還元反応（早大理工，日女大家政）逢坂哲彌，西川雅夫，中村節子，°中村美知子，伊藤佳代子，丹羽早恵子

B117. キラルなポリマー被覆電極上におけるエナンシオ区別反応－動力学的電解光学分割－（東工大総合理工）°小森哲夫，野中　勉，洲上寿雄

B118. 改質Pt−SPEにおけるニトロベンゼン類の還元と反応選択性（京大工）小久見善八，°稲葉　稔，内田雅昭，大橋信一，竹原善一郎

〔有機電気化学〕

（17:00～18:00）座長　椚　　章(阪市大工)

B119. 水およびアセトニトリル中でのチモールの電解酸化（熊本大工）°吉田貴輝，藤安毅志，山口博子，谷口　功，安河内一夫

B120. アセトニトリル中におけるo－フェニレンジアミンの陽極酸化（熊本大工）°村上　寛，山口博子，谷口　功，安河内一夫

B121. P－キシレンの電解酸化によるP－トルアルデヒドの合成（山口大工，スガイ化学*）°松田好晴，木村秀樹，中川勝太*，出原正孝*

B122. 二酸化鉛電極上でのシクロアルカノンの電解酸化（広島大工）°羽藤一仁，平野義信，原田純二，九内淳堯，佐々木和夫

第２日（４月29日）

〔有機電気化学〕

（9:00～10:00）座長　安河内一夫(熊大工)

B201. アセトフェノン類およびベンゾフェノン類の電解還元後続反応（大分大工）°江頭直義，滝田祐作，堀　文昭

B202. 1－メチルスルフィニル－1－メチルチオ－1－アルケン類の電解還元（阪市大工，阪市大理*）椚　章，°蕪　敏夫，阿部　恭*，平井竹次

B203. 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－銀電極の場合－（化技研）°西原千鶴子，新藤　斎，平石次郎

B204. 硝酸塩－低級飽和脂肪酸塩混合水溶液の陽極酸化による硝酸エステル生成反応の速度論的検討（東工大総合理工）°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

〔光電気化学〕

（10:00～11:00）座長　坂田忠良（分子研）

B205. 半導体粉末存在下での芳香族化合物の光触媒ハロゲン化（熊本大工）°林田輝昭，松落一徳，山口博子，谷口　功，安河内一夫

B206. フェントン試薬による低級脂肪酸の分解Ⅲ（芝浦工大）°山田隆行，平野克比古，浅見雄作，高木亮一郎，矢木真人，（奈良高専）泉生一郎

B207. 光触媒によるオレフィンの光水素添加反応（東大工）°藤嶋　昭，馬場　涼，中林誠一郎，本多健一

B208. 乳酸を反応物として光触媒反応をした時の生成物の半導体依存性（明星大，分子研）°原田久志，坂田忠良，上田豊甫

（11:00～12:00）座長　藤嶋　昭(東大工)

B209. 有機酸の光触媒反応（分子研）°坂田忠良，橋本和仁

B210. 光触媒反応と発酵の反応 ── グルコースとアンモニアからのアミノ酸生成 ──（阪大産研）°川合知二，藤井政俊，神戸士郎，中松博英，河合七雄

B211. n－Siを用いた複合電極系の光電池特性と有機物分解反応（早大理工）°弘田成弥，林　豪敏，仲森智博，逢坂哲彌

B212. 光触媒による水性ガス反応（北大触媒研）°山口経一，佐藤真理

（12:00～12:30）座長　川合知二(阪大産研)

B213. 光触媒反応を利用したTiO_2粉末の光浮遊選鉱（名工大，東大工）°加藤民彦，藤嶋　昭，前川悦朗，本多健一

B214. n型酸化チタン／水溶液界面に於ける光によって生成する表面準位に対する溶液種の効果（東大生研）°相楽隆正，會川義寛，鋤柄光則

第３日（４月30日）

〔光電気化学〕

（9:00～10:00）座長　藤平正道(東工大工)

B301. 複合系半導体光触媒の設計（阪大産研）°神戸士郎，藤井政俊，川合知二，河合七雄

B302. 半導体微粒子の光触媒活性と電子物性(Ⅱ)（阪大産研）°藤井政俊，川合知二，中松博英，河合七雄

B303. 光触媒反応における表面の効果（阪大産研）°中松博英，川合知二，河合七雄

B304. TDR法による光触媒反応の検討(Ⅱ)（東大工）°中林誠一郎，藤嶋　昭，本多健一

（10:00～11:00）座長　河合七雄(阪大産研)

B305. ローダミンBによる分光増感光電流の再検討－基板半導体の影響（東大工）°中尾正史，伊藤公紀，渡辺　正，本多健一

B306. 金および酸化スズ透明電極での色素増感機構（東工大工）井上祥史，佐治哲夫，°藤平正道，青柳　茂

B307. 電解共析法で造ったⅢ－Ⅴ族元素の二元系共析皮膜の光変換機能について（名工試）°中川一兵，伊勢田耕三，清水　泰

B308. αFe_2O_3を基体にした導電性酸化物半導体の光変換機能について（名工試）°中川一兵，伊勢田耕三，高木弘義

（11:00～12:00）座長　田中　誠(阪府大工)

B309. レーザー光パルスに対する半導体－電解質溶液界面の過度応答(Ⅱ)（分子研）°坂田忠良，橋本和仁

B310. 光電極反応の過度応答測定(3) CdS電極の光電流初期応

答（東大工）°中尾正史，伊藤公紀，本多健一

B311. 光電極反応の過度応答測定(4)酸化物半導体薄膜電極における光電流初期過程について（東大工）°伊藤公紀，中尾正史，中林誠一郎，本多健一

B312. SnO_2／中心金属置換クロロフィルα単分子膜電極のアノード光応答(3)混合単分子膜（東大工）°渡辺　正，町田克一，本多健一

（13:00～14:00）座長　渡辺　正(東大工)

B313. パラジウムシリサイド電極の光アノード特性（早大理研）松本　聡，弘田成弥，°林　豪敏，逢坂哲彌，岩木正哉，高橋勝緒

B314. Au／クロロフィルα／ポリビニルアルコール／Au光電池（阪府大工）°上原　赫，田中　誠

B315. 色素ー半導体電極を用いた光電気化学電池の過渡応答（分子研）°橋本和仁，坂田忠良

B316. アモルファスシリコン薄膜電極を用いた電気化学的光電池（阪大基礎工）°坂井裕一，松村道雄，中戸義禮，坪村　宏

（14:00～15:00）座長　相澤益男(筑波大物質系)

B317. PAS，XPSによるTiO_2電極の表面分析（九工大）野上暁一

B318. La^{3+}をドープしたn型$SrTiO_3$電極における sub-band gap statesの形成（朝鮮大理，仏CNRS固化研）°張炳泰，G.CAPMET

B319. フタロシアニン／無機半導体接合系の光電流に及ぼす雰囲気の影響（横浜国大工）°朝日聰明，湯田坂雅子，中西和美

B320. シリコン半導体電極の酸化的および還元的腐食反応（阪大基礎工）°上田哲也，栄木祥裕，中戸義禮，坪村　宏

（15:00～16:00）座長　藤嶋　昭(東大工)

B321. 半導体電極上の水電解における金属メッキの影響(3) GaAs電極上のメッキ金属による触媒作用（室蘭工大，北大理）飛騨俊秀，°冨士川計吉，魚崎浩平，喜多英明

B322. P－GaAs上での水素発生反応に及ぼす金属イオン処理の影響（北大理）°魚崎浩平，喜多英明

B323. 粒状金属薄膜をコートしたSi電極の光電気化学的性質(II)（電通大）°森崎　弘，佐藤めぐみ，小野　洋，矢沢一彦

B324. ポリアセチレン膜の光電気化学ドーピング（筑波大物質）°相澤益男，渡辺　滋，篠原寛明，白川英樹

C　会　場

第1日　（4月28日）

〔センサー〕

（9:30～10:30）座長　荒井弘通(九大総理工)

C101. 微多孔ポリマーフィルムを用いた湿度センサ（愛媛大工）°酒井義郎，定岡芳彦

C102. グラフトコポリマーを用いた湿度センサ（愛媛大工）°酒井義郎，定岡芳彦，渡辺　昇，池内和久

C103. 高分子ー電解質複合体を用いた湿度センサ（愛媛大工）定岡芳彦，°秋山　久，酒井義郎

C104. リン酸塩ーシリコン系焼結体を用いた湿度センサ（愛媛大工）°定岡芳彦，酒井義郎

（10:30～11:30）座長　酒井義郎(愛媛大工)

C105. スピネル型酸化物湿度センサの感湿シミュレーション（九大総合理工）°一ノ瀬治紀，清水康博，荒井弘通，清山哲郎

C106. ペロブスカイト型酸化物を用いた半導体型酸素センサー（九大総合理工）°福山良樹，成清友希，荒井弘通，清山哲郎

C107. フッ化物イオン導電体を用いた低温作動型ガスセンサー（新居浜高専*，九大総合理工）°桑田茂樹*，三浦則雄，山添　昇，清山哲郎

C108. （中　止）

（11:30～12:30）座長　岡田元次(愛媛大工)

C109. プロトン導電体を用いた低温作動型ガスセンサーの研究(III)電流検出型H_2, COセンサー（九大総合理工）°加藤　寛，三浦則雄，山添　昇，清山哲郎

C110. Pd－SnO_2ガスセンサ上の酸素の吸着状態に影響する諸因子の検討（長崎大工）°江頭　誠，中島真砂代，松尾勝秀，川角正八

C111. 金属／絶縁体／金属接合によるSiH_4ガスセンサー（阪大基礎工，スタンダードテクノロジ）°安藤　修，本間和彦，山本直登，坪村　宏，三平　博，小野弘文

C112. 多極型酵素センサーによる鮮度測定（東工大資源研，東京水産大）°軽部征夫，松岡英明，渡辺悦生，鈴木周一

〔固体電解質〕

（13:30～14:30）座長　山本直登(阪大基礎工)

C113. 光照射した$Ag^{36}Cl$結晶中の^{36}Clの拡散（宮崎大工）°竹井国雄，杉原一男，入佐俊一郎，日高宗徳，萩原　仁

C114. 塩化バリウムー塩化鉛(II)混合系の固体電解質の特性（東北工大）°小野寺義雄，新関良夫，斉藤周史，高木　修

C115. Ag－RbAg_4I_5系における過渡電位特性について（愛媛大工）°土井嗣裕，岡田元次，酒井義郎

C116. Ag－KAg_4I_5系における界面特性について（愛媛大工）°岡田元次，酒井義郎

（14:30～15:30）座長　山内　繁(東大工)

C117. アンチモン酸におけるプロトン導電機構の検討（九大総合理工）°小澤芳弘，三浦則雄，山添　昇，清山哲郎

C118. $ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2$系の複素インピーダンス（豊田中研）松井　昇

C119. 固体電解質を用いた酸素センサーにおける銀電極の分極特性（阪大工）°荒川　剛，杉村　博，塩川二朗

C120. 溶融炭酸塩中でのジルコニアセンサー（京大工）伊藤靖彦，°都留　潔，大石　純

（15:30～16:30）座長　松井　昇(豊田中研)

C121. CaO－CeO_2複合酸化物酸素イオン導電体における添加物効果（九大総合理工）°国崎敏哉，荒井弘通，清山哲

郎

C122. $^{17}O-NMR$ による Y_2O_3 doped－CeO_2 内の欠陥の運動に関する研究（東大工）°布田　潔，岸尾光二，山内繁，笛木和雄

C123. $SrZrO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物における酸素イオン伝導及び電子伝導（九大総合理工）°成清友希，翁長一夫，荒井弘通，清山哲郎

C124. $^{27}Al-NMR$ による $LaAlO_3$ の酸化物イオン拡散の研究（東大工）°高橋　康，岸尾光二，山内　繁，笛木和雄

（16：30～17：45）座長　山添　昇(九大総理工)

C125. $La_{2-x}Sr_xNO_{4-\delta}$ の性質とアルカリ水溶液中の酸素電極特性（三重大工）°武田保雄，高田登志広，菅野了次，山本　治

C126. リチウム電池用遷移元素添加 Fe_3O_4 スパッタ薄膜の構造と正極特性（日立中研）°伊藤由喜男，桐野文良，宮内克己，工藤徹一

C127. リチウム電池用 $V_2O_5-MO_3$（M＝Mo，W）系非晶質薄膜の正極特性（日立中研）°桐野文良，伊藤由喜男，兼堀恵一，宮内克己

C128. $Na_2SO_4-Ln_2(SO_4)_3-SiO_2$ 3成分系固体電解質の起電力特性（阪大工）°今中信人，山口泰男，足立吟也，塩川二朗

C129. モリブドリン酸固体電解質燃料電池の水素極触媒（阪工試，立命館大理工）°中村　治，荻野　勲，山本善史，中村知志

第2日　（4月29日）

〔電子材料〕

（9：00～10：00）座長　江頭　誠(長崎大工)

C201. Zn_3P_2 イオンプレーティング膜を用いた接合系特性（横浜国大工）°長谷川光利，湯田坂雅子，中西和美

C202. 電界スプレー法による $CuInS_2$ 膜生成（横浜国大工）°中島靖雄，湯田坂雅子，中西和美

C203. In_2Te_3 蒸着膜の熱処理効果と生成膜の接合特性（横浜国大工）°松浦　淳，湯田坂雅子　中西和美

C204. PVDF－無機半導体の接合特性（横浜国大工）°三田和弘，南　直樹，中西和美

（10：00～11：00）座長　山崎陽太郎(東工大総理工)

C205. SSD法による Zn_3P_2 の生成（横浜国大工）山崎利幸，愛川浩功，湯田坂雅子，中西和美

C206. SSD法による化合物半導体の結晶生成状態（日本化学工業，横浜国大工）°愛川浩功，湯田坂雅子，中西和美

C207. 分子線エピタキシー（MBE）法によるGaAs，AlGaAs の成長（日本工業大，東京工高*）°鈴木敏正，大川一彦，曹田　昇，中村洋一*

C208. ルチル（101）基板面上に析出した酸化スズ薄膜の導電性（佐賀大理工）池田　進，°永野正光

（11：00～12：15）座長　中西和美(横国大工)

C209. 光磁気記録に用いるGd－Fe垂直磁化膜の真空蒸着法による合成(I)（東工大総理工）°橋本真吉，山崎陽太郎並河　建，佐藤　実

C210. GaSe 蒸着膜の特性（都立大工）°志村美知子，金雅克，馬場英夫

C211. 陽極酸化アルミナ皮膜のポア中に封入した EuTb 蛍光体のPL特性（都立大工，日本メクトロン）°勝野正和，森崎重喜，馬場宜良，川田淳一郎

C212. 高分子－無機導電性粉体複合膜エレクトロクロミック表示素子の電気化学反応挙動（三菱電機材料研）°野村健次，増見達生，出口弘子，小野　博

C213. 電着モリブデン酸化物薄膜のエレクトロクロミズム特性（都立大工）°西山直樹，森崎重喜，馬場宜良

第3日　（4月30日）

〔電極反応・電極材料〕

（9：00～10：00）座長　徳田耕一(東工大総理工)

C301. 水－アセトニトリル混合溶媒中でのイオン導電率と水のプロトンのNMR化学シフト（埼玉大理）°守永健一，宮地　精

C302. ハロゲンイオンの溶媒和に関する水および非水溶媒の電子受容力（北大触媒研）°能登谷玲子，松田秋八

C303. ニッケル(II)および亜鉛(II)錯体の構造と反応性との関連（東工大総合理工）大瀧仁志

C304. プルシアンブルーECDのメモリーに及ぼす酸素の影響（セイコー電子工業）°作原寿彦，安宅龍明，岩佐浩二

（10：00～11：00）座長　細川邦典(九工大)

C305. 水溶液系におけるポリピロール膜の電気化学合成とそのエレクトロクロミズム（筑波大物質）相澤益男，°篠原寛明，白川英樹

C306. 電極上に単分子層状に吸着したポリピリジン金属錯体の電極反応の解析（東工大総合理工）°大福英治，青木幸一，徳田耕一，松田博明

C307. 電極上に単分子層状に吸着したポリピリジン金属錯体の mediation 効果（東工大総合理工）°大福英治，平田功，青木幸一，徳田耕一，松田博明

C308. 可逆，準可逆および非可逆系におけるノーマルパルスボルタンメトリーの理論（東工大総合理工）°青木幸一，徳田耕一，松田博明

（11：00～12：00）座長　大瀧仁志(東工大総理工)

C309. 電極表面吸着種のラマン散乱(6)　有機分子の競争吸着（東大工）°渡辺　正，川並　修，本多健一

C310. 光音響法による電極表面プロフィールの測定III（九工大）°小林秀史，高上僚一，松永守央，細川邦典

C311. 背面検出光音響法による鉛酸化物被膜の研究（九工大）°舛田松夫，高上僚一，松永守央，細川邦典

C312. 相関光音響分光法の電極表面状態研究への適用(I)（九工大）°高上僚一，松永美智也，松永守央，細川邦典

（13：00～14：00）座長　山川宏二(阪府大工)

C313. チャンネル・フロー電極の過渡応答によるアノード溶解の研究（東工大工）°水流　徹，湯浅俊哉，西村俊弥，春山志郎

C314. 酸－塩基緩衝液の流れを用いる酸－塩基のフローインジェクション電位差分析（九大工，電気化学計器*）°畦森

智恵，今任稔彦，石橋信彦，江藤幹愛*，伊東　哲*，浅野泰一*

C315. 円筒電極におけるサイクリック・ボルタンメトリー（東工大総合理工）°本田克哉，青木幸一，徳田耕一，松田博明

C316. 鉄中の水素透過の電気化学的測定法の検討（九大工）°林　安徳，岡田道哉

（14：00～15：15）座長　林　安徳(九大工)

C317. 水素含有量より見た Nelson 図の見直し（阪府大工）椿野晴繁，安藤敦司，°山川宏二

C318. 電気化学測定法による高温型水素検出器の開発（阪府大工）椿野晴繁，安藤敦司，°山川宏二

C319. ジルコニウムの水素吸収速度（京大原子エネルギー研）°内藤静雄，端野朝康

C320. 水素－ハフニウム系状態曲線（京大原子エネルギー研）°由良慶太，馬淵真人，内藤静雄，端野朝康

C321. フッ化物を用いたＣＶＤ法による炭化タングステンの生成－添加ハイドロカーボンの影響－（京大工）渡辺信淳，°寺田　剛，鄭　容宝，中島　剛

（15：15～16：30）座長　東原秀和(京大工)

C322. タンタル酸塩単結晶の合成とその性質（山梨大工）°児島弘直，田中　功

C323. イオン注入法による鉄表面の着色（I）（埼玉工大工，理研）°岡部芳雄，高橋勝緒，岩木正哉

C324. イオン注入したグラシーカーボンの表層組成と電気化学的性質（理研，東レ開発研*）°高橋勝緒，吉田和夫*，岩木正哉

C325. 酸素発生反応としての硫酸塩の熱分解（横浜国大環境研）°田川博章，川辺勝也

C326. SiO_2-ZrO_2 系非晶体の低温合成（関西大工）°門側幸宏，山手　有

D　会　場

第１日　（４月２８日）

（シンポジウムＳ２　新しい二次電池の展望）

（9：30～10：30）座長　高須芳雄(山口大工)

D101. 多孔質炭素正極集電子を用いる Na／X型溶融塩電池の挙動（九工大）°松永守央，北川幸平，衛藤伸生，細川邦典

D102. 四塩化テルルを用いる Na／X型溶融塩電池の挙動（九工大）°松永守央，津田一博，北川幸平，細川邦典

D103. ＮＡＳＩＣＯＮを用いる Na／X型溶融塩電池の研究（九工大）合田　卓，松永守央，細川邦典

D104. Al／FeS_2型溶融塩二次電池における溶融塩浴の構造解析（東理大理工）°高橋節子，小浦延幸

（10：30～11：30）座長　竹井国雄(宮崎大工)

S2－1. 新しい二次電池の動向（阪大工）田村英雄

S2－2. エネルギー貯蔵用二次電池（阪工試）高橋祥夫

（11：30～12：45）座長　山下正通(同志社大工)

D105. Al／FeS_2 型溶融塩二次電池の正極の開発（第７報）添加物効果および充放電サイクル特性の解析（東理大理工）°高見則雄，小浦延幸

D106. Al／FeS_2 型有機溶媒系二次電池の正極反応および添加剤効果（東理大理工）由井俊毅，°小浦延幸

D107. 有限要素法による Na／S 電池の性能解析（第２報）（日立・日立工場）川本広行，°波東久光

D108. ナトリウム－硫黄電池の構造が電池性能に及ぼす影響（第２報）（日立・日立工場）川本広行

D109. ナトリウム－硫黄電池に用いる固体電解質の劣化・破損のメカニズム（第１報）（日立・日立工場）川本広行

（13：30～14：30）座長　逢坂哲彌(早大理工)

D110. レドックスフロー電池用電極材料の性能評価（横浜国大工）°八田直樹，太田健一郎，高橋正雄

D111. 液透過型二次電池に関する研究（同志社大工）°山下正通，竹村英昭，窪川真男

D112. 鉛蓄電池両極活物質の充電反応に対する硫酸濃度の影響（京大工）°金村聖志，竹原善一郎

D113. 伝達関数の高調波成分と電池の放電状態（阪工試）°岡崎　進，樋口俊一，高橋祥夫

（14：30～15：30）座長　高橋正雄(横浜国大工)

S2－3　溶融塩の新しい二次電池への応用（九工大）松永守央

S2－4　新しいマイクロ電池の二次電池化の可能性（京大工）竹原善一郎

（15：30～16：30）座長　堀　善夫(千葉大工)

D114. 水素吸蔵合金の電池への応用（松下電器中研）°生駒宗久，川野博志，柳原伸行

D115. ポリピロールを利用した高密度電池における充放電特性のインピーダンス法による検討（早大理工）°谷ッ田雄司，酒井浩志，逢坂哲彌

D116. リチウム二次電池用正極活物質としての $(Nb_{1-x}V_x)_2O_5$（$0 \leqq x \leqq 1$）の充放電特性（岩手大工）熊谷直昭，石山一郎，丹野和夫

D117. リチウム・非水系電池二酸化チタン正極中でのリチウムの拡散の可逆性と電解質溶媒の効果（京大工）竹原善一郎，能間俊之，°金村聖志，西村直彦

（16：30～17：30）座長　山本善史(立命館大理工)

D118. ポリアニリンを用いる２次電池 (III)（広島大工）木谷晴，°賀屋雅詔，佐々木和夫

D119. 新正極活物質群 MX_5 の電池特性（電電公社茨城研）°岡田重人，大塚秀昭，山木準一，岡田武司

D120. ジアルコキシエタン系電解液を用いるリチウム二次電池（山口大工）松田好晴，°森田昌行，要田壮史

D121. エーテル系溶媒を含む有機電解液を用いるリチウム二次電池の充放電特性（山口大工）松田好晴，°高田堅一，森田昌行

第２日　（４月２９日）

〔電　　池〕

（9：00～10：00）座長　熊谷直昭(岩手大工)

D201. リチウムイオンを含む有機非水電解液中での活性炭電極のカソード特性（山口大工）°高須芳雄，椎木政夫，松田好晴

D202. フタロシアニン錯体を正極活物質に用いるリチウム電池のガス発生特性（電電公社茨城研）°荒川正泰，山木準一，岡田武司

D203. フッ素系黒鉛層間化合物より合成した（$C_2F)_n$ の熱処理による構造及び電気化学的特性の変化（京大工）渡辺信淳，°守家浩二，萩原理加，中島　剛

D204. フッ素化活性炭素繊維を正極とするリチウム電池（I）（京大工）°東原秀和，角野広平，渡辺信淳

（10：00～11：00）座長　松田好晴(山口大工)

D205. V_2O_5 単結晶のＰＣ溶液中における電極挙動（慶大理工）°中川和明，高山剛弘，村主欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

D206. β－相リチウム・バナジウムブロンズのＰＣ溶液中における電極挙動（慶大理工）°山本　進，村主欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

D207. V_6O_{13} などバナジウム酸化物のＰＣ溶液中における電極挙動（慶大理工）°田中　巧，村主欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

D208. 電気伝導性ガラスの電気化学的研究(2)　V_2O_5 を主成分とする電子伝導性ガラスの非水溶媒中の還元挙動（慶大理工）°山懸繁樹，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

（11：00～12：00）座長　小浦延幸（東理大理工）

D209. Li_3N－LiI 系固体電解質と PbI_2 との化学反応性（日立マクセル技研）°長井　龍，和田秀一，川上　章

D210. 銀－酸化銀電極に関する研究（第７報）　銀－酸化銀電極の電極挙動におよぼす水酸化セシウムの影響（立命館大理工）°山本善史，稲毛　剛

D211. 水素透過法によるヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応機構の解析（その４）（同志社大工）山下正通，福永孝夫，°藤原　淳，平井哲弘，中島伸幸，竹村英昭

D212. アルミニウム一次電池の開発（第５報）　試作乾電池の特性（千葉大工）°堀　善夫，（住友アルミ製錬）高尾順三，（住友化学）庄門博志

（12：00～12：45）座長　高橋祥夫(阪工試)

D213. 自動車用鉛電池の充電性状（豊田中研）二宮　清

D214. 鉛・酸蓄電池電極における反応進展（豊田中研）°大矢　豊，小木曽　毅，阿部勝司，吉田　仰

D215. 鉛蓄電池用 Pb－Sb 合金グリッドの硫酸溶液中におけるアノード・カソード分極挙動（立命館大理工，京大工）°山本善史，南部　優，竹原善一郎

第３日　（４月３０日）

〔電　　池〕

（9：00～10：00）座長　松木健三(山形大工)

D301. 炭酸マンガンの酸化反応時の水蒸気共存効果（長岡技大）田辺伊佐雄，倉本雅文，°加藤善二

D302. アルカリー MnO_2 型を対象としたＣＭＤの最適重質化方法と放電特性に及ぼす粒度の影響（長岡技大，有明高専）田辺伊佐雄，°宮本信明，加藤善二

D303. $ZnCl_2$ 型を対象とした酸化ＣＭＤ間欠放電時の Voltage recovery 現象（長岡技大，有明高専，東邦亜鉛）田辺伊佐雄，°工藤大和，加藤善二，宮本信行

D304. $ZnCl_2$ 型を対象とした酸化ＣＭＤとＥＭＤ及びＮＭＤの併用について（長岡技大，有明高専，東邦亜鉛）田辺伊佐雄，°富井奎司，加藤善二，宮本信行

（10：00～11：00）座長　酒井貴史(三洋電機)

D305. Li－MnO_2 型を対象としたＣＭＤの最適重質化方法（長岡技大，有明高専）田辺伊佐雄，°宮本信明，加藤善二

D306. 密閉型ニッケル・カドミウム電池の性能におよぼす電池構成圧の影響（関東学院大工）杉田蔵信，宮武俊弘，°佐々木　康，細井　勉

D307. 炭素を含有した焼結式ニッケル基板の電位挙動と耐アノード酸化性（日本電池）°遠藤正則，安田秀雄，山地正矩，岩井克爾，麻田亀雄

D308. Al－空気電池における高分子腐食抑制剤の添加効果（電電公社茨城研）°平井敏郎，山木準一，岡田武司

（11：00～12：00）座長　田辺伊佐雄(長岡技大)

D309. ペロブスカイト型構造を有するマンガン酸化物電極上でのカソード酸素還元（山形大工）松木健三，°杉本明彦，森　重哉，鎌田　仁

D310. 酸素還元電極触媒としてのマンガン酸化物（山形大工）°松木健三，森　重哉，高橋岳雄，鎌田　仁

D311. メタノール電極触媒（Ｗ，Ｍｏ）Ｃの活性化処理－直接型メタノール燃料電池の研究（11）（日立中研）°川村　剛，岡本博司，石川　晃，工藤徹一

D312. 藻燃料電池（理研）°田中和子，玉虫伶太，松田　清

（13：00～14：00）座長　城上　保(東芝総研)

D313. 空冷式リン酸型燃料電池の特性(VI)（三洋電機中研）°西岡正人，三宅泰夫，井出正裕，酒井貴史

D314. リン酸電解質燃料電池－ハイブリッドセルの特性(2)（東芝総研）°上野三司，瀬川　昇，城上　保

D315. リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックス(3)（三菱電機中研）°光田憲朗，三好英明，村橋俊明，平田郁之

D316. リン酸型燃料電池用電極触媒のシンタリング特性(II)（三菱電機中研）°荒金　淳，村橋俊明，平田郁之

（14：00～15：00）座長　田村弘毅(日立日立研)

D317. 溶融炭酸塩燃料電池の研究（I），酸素極反応の速度論的検討（東北大工）°内田　勇，麦倉良啓，黒江　聡，板谷謹悟，外島　忍

D318. 溶融炭酸塩燃料電池の研究(2)，伝導性酸化物上での酸素極反応（東北大工）°内田　勇，麦倉良啓，黒江　聡，板谷謹悟，外島　忍

D319. シート成形法による溶融炭酸塩燃料電池電解質板の試作（東芝総研）°宗内篤夫，村田謙二

D320. 溶融炭酸塩燃料電池カソードのニッケル溶出の低減の検討（東芝総研）小川　斗，瀬田曜一，村田謙二

（15：00～16：15）座長　内田　勇(東北大工)

D321. 溶融炭酸塩型燃料電池の電解質マトリックス材（日立日立研）°岡田秀夫，岡部　重，岩瀬嘉男，竹内将人，田村弘毅

D322. 小型燃料電池の基本特性の解析（東芝）°酒井勝則，青木　努，桑原　武

D323. 溶融炭酸塩燃料電池の研究－アノード電極の電気化学的性質の検討－（富士電機総合研）松本浩造，°荻野慎次，丸山晋一，仲西恒雄

D324. 溶融炭酸塩型燃料電池の開発(1)（三菱電機）°佐藤一直，漆畑広明，松村光家，村橋俊明，平田郁之

D325. 溶融炭酸塩型燃料電池の評価に関する研究（I）諸運転条件下での基本特性（電力中研）°渡辺隆夫，堀内長之，石川力雄

E　会　場

第1日　（4月28日）

シンポジウムS5　膜の制御機能

（9:30～10:45）座長　松本　修(青山学院大理工)

E101. プラズマ重合高分子複合膜の気体透過（長崎大工）°川上満泰，山下幸則，岩本正和，鹿川修一

E102. グロー放電重合によるシリコン系高分子膜のガス透過特性（北九州高専）°原口俊秀，井手俊輔，猪狩重雄，金崎健児

E103. プラズマ重合法によるフルオロカーボン薄膜の調製とその酸素分離特性（九大工，北九州高専）°寺田一郎，梶山千里，高柳素夫，原口俊秀

E104. 高分子／液晶／フルオロカーボン三元複合膜による酸素選択透過機能の制御（九大工，三井東圧）鷲巣信太郎，梶山千里，高柳素夫，大森　洋

E105. Nafion 中のガス透過（京大工）小久見善八，°黒江徹，竹原善一郎

（10:45～11:45）座長　小久見善八(京大工)

E106. Nafion 膜及びその金属複合膜の気体透過性（阪工試）°境　哲男，竹中啓恭，川見洋二，若林　昇，鳥養栄一

E107. 高分子／液晶複合膜の電場による分子配向状態と気体透過性（九大工）°西本　修，寺田一郎，鷲巣信太郎，梶山千里，高柳素夫

E108. テトラエチレンペンタミン／Cu (II) 液膜中の CO の促進輸送（長崎大工）°川上満泰，長野洋己，岩本正和，鹿川修一

E109. 含窒素芳香族化合物電解重合膜の物性と機能（東農工大工，東工大総合理工）°小山　昇，大坂武男，平林和彦，千葉和幸，大貫由紀夫，松田博明

（11:45～12:30）座長　君塚英夫(九大理)

S5－1　気体透過膜の現状と将来（九大工）梶山千里

（13:30～14:15）座長　中塩文行(九大工)

S5－2　膜分離の現状と将来（横浜国大工）大矢晴彦

（14:15～15:30）座長　鹿川修一(長崎大工)

E110. フッ素系アニオン交換膜の特性（東洋曹達，相模中研*）°清田　徹，秋元　明，松井清英*，近藤　聖*

E111. クラウンエーテル含有液体膜のアルカリ金属イオン間選択透過性（九大工）°今任稔彦，片平正宏，犬童靖浩，正留　隆，石橋信彦

E112. 乳化型液膜による金属イオンの濃縮機構（九大工）°松本道明，近藤和生，中塩文行

E113. ネルンストープランク式と非平衡熱力学（九大理）君塚英夫

E114. 膜透過係数マトリックスにおける相反関係（九大理）°梁元　康，君塚英夫

（15:30～16:30）座長　板谷謹悟(東北大工)

E115. 高分子／液晶複合極薄膜のイオン及び気体透過性（九大工）°菊池裕嗣，熊野厚司，末宗文男，鷲巣信太郎，梶山千里，高柳素夫

E116. 人工脂質による累積膜の水，イオン透過性（九大工）熊野厚司，°梶山千里，高柳素夫，国武豊喜

E117. フェロセンを固定化したベシクルの電気化学的挙動（東工大工）°佐治哲夫，藤平正道，青柳　茂

E118. ビオロゲン構造を有する高分子膜の電子輸送制御（筑波大物質）°相沢益男，矢吹聡一，（東工大資源研）遠藤　剛，田代和宏，南部洋子，大河原　信

（16:30～17:30）座長　池田章一郎(名工大)

E119. プルシアンブルー及び類似体薄膜中の電子移動反応（東北大工）°板谷謹悟，貴堂宏和，内田　勇，外島　忍

E120. アントラキノン・フェロセン単分子層修飾電極（東工大工）°藤平正道，荒木敏成，佐治哲夫，青柳　茂

E121. 酵素膜のスイッチ制御（東工大資源研）°松岡英明，軽部征夫，鈴木周一

E122. 膜制御を利用したバイオセンサー（東工大資源研）°軽部征夫，鈴木周一

第2日　（4月29日）

〔工業電解〕

（9:00～10:00）座長　田坂明政(同志社大工)

E201. 複極性固定層電極における電流経路と電流効率（九大工）諸岡成治，木村岳司，°草壁克己，加藤康夫

E202. 有限要素法による2次元電解槽モデルの2次電位，電流分布解析（ペルメレック電極，東工大総合理工）°鍋　善則，青木幸一，徳田耕一，松田博明

E203. 炭素鋼，合金鋼をパルス電解溶出した場合のカソード電流効率（機械技研）°山本秀夫，近森邦夫，前田龍太郎

E204. 水素発生用カソード材の表面改質と電気化学的特性（九工大）°津留　豊，日浦広実，松永守央，細川邦典

（10:00～11:00）座長　太田健一郎(横国大工)

E205. ラネー状 Ni 電極の水素電極反応特性（北大触媒研）°延与三知夫，町田憲一

E206. 酸化物電極を用いた二酸化炭素の電解還元（愛媛大工）°岡田元次，橋本邦人，酒井義郎

E207. 食塩電解用陽極の開発（日本カーリット・研究所）°品川昭弘，金井英夫，板井玲一

E208. 食塩電解用活性陰極の電気化学的特性の解析（東洋曹達）°福田健市，毛利　隆，藤本敏明，杉森正敏

（11:00～12:00）座長　諸岡成治(九大工)

E209. 金属電極作成のための白金族塩化物の熱分解反応（横浜国大工）星野謙一，神谷信行，°太田健一郎，高橋正雄

E210. 酸化イリジウム系熱分解被覆チタニウム電極の熱分解条件と電極特性（横浜国大工）°苅込時夫，高橋正雄

E211. 白金族酸素発生アノードの損耗に及ぼす溶液組成の影響（横浜国大工）苅込時夫，°高橋正雄

E212. 白金族アノードの損耗に及ぼす有機物質の影響（横浜国大工）°梶原さをり，苅込時夫，太田健一郎，高橋正雄

（12:00～13:00）座長　伊藤靖彦(京大工)

E213. 低水素過電圧カソード材料の開発における電極の有効表面積の増大効果（横浜国大工）°新井博之，太田健一郎，高橋正雄

E214. 次亜塩素酸塩の電解製造について（日本カーリット研究所）°平形　薫，金井英夫，板井玲一

E215. Ti／PdO 電極を用いたクロレート電解におけるクロレート生成反応の速度論的解析（同志社大工）田坂明政，東城哲朗，°田中宏輔，伊藤貴俊，山下正通

E216. クロレート電解におけるクロレート生成反応速度定数におよぼす電極材料の影響（同志社大工）田坂明政，東城哲朗，田中宏輔，伊藤貴俊，山下正通

第3日　（4月30日）

〔工業電解，環境化学〕

（9:00～10:00）座長　朝倉祝治(横国大工)

E301. 有機酸アルカリ塩のイオン交換膜電解（武蔵野化学研）°岸田孝之助，広川　勝，田辺隆利

E302. アミノ酸アルカリ塩の三室法イオン交換膜電解（武蔵野化学研）°岸田孝之助，広川　勝，田辺隆利

E303. イオン交換膜電気透析法による殺菌効果，－陽および陰イオンの種類による影響について－（昭和薬大，山梨大工）°佐藤利夫，田中龍夫，鈴木　喬

E304. イオン交換樹脂の表面特性を利用した大腸菌の殺菌(II)（山梨大工）°鈴木　喬，岩田洋子，後藤昭二，（昭和薬大）佐藤利夫，田中龍夫

（10:00～11:00）座長　石川達雄(北大工)

E305. イオン交換法による化学ニッケルめっき排水中のリン除去に関する研究(I)（山梨県機工指，山梨大工）°鮎沢信家，鈴木　喬

E306. 合成水酸アパタイトによる有害イオンの除去(IX)（山梨大工）°鈴木　喬，石垣恭市，小林智雄，三宅通博

E307. 無流動性硫酸中における鉛の電気化学的挙動(2)（電電公社武蔵野研）阿久戸敬治

E308. 不均一系光触媒による有機化合物の酸化分解（奈良高専）°泉　生一郎，大西康幸

（11:00～12:00）座長　鈴木喬(山梨大工)

E309. 呼吸速度を用いた溶解性有機物質濃度のプロセス計測（横浜国大工）朝倉祝治，°木村誠宏

E310. 積層型回転二重電極電解槽による硫酸銅溶液の電解処理　第5報　粉体状析出銅の電極面への蓄積効果（北大工）°新野祐二，佐々木　健，石川達雄

E311. カラー写真用漂白廃液中での Fe(III)EDTA の酸化反応（同志社大工）°田坂明政，安沢　享，大岡久晃，杉本秀樹

E312. 塩素ガス中の低級ハロゲン化炭化水素の定量（横浜国大環境研）°猪子正憲，井上一郎，松野武雄

〔環境化学，高温化学・溶融塩〕

（13:00～14:00）座長　松永守央(九工大)

E313. フライアッシュの物理化学的性質の測定（横浜国大環境研）小方通照，峰岸慎治，°村林真行，松野武雄

E314. マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化IV温度の効果（青山学院大理工）°古滝敏郎，神崎　愷，松本　修

E315. 減圧窒素プラズマジェットによるニオブおよびタンタルの窒化(青山学院大理工)渋田見哲夫，神崎 愷，松本　修

E316. アルミナ粒子充填層中の塩化物溶融塩の電気伝導度（北大工）西村和雄，近田昭一，°石川達雄

（14:00～15:00）座長　神崎　愷（青山学院大理工）

E317. $KH_2F_3-NH_4F$ 系の電解フッ素化における尿素の効果（同志社大工）田坂明政，°伊藤英明，綿榎清隆

E318. 陽極効果におよぼす温度および還元剤添加の速度論的検討(同志社大工)田坂明政，伊東秀記，林　康史，磯貝智弘

E319. 溶融フッ化物－水系の電気化学挙動（京大工）伊藤靖彦，°竹中俊英，石川孝康，大石　純

E320. 溶融 NaBr－$ZnBr_2$ 系に関する基礎的検討－分解電圧の測定（京大工）林　秀考，°宇野清文，竹原善一郎

（15:00～16:00）座長　東　　敬(九大工)

E321. LiCℓ－KCℓ 溶融塩中におけるタングステンの電気化学反応（九工大）°衛藤伸生，松永守央，細川邦典

E322. AℓCℓ$_3$－NaCℓ 溶融塩中における金属材料の腐食（九工大）°松永守央，岸野正裕，丸山誠吾，細川邦典

E323. Na／S(IV) 溶融塩二次電池の起電力と反応機構(II)（九工大）°松永守央，尾上正治，細川邦典

E324. 高周波数領域における溶融塩の導電率（九大総合理工，福工大*）°北川　毅，森永健次，柳ケ瀬　勉，谷口泰敏*

F　会　場

第2日　（4月29日）

（シンポジウムS1
化学工業における技術革新の現状と展望）

（9:00～9:45）座長　渡辺信淳(京大工)

S1－1　半導体用ポリシリコンの趨勢（徳山曹達）藤井裕二

（9:45～10:30）座長　塚本哲男(ソニー)

S1－2　IC加工技術の現状と展望（日本電気）朝鍋静生

（10:30～11:15）座長　笛木和雄(東大工)

S1－3　ファインケミカルスの現状と展望(三菱化成)田中為彦

（11:15～12:00）座長　柳ケ瀬勉(九大総理工)

S1－4　九州地域の産業技術振興策（九州大学）清山哲郎

〔特別講演〕

（12:05～12:45）座長　喜多英明(北大理)

J. O'M. Bockris,
The Mechanism of Photoelectrochemical Reactions.

講 演 座 長

日	時	A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場	F 会 場
第1日・4月28日（土）	9:30						
	10:00	大塚 俊明 A101~A104 (9:30-10:30)	軽部 征夫 B101~B104 (9:30-10:30)	荒井 弘通 C101~C104 (9:30-10:30)	高須 芳雄 D101~D104 (9:30-10:30)	松本 修 E101~E105 (9:30-10:45)	
	10:30						
	11:00	佐藤 祐一 A105~A108 (10:30-11:30)	谷口 功 B105~B108 (10:30-11:30)	酒井 義郎 C105~C107 (10:30-11:15)	竹井 国雄 S2-1, S2-2 (10:30-11:30)	小久見善八 E106~E109 (10:45-11:45)	
	11:30						
	12:00	水流 徹 A109~A112 (11:30-12:30)	仁木 克己 B109~B112 (11:30-12:30)	岡田 元次 C109~C112 (11:30-12:30)	山下 正通 D105~D109 (11:30-12:45)	君塚 英夫 S 5 － 1 (11:45-12:30)	
	12:30						
	13:30						
	14:00	奥山 優 A113~A116 (13:30-14:30)	平沢 冷 S 4 － 1 (13:30-14:10)	山本 直登 C113~C116 (13:30-14:30)	逢坂 哲弥 D110~D113 (13:30-14:30)	中塩 文行 S 5 － 2 (13:30-14:15)	
	14:30		野中 勉 S4-2, S4-3 (14:10-15:30)				
	15:00	大野 滝 A117~A120 (14:30-15:30)		山内 繁 C117~C120 (14:30-15:30)	高橋 正雄 S2-3, S2-4 (14:30-15:30)	鹿川 修一 E110~E114 (14:15-15:30)	
	15:30						
	16:00	青柿 良一 A121~A124 (15:30-16:30)	竹原善一郎 B113~B115 (15:30-16:15)	松井 昇 C121~C124 (15:30-16:30)	堀 善夫 D114~D117 (15:30-16:30)	板谷 謹悟 E115~E118 (15:30-16:30)	
	16:30		佐々木和夫 B116~B118 (16:15-17:00)				
	17:00	山下 嗣人 A125~A129 (16:30-17:45)		山添 昇 C125~C129 (16:30-17:45)	山本 善史 D118~D121 (16:30-17:30)	池田章一郎 E119~E122 (16:30-17:30)	
	17:30		椚 章 B119~B122 (17:00-18:00)				
	18:00						

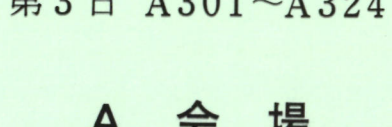
日	時	A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場	F 会 場
第2日・4月29日（日）	9:00	増子　昇 S3-1 A201, A202 (9:00-10:00)	安河内一夫 B201~B204 (9:00-10:00)	江頭　誠 C201~C204 (9:00-10:00)	熊谷　直昭 D201-D204 (9:00~10:00)	田坂　明政 E201~E204 (9:00-10:00)	渡辺　信淳 S 1 － 1 (9:00- 9:45)
	9:30						
	10:00	春山　志郎 S3-2, A203 (10:00-10:45)	坂田　忠良 B205~B208 (10:00-11:00)	山崎陽太郎 C205~C208 (10:00-11:00)	松田　好晴 D205~D208 (10:00-11:00)	太田健一郎 E205~E208 (10:00-11:00)	塚本　哲男 S 1 － 2 (9:45-10:30)
	10:30						笛木　和雄 S 1 － 3 (10:30-11:15)
	11:00	林　忠夫 S3-3, S3-4 (10:45-11:45)	藤嶋　昭 B209~B212 (11:00-12:00)	中西　和美 C209~C213 (11:00-12:15)	小浦　延幸 D209~D212 (11:00-12:00)	諸岡　成治 E209~E212 (11:00-12:00)	柳ケ瀬　勉 S 1 － 4 (11:15-12:00)
	11:30						
	12:00	蒲田　稔 A204~A207 (11:45-12:45)	川合　知二 B213, B214 (12:00-12:30)		高橋　祥夫 D213~D215 (12:00-12:45)	伊藤　靖彦 E213~E216 (12:00-13:00)	喜多　英明 （特別講演） (12:05-12:45)
	12:30						
	13:00						

第3日・4月30日（月）	9:00	喜多　英明 A301~A304 (9:00-10:00)	藤平　正道 B301~B304 (9:00-10:00)	徳田　耕一 C301~C304 (9:00-10:00)	松木　健二 D301~D304 (9:00-10:00)	朝倉　祝治 E301~E304 (9:00-10:00)	
	9:30						
	10:00	延与三知夫 A305~A308 (10:00-11:00)	河合　七雄 B305~B308 (10:00-11:00)	細川　邦典 C305~C308 (10:00-11:00)	酒井　貴史 D305~D308 (10:00-11:00)	石川　達雄 E305~E308 (10:00-11:00)	
	10:30						
	11:00	小倉興太郎 A309~A312 (11:00-12:00)	田中　誠 B309~B312 (11:00-12:00)	大瀧　仁志 C309~C312 (11:00-12:00)	田辺伊佐雄 D309~D312 (11:00-12:00)	鈴木　喬 E309~E312 (11:00-12:00)	
	11:30						
	12:00						
	13:00	美浦　隆 A313~A316 (13:00-14:00)	渡辺　正 B313~B316 (13:00-14:00)	山川　宏二 C313~C316 (13:00-14:00)	城上　保 D313~D316 (13:00-14:00)	松永　守央 E313~E316 (13:00-14:00)	
	13:30						
	14:00	大橋　邦夫 A317~A320 (14:00-15:00)	相澤　益男 B317~B320 (14:00-15:00)	林　安徳 C317~C321 (14:00-15:15)	田村　弘毅 D317~D320 (14:00-15:00)	神崎　愷 E317~E320 (14:00-15:00)	
	14:30						
	15:00	小山　昇 A321~A324 (15:00-16:00)	藤嶋　昭 B321~B324 (15:00-16:00)	東原　秀和 C322~C326 (15:15-16:30)	内田　勇 D321~D325 (15:00-16:15)	東　敬 E321~E324 (15:00-16:00)	
	15:30						
	16:00						
	16:30						



第1日　A101～A129
第2日　S3-1～S3-4
　　A201～A207
第3日　A301～A324

A　会　場



A101

陽極溶解形態のコンピューターシミュレーション
（第３報）形態変化に影響を及ぼす諸因子

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○井手本　康
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の理論式に基づいてコンピューターシミュレーションを行ない，形態変化に影響を及ぼす諸因子について検討を加えた。

2.方法　ピット形態に影響を及ぼすと考えられる諸因子を変化させたコンピューターシミュレーションによって等高線図，断面図を出力し，これを実際の実験結果と対応させて，ピット形態について比較，検討した。なお,計算機は東京大学大型計算機センターの HITAC M 280H を用いた。

3.結果　エッチング形態をシミュレーションするための理論的考察として，ゆらぎの理論を取り入れ，さらに全面溶解を想定して表面形態変化を考察し，次に示す理論式を得た。すなわち，任意時間 t 後の表面高さ変化は，次式で示される。

$$\zeta(x,y,t)=1/\sqrt{2\pi}\int_0^{\infty}\int_0^{\infty}Z(k_x,k_y,0)F(k_x,k_y,t)\exp[i(k_xx+k_yy)]dk_xdk_y\ ,\ F(k_x,k_y,t)=\exp(pt)$$

金属表面形態の時間変化を示す成長時間定数 p は次式で示され，これが正になると，表面凹凸は時間と共に成長していく。

$$p=\frac{\Omega D_{m-}[L_m\{C_{-}^{*}(z=Z^*)G+RT/z_mF-\theta_2/\theta_1+1/p_{m-}(\partial\Phi^*/\partial z)_{z=Z^*}\}-\Omega\gamma C_m^*(z=Z^*)k^2/z_mF]k}{z_mFD_{m-}/\theta_1+D_{m-}RTC_m^*(z=Z^*)k/\alpha_m\upsilon_z^*+GC_m^*(z=Z^*)k/p_{m-}+k/p_{m-}[RT/z_mF-\theta_2/\theta_1+1/p_{m-}(\partial\Phi^*/\partial z)_{z=Z^*}]}$$

$$-\frac{\Omega^2\gamma D_{ad}C_{ad}^{*}k^4}{RT}$$

$$\begin{cases} D_{m-}\equiv z_mu_mD_{-}z_{-}u_{-}D_m/z_mu_m-z_{-}u_{-} \\ \theta_1\equiv z_mF^2(z_mu_m-z_{-}u_{-})\ ,\ p_{m-}\equiv(k^2+p/D_{m-})^{1/2} \\ \theta_2\equiv z_mF(D_m-D_{-})\ ,\ G\equiv(\partial E^*/\partial C_{-}^{*})_{z=Z^*} \end{cases}$$

この式を用いてシミュレーションを行なった。すなわち，実験条件である温度T，電流密度J_z^*，時間t，シミュレーション因子である拡散係数Dm，D-，表面エネルギーγ，表面過電圧のアニオン依存性G，初期配置，結晶方位に関する条件を変化させたところ，ピットの大小，増減に特有な傾向がみられた。シミュレーションを行なった結果の１例として，25°C，2000 A/m^2，5 sec の場合の等高線図，断面図を右に示した。実験条件変化では，シミュレーションの等高線図と実験結果において，ピット径，ピット数の傾向がよく一致した。また，実験後の SEM による表面観察の他に，ゆらぎ深さの測定法の一つとして，表面粗さを測定した。これと，シミュレーションの断面図を比較すると，それらの傾向はよく一致していた。



Fig.1 Simulated contour line plotting of Al electrode

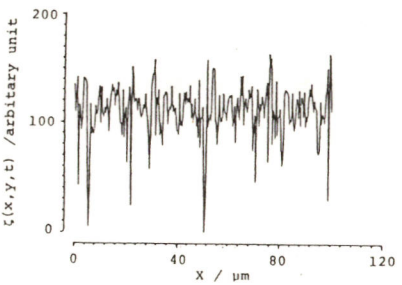


Fig.2 Simulated cross-sectional profiles of Al electrode

N.KOURA , Y.IDEMOTO , R.AOGAKI

A102

腐食評価へのＦＦＴの応用（Ⅱ）

東芝総研　○鈴木雅行　長谷部裕之　高林純一　佐藤祐一

1. 緒　言　　前報[1]において、クーロスタットパルスとＦＦＴを組合わせたインピーダンス測定法および電位ノイズのスペクトル測定を塗膜劣化評価に適用し、Cole−Coleプロットの形状およびノイズの強度が塗膜の劣化と共に変化することを確認した。本報では、顔料の異なるエポキシ樹脂塗料を用い、塩化ナトリウム溶液による劣化過程におけるインピーダンス挙動の違いを調べた。

2. 方　法　　下地金属には炭素鋼ＳＳ４１を用い、化成処理後顔料としてチタニア、鉛丹またはジンククロメートを含むエポキシ樹脂塗料で塗装した。膜厚は５０〜１３０μm である。乾燥後塗膜の上にガラス管（内径17mm)を接着して0.5M 塩化ナトリウム溶液を満たし、測定時に飽和甘コウ電極（SCE)と白金黒付白金対極を設置した。測定装置および方法は前報と同じである。

3. 結　果　　図１に顔料の異なる３種の塗装試片について、0.5M 塩化ナトリウム溶液注入後２３０時間におけるCole−Coleプロットを示す。試片Ａの塗料は46.4% チタニア、Ｂは73.3%鉛丹、またＣは30.5%ジンクロメートを含む。試片Ａでは時定数の大きく異なる２つの円弧が現われた。高周波数側の円弧は塗膜自身のインピーダンスに相当すると考えられるが、クリア塗膜に比較して大きな容量値を示したほか、円弧はより偏平であった。試片Ｂでは単一の半円が現われたが、容量値が１μＦ／cm² 程度の大きな値であることから、鉛丹の作用で不動態化した炭素鋼のインピーダンスに相当するものと考えられる。塗膜自身のインピーダンスは他の試片に較べ最も速く低下した。試片Ｃの塗膜インピーダンスははじめ試片Ａと同じように低下したが、約７０時間で安定し以後は図１の状態を維持した。容量値からこの円弧は塗膜自身のインピーダンスに相当するものと考えられる。試片Ｃでは初期の水分やイオンの浸透性は試片Ａと大差ないが、クロム酸イオンの不動態化作用が強いために塗膜下腐食の進展が遅く、そのため塗膜劣化の進行も遅いものと考えられる。

以上のように、インピーダンス測定の結果から、顔料による塗膜下腐食の進行の違いが把握できた。

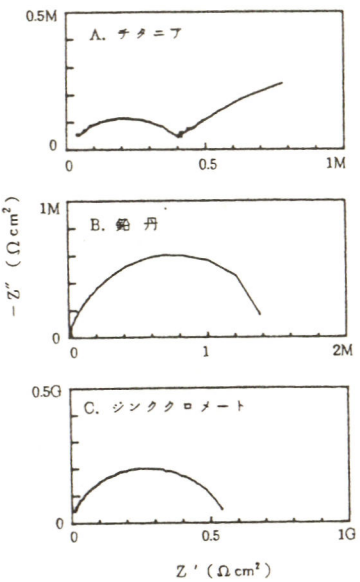


図１　各種顔料入り塗装鋼のCole−Coleプロット。0.5M塩化ナトリウム溶液230時間。

（文　献）

1）　鈴木，長谷部，高林，佐藤，'８３電気化学会同秋期大会講演要旨集，A123

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

A103

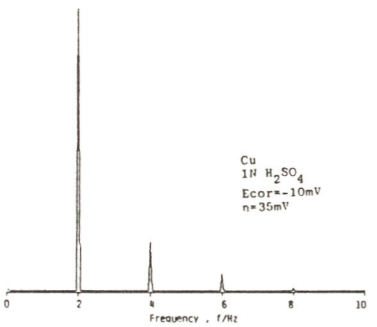
高調波解析による腐食速度の測定

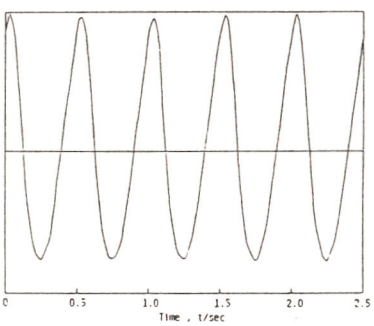
東工大 工 °水流 徹，三谷洋二，春山志郎

〔目的〕 腐食反応あるいは電極反応において、反応速度（電流 i）と駆動力（電位 E）との間に指数関係があることから、正弦波電圧の印加により高調波を含む歪電流が流れる。前回は、この高調波電流と電極インピーダンスの測定から反応速度を求めることを検討し報告した。 しかし、これらの高調波電流の大きさ（振巾）を測定すれば、それらから直接的に腐食電流または交換電流を計算することができる。 本報では、FFT（高速フーリエ変換）およびDFI（ディジタル・フーリエ積分）により腐食電流を求める方法を検討する。

〔実験方法〕 ポテンシオスタットの分極電位に、20～50 mV の交流電圧を印加し、分極電流を A/D 変換（12 bit）した後、パーソナル・コンピュータに記録させFFT、および DFI 演算を行い、基本波，第2～4高調波の振巾を求め、それらの高調波から腐食電流を計算した。 測定に用いた周波数は10 mHz～10 Hzで、FFTには1024点のデータを用いた。

〔結果と考察〕 測定は、電流～電圧の指数関係を持つダイオードによる模擬回路、塩酸、硫酸中で腐食している鉄，ステンレス鋼および銅について行った。 下図は測定された電流波形とFFTによって得られたスペクトルの一例を示す。 入力正弦波に比べて、波形の上部がやや尖り下部が丸味を増しているのが分かる。 またスペクトルにおいては、基本周波数2 Hzに対し、4，6，8 Hzの第2～4高調波のピークがはっきりとあらわれている。





一方、DFIにおいては、入力歪波形 $i(\omega_0 t)$ に対して、m周期のフーリエ積分を $2\omega_0$，$3\omega_0$，$4\omega_0$ について実行し、各高調波の振巾を求めた。

下表に塩酸、または硫酸中でのステンレス鋼，鉄および銅の腐食速度を、FFT，DFIから求めた振巾から計算したものおよび腐食重量減少から求めたものを示した。 これらはかなりの一致していることから、この方法による腐食速度測定の可能性が確認された。

Comparison of the Corrosion Current ($\mu A/cm^2$)

		Weight Loss	FFT	DFI
SUS304	1N-HCl	74.7	101.6	89.1
Fe	1N-HCl	115.9	59.5	58.8
Cu	1N-H_2SO_4	38.1	25.7	25.4

T. Tsuru , Y. Mitani , S. Haruyama

A104

分極抵抗法を用いたI_3^-によるCuの腐食機構の解析

（横浜国立大学工学部）

朝倉祝治，和田厚生，橘川重郎，○佐藤敦信

1．緒言　I_3^-によるCuの腐食反応を矩形波分極抵抗法を用いて研究し，その反応機構を提案した。

2．実験　Cuの腐食速度測定には，矩形波分極抵抗法を用いた。腐食速度I_{corr}は，分極コンダクタンスY_{corr}に比例するので，ここでは，腐食速度をY_{corr}により評価した。Cuは，99.96％無酸素型銅板を用いた。

3．結果および考察

腐食電位E_{corr}と，I_3^-およびI^-濃度との関係をFig.1，2に示す。これらの結果より，(1)式に示す関係が得られた。

$$E_{corr} = E + 60\log[I_3^-] - 70\log[I^-] \qquad (1)$$

Y_{corr}とI_3^-濃度の関係をFig.3に示す。Y_{corr}はI_3^-濃度に1次で対応した。

Cu表面には白色の腐食生成物が析出した。この物質は，X線回折分析によりγ-CuIと同定された。

E_{corr}およびY_{corr}は，攪拌の影響を大きく受けた。

以上得られた知見より，腐食反応機構を提案した。

E_{corr}がI_3^-/I^-の標準酸化還元電位より数百mV低いことからカソード反応は，I_3^-の電極表面上への拡散支配と考えられる。

$$I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^- \qquad (2)$$

Cu表面上にはCuI層が生ずるが，これは多孔質なものと考えられ，I_3^-の拡散は著しく妨げられることはない。Fickの法則によりI_{corr}は(3)式のように表わすことが出来る。

$$I_{corr} = 2FD[I_3^-]/\delta \qquad (3)$$

アノード反応はCu/Cu^+の電気化学平衡を考え，以下の機構を提案した。

$$Cu \rightleftarrows (Cu^+)_s + e \qquad (4)$$

$$Cu^+ + I^- \longrightarrow CuI \qquad (5)$$

$$CuI + 2I^- \rightleftarrows CuI_3^{2-} \qquad (6)$$

(4)式，(5)式よりE_{corr}およびI_{corr}はそれぞれ(7)，(8)式で表わせる。

$$E_{corr} = E + RT\ln a((Cu^+)_s)/F \qquad (7)$$

$$I_{corr} = kFa((Cu^+)_s)\cdot a(I^-) \qquad (8)$$

(3)(7)(8)式より，E_{corr}は(9)式のようになる。

$$E_{corr} = E' + RT\ln[I_3^-]/F - RT\ln a(I_3^-)/F \qquad (9)$$

(3)，(9)式は実験結果(Fig.3，(1)式)に対し，妥当なものであると言える。

S.Asakura　A.Wada　S.Kitsukawa　A.Sato

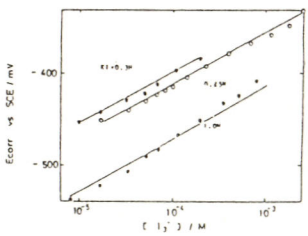


Fig.1 E_{corr}とI_3^-濃度の関係

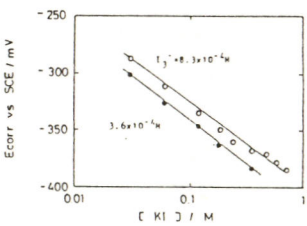


Fig.2 E_{corr}とI^-濃度の関係

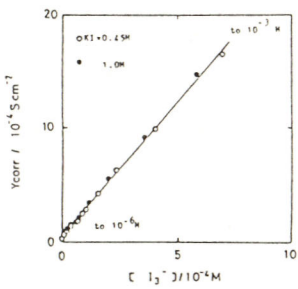


Fig.3 Y_{corr}とI_3^-濃度の関係

A105

Cu^{2+} による Cu の腐食反応

(横浜国立大学工学部) ○和田 厚生, 朝倉祝治, 橘川重郎, 佐藤敦信

1. 緒言　銅は非酸化性の酸性溶液中で Cu^{+}, Cu^{2+} と電気化学平衡にあり安定な平衡電位を与えると考えられてきた。しかし、演者らは Cu^{2+} を含む pH=0～3.0 の硫酸溶液中で銅の自然電位が pH に依存し、しかも銅が溶出することを見い出した。この現象は銅表面に吸着水酸化物 $CuOH_{ads}$ が中間生成物として生ずる腐食機構を考えることにより説明できた。

2. 実験方法　腐食溶液には $CuSO_4$ を含む pH=0～3 の硫酸溶液を用いた。溶液は脱気した N_2 で脱気した。また試片には 99.96 % の無酸素型銅板を用いた。銅の腐食速度は矩形波分極抵抗法により求めた。

3. 結果及び考察

銅は Cu^{+} と電気化学平衡にあり、腐食電位 E_{corr} は

$Cu \rightleftarrows Cu^{+} + e$ (1), $E_{corr} = E_1 + \frac{RT}{F} \ln a(Cu^{+})_s$ (E_1 は定数) (2)

となる。$a(x)$ は X の活量を示す。(1)式で示された アノード反応が Cu^{+} のバルクへの拡散段階に支配されると考えると反応速度 I_a は

$I_a = k_a [Cu^{+}]$ (k_a は定数) (3)

となる。一方、Cu^{2+} は吸着水酸化物層 $CuOH_{ads}$ と電気化学平衡にある。

$Cu^{2+} + H_2O + e \rightleftarrows CuOH_{ads} + H^{+}$ (4) $E_{corr} = E_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(Cu^{2+})_s}{a(CuOH)_{ads}\, a(H^{+})}$ (5)

このカソード反応は $CuOH_{ads}$ の開裂反応

$CuOH_{ads} \longrightarrow Cu^{+} + OH^{-}$ (6)

に支配され、反応速度 I_c は次式で表わすことができる。

$I_c = k_c\, a(CuOH_{ads})$ (k_c は定数) (7)

総合的な腐食反応は (1), (4), (6) 式より (8) 式のように表される。

$Cu^{2+} + Cu \longrightarrow 2Cu^{+}$ (8)

腐食速度 I_{corr}, 腐食電位 E_{corr} は、$I_a = I_c = I_{corr}$ とし、(3), (7)式, (2), (5)式より

$I_{corr} = k \sqrt{a(Cu^{2+}) \cdot a(H^{+})^{-1}}$ (k, E_{corr}' は定数) (9)

$E_{corr} = E_{corr}' + \frac{RT}{2F} \ln a(Cu^{2+})_s + \frac{RT}{2F} pH$ (10)

となる。すなわち、腐食速度は、Cu^{2+} の濃度の平方根に比例し、pH の増加とともに増大する。図1, 図3にそれぞれ 銅の分極コンダクタンスの pH, $[Cu^{2+}]$ の依存性を示した。分極コンダクタンスが腐食速度に比例することを考えると (9)式は図1, 図3を支持する。また、図2, 図4の腐食電位の pH および $[Cu^{2+}]$ 依存性も、(10)式によく一致した。従って、提案した反応機構が妥当なものと考えられる。

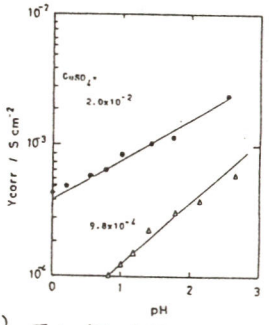


図1. 銅の分極コンダクタンスの pH 依存性

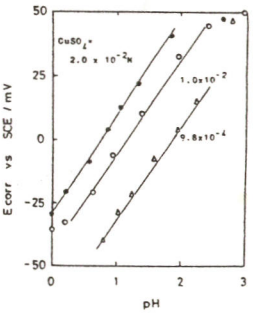


図2. 銅の腐食電位の pH 依存性

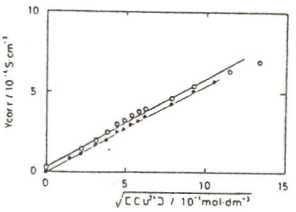


図3. 銅の分極コンダクタンスの $[Cu^{2+}]$ 依存性
○ pH = 1.62　● pH = 1.0

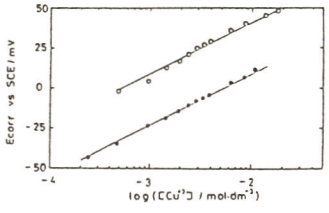


図4. 銅の腐食電位の $[Cu^{2+}]$ 依存性
○ pH = 1.62　● pH = 1.0

A. Wada　S. Asakura　S. Kitsukawa　A. Sato

A106

MnO_4^- を含む硫酸溶液中における Cu の腐食反応

（横浜国立大学工学部）°橋川重郎，朝倉祝治，和田厚生，佐藤敦信

1．緒　言　過マンガン酸塩は、酸性で、MnO_4^-, MnO_2, Mn^{3+}, Mn^{2+} のような異なる酸化数をもつ化学種が存在するため、複雑な反応を生ずる。演者らは、$KMnO_4$ を含む硫酸溶液中の銅の分極コンダクタンス Y_p を測定することにより、銅の腐食反応に関与するイオン種、および腐食反応を検討した。

2．方　法　$1\times10^{-3}mol\cdot dm^{-3}$ の $KMnO_4$ を含む硫酸溶液を窒素で十分脱気した後、純度99.96％の無酸素銅を浸漬し、腐食電位、分極コンダクタンス Y_p を求めた。

3．結　果　図1に $KMnO_4$ を含む pH 0～6 の希薄硫酸溶液中の銅の Y_p と腐食電位を示す。始め低い値をとっていた Y_p は、pH3付近で酸濃度と共に急激に増加した。腐食電位は貴から卑へと移行した。プルベ図と比較すると、この領域では脱不動態化がおこっていると考えられる。図2に高濃度硫酸溶液中での銅の Y_p と腐食電位を示す。Y_p は硫酸濃度5 wt％以上でほぼ一定となった。腐食電位は徐々に減少した。さらに硫酸濃度60 wt％以上では Y_p の急激な減少がみられ、電位もわずかに卑から貴に移行した。これらの反応を解析するため、Y_p の対数と腐食電位の関係をプロットした。これを図3に示す。図3は3つの部分に分けることができる。

(I)硫酸濃度5 wt％以下の領域　腐食電位が貴から卑に変化し、Y_p が増加する。ここでは、脱不動態化が生じている。

(II)硫酸濃度5～60 wt％の領域　腐食電位が貴から卑に変化するのに対し、Y_p は一定となる。MnO_4^- は酸性溶液中で次の反応によって酸化力を示す。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad \cdots\cdots(1)$$

この領域での高い反応性は MnO_4^- によるものと考えられる。Y_p が腐食電位の変化に対して一定であるため、ここでは、MnO_4^- の拡散支配となっていることが予想される。

(III)硫酸濃度60～80 wt％の領域　腐食電位は卑から貴に変化し、Y_p が減少する。MnO_4^- は濃硫酸中で MnO_3^+ を含む緑色の溶液を生じるといわれている。

$$MnO_4^- + 3H_2SO_4 \rightleftarrows MnO_3^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^- \quad \cdots\cdots(2)$$

この領域の溶液が緑色を呈していたことより、この反応により MnO_4^- が減少したため Y_p が減少したものと考えられる。

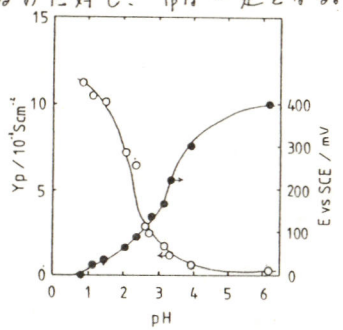


図1. $KMnO_4$ を含む希薄硫酸溶液中の銅の Y_p と腐食電位

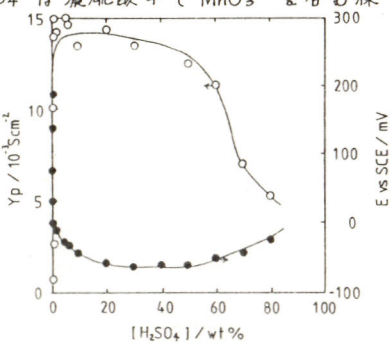


図2. $KMnO_4$ を含む高濃度硫酸溶液中の銅の Y_p と腐食電位

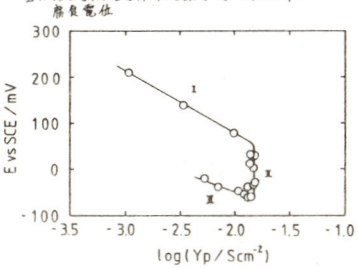


図3. 分極コンダクタンス Y_p の対数と腐食電位との関係

S.Kitsukawa, S.Asakura, A.Wada, A.Sato

A107

りん銅ろうによるろう付部の腐食メカニズム

三菱電機(株)材料研究所
°松岡宏昌、松永義弘、出水通之輔

1．腐食形態　BAg-5とCuの接合部のH_2Sガスによる腐食の形態を図1，図2に示した。図1からろうと母材(Cu)との境界(α相)および初晶のα相，三元共晶中のα相が腐食されていることがわかる。図2から腐食生成物は粒状物の堆積であることがわかる。また、腐食したろうおよび腐食生成物からりん酸が検出された。

2．腐食メカニズム　以上の事実を礎として、次のメカニズムを推定した。

Cu，P $\xrightarrow{O_2, H_2S, (H_2O)}$ Cu-Sulfide，Cu-oxide，H_3PO_4----りん酸生成物 (1)

H_3PO_4 ⟶ ろう材-母材表面に拡がる-----電池形成 (2)

Cu，P(α相) ⟶ Cu^{++}，$H_2PO_4^-$，e^------- アノード反応 (3)

$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O$------ カソード反応 (4)

Cu^{++}(アノード) ⟶ Cu^{++}(母材表面)------ Cu^{++}の移動 (5)

H_2S(気相沖合) ⟶ H_2S(母材表面)------ H_2Sの拡散 (6)

Cu^{++}(母材表面) $+ H_2S$(母材表面) ⟶ $CuS + 2H^+$----腐食生成物生成 (7)

3．腐食速度則　ppmオーダ以下のH_2S濃度では，気相のH_2Sの母材表面への拡散が律速であると判断された。この前提では，腐食速度はりん酸の広がり面積に比例する。りん酸は腐食生成物の粒の表面，粒間に存在するので，結局、腐食生成物の広がりに等しい。

そこで，腐食生成物が均一な厚さで分布する場合，および，ろう付部を頂点とするピラミッド状に分布する場合について速度則を求めると腐食量Yは、それぞれ，

$Y = k_2(Ct)^2$ ----- (9)，　$Y = Y_0 \exp(k_1 Ct)$------- (8)

となる。(Y_0，k_1，k_2は定数，CはH_2S濃度、tは経過時間) すなわち、時間の経過に対して指数関数的または加速度的に腐食量が増加することになる。短時間に意外に深い浸食を受けている事例の多い理由の一つはこのためと思われる。

4．α相の選択腐食　もう一つの理由はα相およびろうと母材との境界部のみが選択的に腐食されるためである。三元共晶中のα相は幅数μの層状あるいは繊維状であり、また腐食生成物の粒径も数μである。(粒径はα相の幅の反映と考えられる) りん酸は共晶のα相の腐食で生じた空隙と母材表面に生じた粒子の粒間に表面張力で引かれた状態で存在する。したがって、ろうと接する母材のCuが腐食されすき間が大きくなると毛管力が不足して、電解質であるりん酸が存在し得なくなるためその部分のアノード反応が停止する。また，母材表面はCu_2SまたはCu_2Oの被膜で保護されているため腐食しない。



図1
ろう-母材部の腐食(×1000)



図2
腐食生成物断面(×750)

A108

りん銅ろうの腐食孔中での銅イオンの移動速度

三菱電機(株)材料研究所
松岡宏昌、°松永義弘、武岡康男

1．目的　りん銅ろうの腐食によってりん酸が生ずる。このりん酸中を、孔の底面で溶解したCu^{++}が出口に向って移動する。腐食速度検討の基礎として、この移動速度の計算を行なった。

2．方法　基本条件は（1）孔中の液は静置されていて、流動しない。（2）イオンは濃度勾配と電位勾配によって移動する。（3）電解液のバルク中では⊕イオンの濃度の和と⊖イオンの濃度の和は等しく、電気的中性条件が成立する。（4）りん酸の解離定数は一定で、質量作用の法則が成立する。（5）非解離のりん酸濃度はどこでも一定である。

上記基本条件の（1），（3）を前提として，（2）～（4）を式で表現した。なお，考慮に入れるべき化学種は、イオンとしてCu^{++}, H^{+}, $H_2PO_4^{-}$と非解離のりん酸とし、Cl^{-}が存在する場合にはさらにCu^{+}と$CuCl_2^{-}$を考慮に加えた。OH^{-}, HPO_4^{--}, PO_4^{---}は考える範囲内で無視小であり省略した。Cl^{-}が存在しない場合について（2）～（4）を式で表現すると，M^{z+}なるイオンに働らく力の合力で生ずる移動速度を電流であらわし（1）となる。

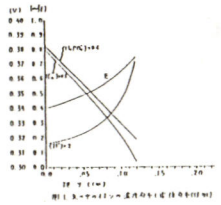
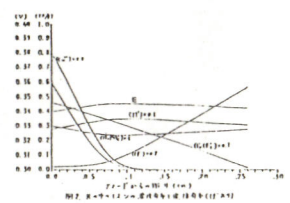
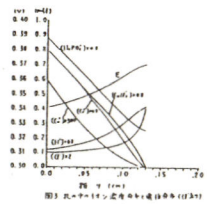
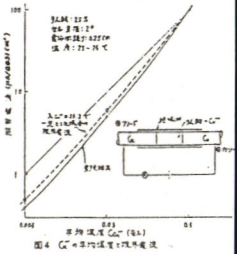
$$-i_{M^{z+}} = D_{M^{z+}} z F \cdot \frac{d C_{M^{z+}}}{dx} + \lambda_{M^{z+}} |z| C_{M^{z+}} \cdot \frac{dE}{dx} \quad \cdots\cdots (1)$$

$i_{M^{z+}}$, $D_{M^{z+}}$, $C_{M^{z+}}$, $\lambda_{M^{z+}}$, zはそれぞれM^{z+}イオンの移動による電流（A／cm^2），拡散定数（cm^2／sec），濃度（g ion／cm^3），当量電導度，イオン価であり、Eは電解液中に生ずる電位（V），xは細孔の長さ方向の距り（cm），Fはファラデー定数96500（C／g·eq）である。電気的中性条件は　$2C_{Cu^{++}} + C_{H^{+}} = C_{H_2PO_4^{-}}$ ……(2)

また、りん酸の解離定数Kpは　$Kp = \dfrac{C_{H^{+}} \cdot C_{H_2PO_4^{-}}}{C_{H_3PO_4}}$ ……(3)　Kp：g·ion／cm^3

となる。初期条件として$C_{H_3PO_4}$および アノード面での$C_{Cu^{++}}$と電流密度iを与えて濃度分布と電位分布を求める。なお、上記計算の妥当性確認のための実験を合わせ行なった。

3．結果　図1，図2および図3に計算結果を示した。図1はCl^{-}イオンが存在しない場合で、この結果は次のことを示している。（1）$H_2PO_4^{-}$はアノード（孔の底）で高く、カソード（孔の出口）で低い濃度を示す。（2）H^{+}はアノードで低く、カソードで高くなる濃度分布となる。（3）Cu^{++}はアノードで高く、カソードで低い濃度分布となり、濃度勾配と電位勾配の両駆動力によってカソードに向って移動する。なお、低濃度域（$C_{Cu^{++}} \ll \sqrt{Kp \cdot C_{H_3PO_4}}$ 25%りん酸では$C_{Cu^{++}} \ll 0.2$ mol／l）では電位勾配の寄与は少ない。図2および図3はCl^{-}イオンが存在する場合で、$CuCl_2 \geqq Cu^{++}$の条件の下で錯イオンを含む銅イオンの移動速度が大きくなることを示している。図4は実験結果とのよい一致を示している。

A109

チタンのアノード酸化物皮膜のカソード還元処理による組成変化

北海道大学工学部　○大塚俊明，増田稔，佐藤敏男

1. 目的　チタンはアノード電位領域では不働態化のため，非常に安定であり，例えば，塩酸水溶液中でも10V程度までは孔食を受けない。一方，不働態化されたチタンにカソード電位を加えると，酸化物皮膜の変質が，水素発生反応とともに起こることが報告されている。本研究では，カソード電位分極下での酸化物皮膜の安定性の知見を得る目的で，エリプソメトリーを用い，中性水溶液中，カソード定電位下での酸化物皮膜の変化を調べた。

2. 実験　99.95%純度，0.5mm厚のチタン板を電極として用いた。電極は，1030K，3hの真空焼鈍が施されており，0.5μmアルミナ研磨剤でバフ研磨仕上げされた。用いたエリプソメーターは溝尻光学製の横型のもので，(1/4)波長板は入射光側に置かれている。測定光波長は546.1nm，入射角は70.36°である。実験温度は25°C，電位は銀-塩化銀電極照合で測定した。本研究では，Hydrogen Electrode at the Same Solution (HESS) 照合に換算してある。

3. 結果　図1は，厚さ18nmのアノード酸化物皮膜で被われたチタン電極を，pH7のリン酸塩中，E=−0.90Vでカソード還元した時の電流変化，ならびに，エリプソメトリーから計算された皮膜の複素屈折率 ($\tilde{n} = n - ik$) 変化を示している。皮膜の屈折率nはカソード還元開始とともに減少し，消衰率kは逆に増加する。30分後のカソード還元後，開回路にすると，電位は正側に変化してゆき，同時に皮膜の複素屈折率は元のアノード酸化物皮膜の値に，可逆的にもどってゆく。一方，30分還元後，電位を0.5V以上にした場合には，皮膜の還元量に応じたアノード電流が観測される。皮膜生成時に流れた電気量と，この再アノード酸化時に流れた電気量の比から，皮膜の還元割合いが求まる。図2は，皮膜がTiO_2と考えた場合の皮膜組成変化を示している。同時に複素屈折率変化も示してある。この結果から，$TiO_2 + xH^+ + xe \rightleftharpoons TiO_{2-x}(OH)_x$ の反応がカソード電位に応じて起こっていることがわかる。

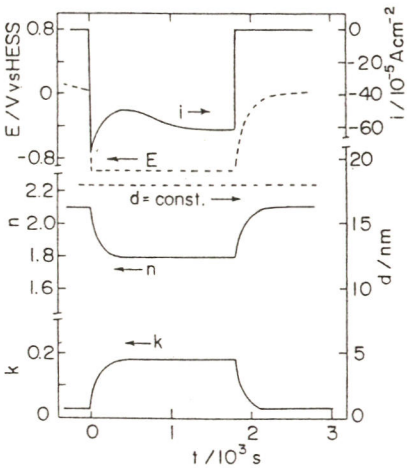


図1　定電位還元時の電流変化と皮膜の複素屈折率変化

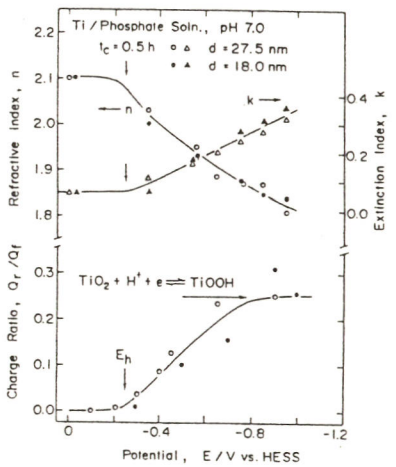


図2　皮膜の組成変化，複素屈折率変化と電位の関係

T. Ohtsuka, M. Masuda, N. Sato

A110

ニッケル不動態皮膜における孔食発生機構の検討

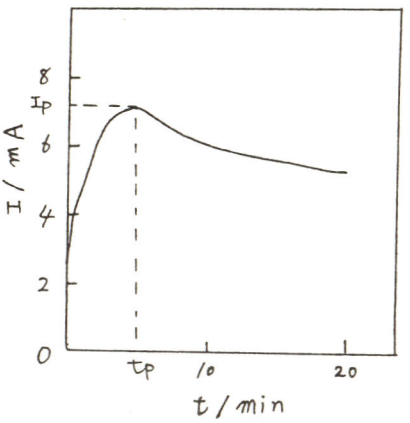
職業訓練大学校 ○青柿良一，綱島篤夫，
AHSジャパン　牧野徹

〔目的〕ニッケル，ステンレス等の耐食性金属に発生する孔食現象がこれらの金属表面の不動態皮膜の不安定破壊に起因して生じるという立場から，その発生条件と孔食成長機構について主に理論的検討を行ってきた。不動態皮膜はこの様な立場に立ってミクロなレベルで常に破壊と修復を繰り返しており この意味で皮膜表面は溶液中で常にゆらいでいると考えられる。破壊よりも修理速度が大きい場合には金属表面は安定であり孔食は発生しないが，逆に破壊速度が修理速度を上回るようになると表面は不安定化し急速に孔食が進行する。

この場合の臨界条件を線形不安定性の解析により求めたところ，塩素イオンのようなアニオンの存在下では溶液バルクを基準にして外部ヘルムホルツ面における電位が正，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としたとき係数$dQ_1/dQ_2 < -1$が孔食発生条件であることが求まった。そこで今回は塩素イオン共存下でのニッケルの孔食を取り上げて実験的にこれらの結果を検討した。

〔方法〕求まった孔食発生条件及び同じ理論から導びかれる電流－時間曲線と実際の孔食発生の様子を比較するために所定のNaClとNi^{2+}イオンの溶液中でNi電極を定電位で陽極に分極させその時の表面の様子，電流時間曲線等を求めた。

〔結果〕図1は得られた典形的な電流時間曲線である。特徴的なことは得られた曲線が従来、核生成の場合にしばしば見出されるもので極めて類似している点である，即ち，孔食発生による急激な電流の立ち上りと，その後の溶出イオンの拡散に基づく電流のゆるやかな減少により曲線は1つのピークで描く。またこのピークは腐食生成物により液中の抵抗が高まると消えることが分かった。このピークの電流密度と出現時間(i_p, t_p)は加えられた電極電位と一定の関係を有することが図2の例のごとく明らかとなった。このような結果と理論的帰結の間の関係については現在検討中である。



E = 0.6 V vs Ag/AgCl

図1．Ni孔食時の電流時間曲線。

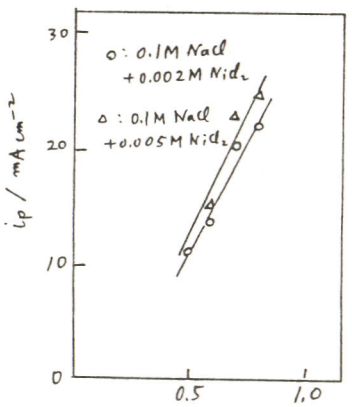


図2．ピーク電流密度と電極電位の関係。

R. AOgaki, A. Tsunashima, T. Makino

A111

酸性塩化物溶液中のFe-Cr合金の不働態・過不働態溶解
―― 回転二重リング・ディスク電極によるイオン分離の試み

小山工業高等専門学校　奥山優・糸井康彦

1．目　的　　著者らはFe-Cr合金の酸性塩化物溶液中でのアノード溶解挙動を回転スプリット・リング-ディスク電極法を用いて調べている。その際、捕捉電位の異なる二種のイオンが溶解する場合には分離が可能で有効な手段となるが、捕捉電位が重なる場合（例 Fe^{2+}とCr^{6+}）では分離ができない。そこでリング部を二重とし、内側のリングで二種のイオンが同時に還元されても、外側のリングで酸化される際、捕捉電位が異なれば両イオンは分離が可能である。本研究ではこの様な電極を試作し、実験的に使用可能かどうか検討し、塩化物溶液中でのFe-Cr合金のアノード溶解に使用を試みた。

2．実験方法　　回転二重リング-ディスク電極の概略図をFig.1に示した。中央のディスク（3mmφ）と同心円の二つの炭素リング（内側リング：R1，内径3.7mm，外径6.0mm，外側リング：R2，内径6.8mm、外径9.8mm）から成り、電極面はテフロンを用いた。回転軸、三電極のリード等は回転スプリット・リング-ディスク電極と同様である。分極にはトリプルポテンショスタットを用い、溶液は主として1NHCl、ディスク電極試料としてFe-Cr合金、Fe、Cr、C等を用いた。

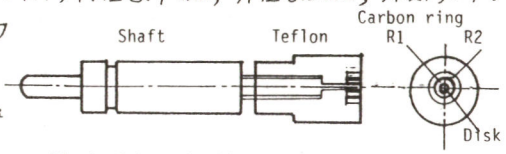


Fig.1　Schematic figure of RDRDE

3．実験結果　　本電極系については理論解析が今のところ行なわれていないので、実験的に捕捉率を求めた。ディスクにFe電極を用い、Fe^{2+}で溶解させ、R1で$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}+e$として捕捉し、更にR2で$Fe^{3+}+e \rightarrow Fe^{2+}$なる逆反応で再度捕捉した。その時の$I_d$，$I_{r1}$，$I_{r2}$を求め、その関係を検討した。Fig.2 (A)は$I_{r2}$対$I_{r1}$、(B)は$I_{r2}$対$I_d$の関係で、いずれもほぼ回転数に依存せず直線関係にある。このことは作製した電極について実験的に捕捉率を求めておけば、I_{r2}からもI_dを求められることを意味する。Fig.3には30%Cr合金の過不働態溶解に応用した例を示してある。R1はFe^{3+}、Cr^{6+}の還元電位（-0.35V vs SCE）、R2はFe^{2+}のみの酸化電位（+1.15V）に各々設定した結果である。I_{r1}は負電流が流れるが、I_{r2}は電流が観測されなかった。このことはこの領域ではCr^{6+}のみでFe^{3+}の溶解が起っていないことを意味する。現在、更に他の領域についても本方法を応用して検討を進めている。

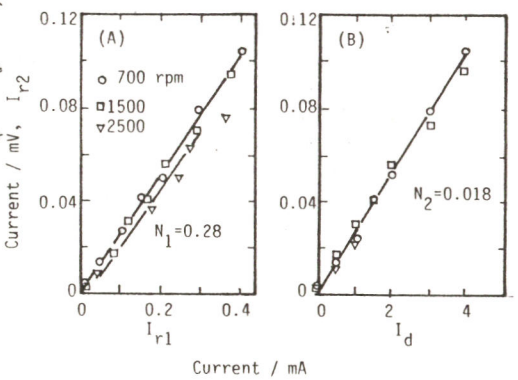


Fig.2　Relation between I_{r1} and I_{r2}(A),and $I_{r2}$and I_d

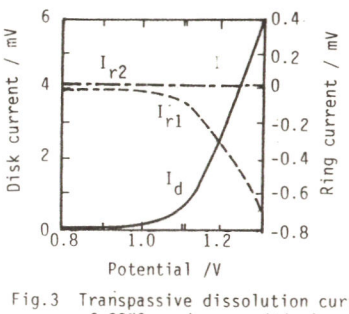


Fig.3　Transpassive dissolution current of 30%Cr and responded ring current during application of RDRDE

A112

多サイクリング電位走査における鉄電極の光音響シグナルの応答

（山口大学　工学部）　○小倉興太郎

（東京大学　工学部）　藤嶋 昭　長江泰雄　本多健一

（目的）In situ 光音響分光法（PAS）を鉄の不働態皮膜の研究に適用して不働態皮膜は2層構造（$\gamma Fe_2O_3/Fe_3O_4$）であることを明らかにした。[1] 今回、鉄の活性域～不働態域において電位走査を繰返し、PASシグナルの応答を観察した。PASシグナル—電位曲線、PASシグナル—電気量曲線を Lorenzら[2] によって提案されている鉄の溶解—不働態化プロセスの kinetic モデルに基づいて検討したのでその結果を報告する。

（方法）純鉄(99.9%) を試料電極として、Tokin piezoelectric disk (PZT N—21) を圧力トランジューサーとする方式の光音響セルを用いた。4 W のアルゴンイオンレーザー (Spectra—Physics) を光源として514.5nmの単色光を 125 Hz でチョップして照射した。電解液は 0.1 M リン酸—ホウ砂緩衝液を用い、窒素ガスで脱気した。対極は白金線、照合極は飽和カロメル電極である。実験は活性域、活性—不働態遷移域あるいは不働態域においてそれぞれ電位走査を多数回繰返し、PASシグナル、電流電位をX—Y—Y' 記録計によって同時に測定した。同様の実験を定電流による方法についても行った。

（結果）図 1 は活性域から不働態域の範囲で電位走査を繰返したときの PASシグナル—電位曲線である。既に報告した結果[1] と図 1 の比較から次のことが明らかである。陽分極において約—0.8 V で Fe_3O_4 の生成が始まり、約—0.4 V で Fe_3O_4 の上に γFe_2O_3 が生成する。陰分極においては γFe_2O_3 の還元は—0.2 V よりも卑な電位で起り、Fe_3O_4 の還元は—1.0 V よりも卑な電位にある一定時間以上分極して完了する。図 1 によれば 1 回目の陰分極 (1') によって初めの電位 (—1.0 V) に戻したとき、PASシグナルはもとのレベルに帰着していない。このことは Fe_3O_4 の還元が不完全であることを意味する。2 回目の陽分極は鉄電極に Fe_3O_4 を残した状態から始まることになる。しかし、γFe_2O_3 の生成電位は残存する Fe_3O_4 に依存しない。また、—0.4 Vと＋0.4 V 間のPASシグナルの差は電位走査の繰返し回数に依存せずほぼ一定である。すなわち、Fe_3O_4 の残存にもかかわらず、陽分極において生成する γFe_2O_3 の厚さはほぼ一定である。一方、—1.0V における PASシグナルのレベルは繰返し回数とともに初めのレベルから次第に離れている。これは繰返し回数とともに Fe_3O_4 の残存量が増加することを示すものである。同様の実験を活性域、遷移域および不働態域においてそれぞれ行った。Kineticモデルに基づいてPASシグナル—電位曲線を検討した。このモデルによれば Fe_3O_4 と γFe_2O_3 はともに passive layer 生成域で生成される。しかし、本実験の結果によれば Fe_3O_4 は transition 域で生成し、γFe_2O_3 は prepassive 域において生成することが分った。

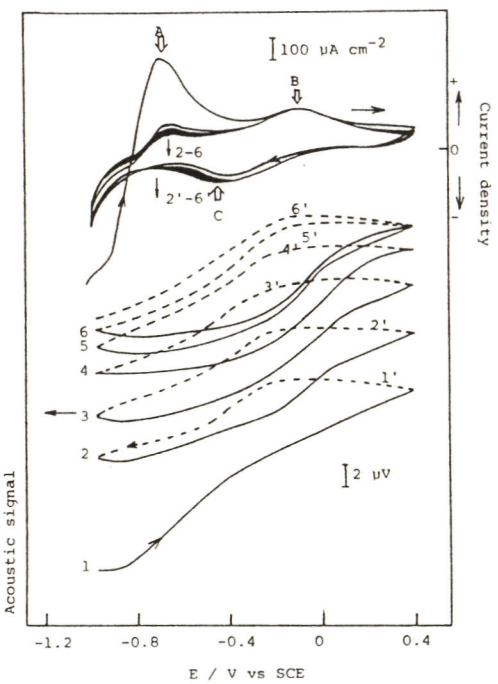


Fig. 1, Photoacoustic signal - potential and current - potential curves of the iron electrode in the phosphate-borate solution of pH 7.0. Potential cycles between -1.0 V and +0.4 V were repeated in anodic(1st-6th) and cathodic(1'st-6'th) runs. Potential scanning rate; 10 mV/s. The wavelength of Ar ion laser: 514.5 nm.

1) K. Ogura, A. Fujishima and K. Honda, J. Electrochem. Soc., 131, 344 (1984).
2) P. Lorbeer and W. J. Lorenz, Corros. Sci., 21, 79 (1981).

A113

マクロセル腐食における液間電位差効果

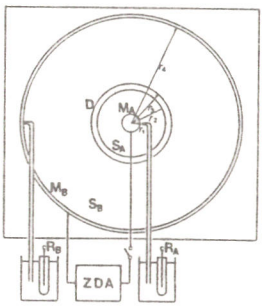
東京大学生産技術研究所　増子　昇

1．目的

われわれは１９７８年に、水溶液腐食における塩濃淡電池の一つの形式として「液間電位差効果」という概念設定を行った。コンクリート構造物の鉄筋と接触した埋設鋼管に発生するマクロセル腐食がこの効果の寄与を受けることを確める。

2．方法

実験用セルの概略を図１に示した。プラスチック製のバットに水酸化カルシウムの飽和水溶液（S_B）を入れコンクリート内環境の模擬液とする。中心にモルタル製のコップ（D）を入れ、コップの中の溶液（S_A）を変化させて外環境に模擬させる。コップの中心に半径 r_1 の普通鋼ロッドから切り出した試料（M_A）を置く。コップの外側には内径 r_4 の中径管を輪切りにした試料（M_B）を置き、モルタル内の大面積カソードの代用とする。溶液S_A、S_Bからそれぞれ電極電位計測用の毛細管を引き出し、互いに独立の照合電極 R_A、R_B に液絡する。零抵抗電流計を通じて M_A と M_B とを短絡し、短絡電流を計測する。



D: Diaphragm cup made of mortar (r_3 = 38 mm, r_4 = 50 mm)
M_A: Mild steel rod (r_1 = 9.5 mm)
M_B: Mild steel pipe (r_4 = 103 mm)
S_A: Test solution
S_B: $Ca(OH)_2$ saturated solution
R_A: Reference electrode in S_A
R_B: Reference electrode in S_B
ZDA: Zero drop ammeter

図１　試験体の配置

3．結果

照合電極 A、B の端子 R_A、R_B の間の電圧を V（R_B-R_A）で表わす。V（R_B-R_A）＞０は S_B が S_A に対して正の液間電位差をもつことを意味する。M_A と M_Bとを短絡して M_A がアノードになった状態では溶液内の IR 降下の分だけ V（R_B-R_A）は減少する。

図２に回路を開いた状態と短絡した状態のそれぞれに対する液間電位差の値を示した。測定値のバラツキが大きいが、高炉セメント（a）およびポルトランドセメント（b）のモルタルコップで差が出ることがわかる。素焼きのコップの場合には（c）のような値となり単純な $Ca(OH)_2$／NaCl の液間電位差に対応するものと考えられる。短絡時の V（R_B-R_A）の勾配はコップの抵抗を反映している。

図２で大きな短絡電流が流れているのは S_B に酸素、S_Aに窒素を吹きこんで通気差条件を作った場合であり、ガルバニック電流の増加が通気差電池機構によることを示している。しかし S_B に窒素、S_Aに酸素を吹込んだ場合でも M_A をアノードとするガルバニック電流が流れる。この場合 M_A の腐食電位が M_B の電極電位よりも高い［V（M_A-R_A）＞ V（M_B-R_A）］にもかかわらず、M_A がアノードとなっている。図２で短絡時でも V（R_B-R_A）＞０の場合はすべてこのような特殊な現象に対応している。ここに示した結果はモルタルと外部環境とのガルバニックセルではモルタルはみかけ上負の抵抗をもった媒体として、腐食を加速する可能性をもっていることを示している。

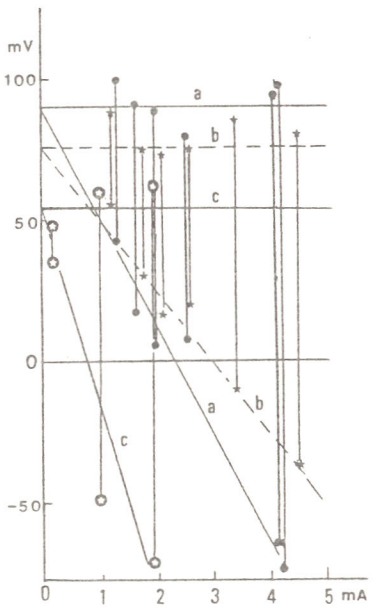


図２　開放時および短絡時の液間電位差

A114

流動をともなう系での熱起電力と温度差質量移行

京都大学工学部

伊藤靖彦，°鎌田正裕，堀川俊治，大石純

Ⅰ．目的

従来の研究により，熱輸送ループ（特に熱媒体として溶融塩を用いたもの）等においては，高温部で金属材料の一部元素の選択溶出が起き，低温部でそれが析出する，温度差質量移行と呼ばれる現象の生ずる事が明らかにされて来た。しかしながら，ループ内の各所における圧力差も温度差と同様に質量移行を進行させる駆動力となる事が考えられる。本研究では，まず圧力差と温度差が同時に存在する場合の起電力についての理論的考察を試み，次にその妥当性を確める事を目的としてループ内に実際に温度差あるいは圧力差を設けて，それらによる起電力の測定を試みた。

Ⅱ．方法

まず非平衡熱力学の助けを借りて起電力の定式化を試みた。実験に際して用いた装置の概略はFig 1に示すとおりのもので，電極に銀線，流体に硝酸銀水溶液を用いた。流量をポンプの出力によりコントロールする事により，両電極部間に必要な圧力差（0～30 cm Hg）を設ける事の出来る構造になっている。

Ⅲ．結果

質量移行の駆動力となる起電力と，温度差，圧力差との間には次の様な関係式が導びかれた。

$$\Delta E = -\frac{y_{as}}{y_{aa}}\Delta T - \left(\frac{y_{ap}}{y_{aa}} + \alpha\right)\Delta P \qquad (1)$$

（ΔE：起電力，ΔT：温度差，ΔP：圧力差，y_{xx}, α：定数）

一方実験より温度差については，$\Delta E/\Delta T \simeq 0.5$ mV/°C が，又，圧力差についても，非常に小さな値ながら，それによると考えられる起電力が観察された。(1)式についての説明及び実験値との比較による定量的な議論等は当日行う予定である。

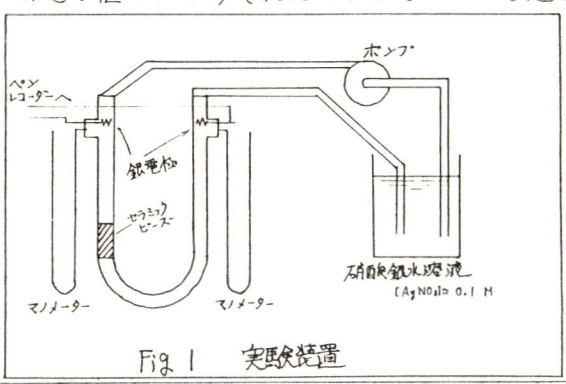


Fig 1　実験装置

又，上述の実験は質量移行の原理を理解する目的より簡単な装置で実験の出来る水溶液系で行なわれたが，当日は，質量移行現象が特に問題となると考えられる溶融塩系での検討結果と合わせて総合的に考察を加える予定である。

Y. Ito, M. Kamata, T. Horikawa, J. Oishi

A115

ラジオトレーサーによる，高温・高濃度アルカリ中での鉄の挙動についての検討

（京都大学工学部）○森谷公一，伊藤靖彦，鎌田正裕，大石純

1．目的

最近，原子炉冷却水配管における放射能移行や温度差質量移行現象の定量的把握，食塩電解槽陰極室の腐食防止，食塩電解用陰極の性能劣化防止などと関連して，各種水溶液中での鉄の電気化学反応に関する理解をさらに深める必要が生じてきている。このような工学的要請に対応する場合の基礎になるデータはかなりととのいはじめてきてはいるが，筆者らはこれらの成果をさらにラジオトレーサー技術による検討を重ね合わせることによって，より明解に鉄の電気化学反応が理解できるようになるのではないかと考え，一連の研究を行っている。[1] 本報告では特に，80℃，10 M，といった高温・高濃度水酸化ナトリウム中の鉄の腐食挙動に焦点を合わせ，ラジオトレーサー法適用の有効性について検討した。

2．方法

電気化学的手法，比色分析とラジオトレーサー法を併用した。ここでは紙面の都合上，放射能測定による腐食速度算出の原理を述べるにとどめる。電析によって ^{59}Fe を含む金属鉄試料片を作製し，これを所定の温度・濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬して，一定時間毎に水溶液中の放射能を計測する。放射能は時間とともに直線的に増加するが，直線の勾配から腐食速度を次の手順で算出することができる。

(i) 試料（電析部）の比放射能（放射能／全電析Fe）を測定し，その値を b〔cpm/mol〕とする。

(ii) 直線の勾配から放射能の変化速度を求め，その値を a〔cpm/min〕とする。

(iii) 同位体効果はないものとして，次式に従って鉄の溶解速度 C〔mol/min〕を算出する。

$$C = a/b$$

3．結果

鉄試料片によって腐食速度は異なるが（例えば電析鉄では鉄板試料の6倍，同じ電析鉄でも表面研磨したものでは3倍），電析鉄による検討結果によると比色分析によって求めた腐食速度とラジオトレーサー法によって求めた腐食速度はかなり良い一致を示す。このことから，鉄の腐食挙動をラジオトレーサー法によって検討する方法の妥当性が確められた。この方法によれば，特に次のような場合に他の方法では得られないような有効な情報が得られることになる。

(i) 微量腐食量の検出限界の向上

(ii) 溶液中に Fe(II)，Fe(III) が多量存在している場合の陽極溶解特性測定

(iii) 液流動下での陽極溶解特性（溶出してきた鉄イオンが比色法などで定量できない場合）測定

(iv) 鉄の移動経路の追跡

実験方法，実験結果，考察の詳細については当日説明の予定である。

(1) 森谷，伊藤，鎌田，大石，オク回ソーダ工業技術討論会講演要旨集 PP. 77～80（1983）
K. Moritani, Y. Ito, M. Kamata, J. Oishi

A116

管内流速増加による生物付着防止

関西電力株式会社 総合技術研究所　　電力中央研究所 生物研究所　土木研究所

川辺允志，安井勝美，坂口　勇，福原華一

1．目的

海水管内に汚損生物が付着生育すると、それ自身で、さらには剥離して後置の熱交換器管を閉塞することにより、ともに腐食の原因となるとともに熱伝達性能の低下やポンプ動力の増加となる。生物付着防止対策としては、塩素注入、防汚塗装などが実用化されているが、機械的作用による方法の一つとして海水管内の流速の増加による汚損生物の付着防止について実験した。

2．方法

付着生物が受ける壁面流速が実験と実機とで同じでなければならない。付着生物の幼生が受ける代表流速は壁面から0.3㎜程度であるが、実験で測定可能な壁面から1㎜の流速をもって生物が受ける壁面流速として実験を行った。

清浄海水（大阪府岬町）を管径の異なる管群に通水し汚損生物の付着状況を観察した。実験はまず平滑管（アクリル管等）を用い、4回の2～4カ月間の通水によって短期間での付着限界壁面流速を求めた。ついで18カ月間の長期間での付着限界壁面流速を求めた。さらに壁面粗さの影響と銅および銅合金の付着阻害効果を求めた。

3．結果

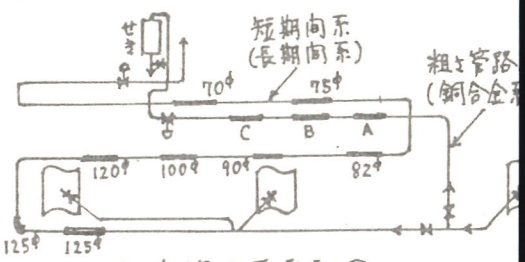
流速が小さくなるほど付着生物の個体数、重量、スライム量ともに増加する。

通水時間の延長とともに初期壁面流速の大きいものまで付着しはじめる。

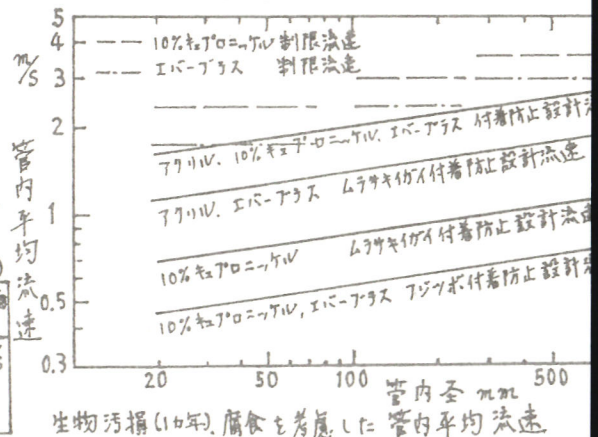
曲管部には多種類の生物が数多く付着する。

壁面粗さが増すほど多種類の生物が数多く付着する。

非銅合金管ではフジツボよりムラサキイガイの方が付着限界壁面流速は小さいが、銅合金管では逆転し、フジツボに対して付着阻害効果が顕著で、10％キュプロニッケル管ではムラサキイガイに対しても効果がみられた。



実験管路系平面図



生物汚損(1カ年)、腐食を考慮した管内平均流速

フジツボ付着防止設計流速
(非銅合金平滑管)

付着防止期間	設計壁面流速
2 カ月	0.8 m/s
7~9	1.0
13	1.3
18	1.4

A. Kawabe，　K. Yasui，　I. Sakaguchi，　K. Fukuhara

A117

Pb(II)-Tl(I)混合水溶液の電解酸化により得られる電析酸化物の組成

東京工業大学総合理工学研究科　°酒井政則，関根太郎

〔目的〕　前回、演者らは、60 mM Pb(II)，30 mM Tl(I)を含む1M水酸化ナトリウム水溶液で陽極電位を0.20 V(vs. SCE)に設定して定電位電解を行なうと、従来全く知られていない鉛、タリウムを含む新しい電析酸化物 $Pb_8Tl_5O_{24}$ が陽極基板上に析出する事について報告した[1~3]。本報では、上記 $Pb_8Tl_5O_{24}$ が得られた電析条件のうち、電解液組成，電位等を種々変えた場合に、陽極基板上に析出する酸化物の組成に及ぼすこれら電解条件の影響について検討した結果を報告する。

〔実験〕　定電位電解装置、得られた電析酸化物の組成分析方法は、共に前報[1~3]と同様である。電解液としては、硝酸鉛、硝酸タリウム、及び水酸化ナトリウムの混合水溶液を使用し、電解液中のPb(II)，Tl(I)の濃度はそれぞれ60 mMを最大濃度とし、電解液中のPb(II)，Tl(I)濃度の調整を行なった。また水酸化物イオン濃度は、これの影響について検討を行なった場合を除き、前報[1~3]と同様1Mとした。なお定電位電解によるPb(II)，Tl(I)の濃度変化がいずれの場合においても3%以下に止まるように配慮した。試薬は市販特級品をそのまま使用に供した。

〔結果〕　1例として、電析電位を0.20 V，及び0.30 V(vs. SCE)とし、定電位電解条件として、電解液中のPb(II)，Tl(I)濃度を種々変えていった場合に得られるPb-Tl系電析酸化物の組成分析結果をFig. 1に示す。ここに示されるように、電析酸化物中のタリウムに対する鉛の組成比，Pb/Tlは電解液中のTl(I)に対するPb(II)の濃度増加に伴い、連続的に顕著な増加を示すことが観測された。一方Pb/Tlは、電解液中の水酸化物イオン濃度の増加により減少することが示された。また電析電位が貴になるにつれて、Pb/Tlは減少する傾向にあった。このように酸化物中のPb/Tlは電析条件を変えることにより、それぞれ相関性を示しながら連続的に変化してゆくことが明らかとなり、Pb-Tl系電析酸化物が典型的な不定比酸化物であることが明らかとなった。

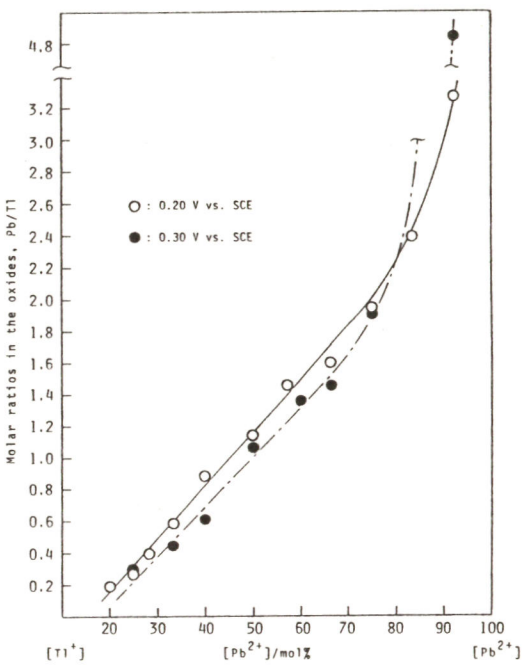


Fig. 1 The molar ratios of Pb to Tl in the oxides electrodeposited at 0.20 and 0.30 volts vs. SCE from the solutions of 1.0M NaOH containing various concentration of Pb(II) and Tl(I). $[Pb^{2+}]_2[Tl^+]$:$[Pb^{2+}]$=60mM, $[Pb^{2+}]_s[Tl^+]$:$[Tl^+]$=60mM.

1) 電気化学協会 第50回大会(東京) D107
2) M. Sakai, T. Sekine, Y. Yamazaki, J. Electrochem. Soc. 130, 1631 (1983)
3) 酒井政則，関根太郎，電気化学 51，945 (1983)

M. Sakai , T. Sekine

A118

Pb(II)-Tl(I)混合水溶液の電解酸化により得られる電析酸化物の組成とその結晶構造との関係

東京工業大学総合理工学研究科　○酒井　政則，関根太郎

〔目的〕　電析条件により、種々異なる組成を示すPb-Tl系電析酸化物(A117)の結晶構造の解析を行ない、Pb-Tl系電析酸化物の組成と結晶構造との関係、さらに結晶構造変換に関して検討した結果について報告する。

〔実験〕　各試料の粉末ディフラクトメーター法により得られたデーターに基づき、等方性温度因子を用いて電析酸化物の結晶構造解析を行なった。

〔結果〕　検討の結果、種々の組成を有するPb-Tl系電析酸化物の結晶構造は3つに大別されることが明らかとなった。即ち、酸化サニタリウム中に鉛が固溶してできたと考えられる酸化スカンジウム型構造、従来の鉛、タリウムの電析酸化物の結晶構造とは全く異なるホタル石型構造[1~3]、さらにこのホタル石型構造を母体とし、この構造の歪んだものが混じってできていると考えられる構造の計3つである。電析酸化物の結晶構造がこれらのうちどの型をとるかについて検討した結果、それはFig. 1に示すように、Pb-Tl系電析酸化物中の鉛とタリウムの組成により決定的な影響を受けていることが明らかとなった。即ち、結晶構造と電析酸化物中の鉛とタリウムの組成比，Pb/Tl，との関係は次のように表わすことができる。このことは次のように説明される。

$0 \leq Pb/Tl \lesssim 0.4$ ⟶ 酸化スカンジウム型構造
$0.4 \lesssim Pb/Tl \lesssim 0.8$ ⟶ ホタル石型構造
$0.8 \lesssim Pb/Tl \lesssim 1.45$ ⟶ 中間相構造(Complicated Structure)
$1.45 \lesssim Pb/Tl$ ⟶ ホタル石型構造

即ち、Pb/Tlが0.4付近までは、タリウムのかわりに鉛が固溶してもTl_2O_3の結晶構造である酸化スカンジウム型構造が維持されるが、$0.4 \lesssim Pb/Tl \lesssim 0.8$の組成領域においては、鉛の固溶の増加に伴いホタル石型構造の欠陥型と考えられる酸化スカンジウム型構造からの連続的な構造変化により、ホタル石型構造Pb-Tl系電析酸化物となる。Pb/Tlが$0.8 \lesssim Pb/Tl \lesssim 1.45$で一旦歪んだホタル石型となった後、Pb/Tlが1.45で再び安定なホタル石型構造が形成されている要因は、Pb(IV)よりもイオン半径の大きいTl(III)、及びA119に示すPb-Tl系電析酸化物の電析反応に基づく、Pb(III)がPb(IV)と共にPb-Tl系電析酸化物中に存在することによると考えられる。

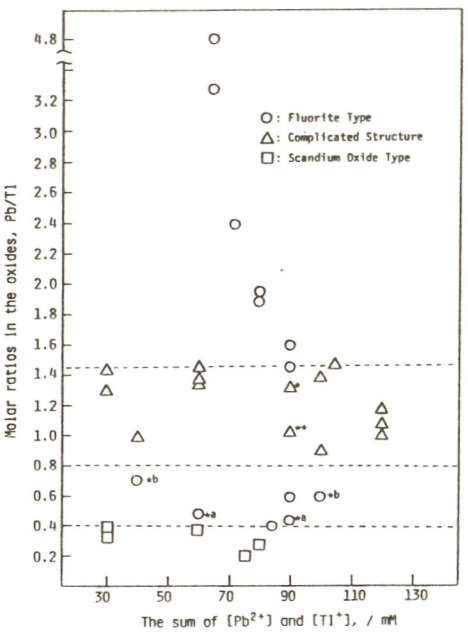


Fig. 1 The crystal structures of the oxides vs. their molar ratios of Pb to Tl in the oxides electrodeposited at 0.20 and 0.30 volts vs. SCE from the solutions of 1.0M NaOH containing various concentration of Pb(II) and Tl(I).
*a : Including negligible diffraction peaks of the scandium oxide type.
*b : Including negligible diffraction peaks of the complicated structure.
* : Electrodeposited at 0.20 volts from 2.0M NaOH solution.
** : Electrodeposited at 0.20 volts from 3.0M NaOH solution.

文献1~3)はA117と同一．
M. Sakai, T. Sekine

A119

Pb(II)-Tl(I)混合水溶液の電解酸化により得られる電析酸化物の電解析出反応

東京工業大学総合理工学研究科 ○酒井政則，関根太郎

〔目的〕 前報[1]において，Pb(II)，Tl(I)それぞれの陽極酸化反応が，単独に並列して進行しているとしては，Pb(II)，Tl(I)共存強アルカリ性溶液の陽分極曲線を説明することができないことを示した。そこで本報においては，電流電位曲線の解析結果，定電位電解における電流効率，電析酸化物の組成(A117)，及び結晶構造の解析結果(A118)等に基づき，Pb(II)，Tl(I)共存強アルカリ性溶液の電解酸化によるPb-Tl系電析酸化物の陽極析出反応機構について検討を加えた。

〔実験〕 電流電位曲線の測定は，回転ディスク電極装置を用いて行なった。

〔結果〕 Pb(II)，Tl(I)共存強アルカリ性溶液の陽分極曲線において観測される限界電流は検討の結果，Pb(II)，Tl(I)の拡散に律速された反応に基づくものであり，反応電子数は，Pb(II)Tl(I)それぞれにつき2であることが明らかとなった。しかしながら，酸化物中の鉛，タリウムがいずれも最高酸化数をとっていると仮定して算出した電流効率は100％をはるかに超えていることが明らかとなり，以下に示す化学酸化反応過程(2)が(1)から(7)に示す全反応過程の中に含まれていると考えられた。即ち，1M水酸化ナトリウム溶液中において単－2電子酸化反応[2]で生成した格子組み込み前のad-atom $2Tl(III)3O^{2-}$ のTl(III)により，陽極界面のPb(II)，$HPbO_2^-$ が酸化され，さらにTl(I)は固体内の迅速な電子移動反応により，再びTl(III)となりPb(IV)はPb(III)となる(3)。反応サイクル数nは1以上であるが，限界電流の解析結果，結晶構造の解析結果より，$n=1$ での(4)式の格子組み込みは禁じられていると考えられた。格子中の低原子価金属イオンはPb(II)である場合も一見考えられそうであるが，Pb(II)の格子内イオン半径とTl(III)，Pb(IV)のそれを比らべると $r_{Pb(II)}/r_{Tl(III),Pb(IV)} \fallingdotseq 1.5$ であり同一格子内への組み込みは困難であると考えられた。定性的ではあるが，種々の検討結果より，(5)式は，(1)式と同様に非可逆な電極反応過程であり，(2)式の正方向の反応はかなり大きな速度定数をもちうる過程であると推察した。化学量論数$(n-\alpha)$で$n=\alpha$の時は，$(n-\alpha)=1$として取り扱うこととする。

$$2Tl^+ + 3OH^- \longrightarrow 2Tl(III)3O^{2-} + 3H^+ + 4e \quad (1)$$

$$2Tl(III)3O^{2-}(n-1)Pb(IV)2(n-1)O^{2-} + HPbO_2^- \longrightarrow Tl(III)Tl(I)3O^{2-}nPb(IV)nO^{2-}(n-1)O^{2-} + OH^- \quad (2)$$

$$Tl(III)Tl(I)3O^{2-}nPb(IV)nO^{2-}(n-1)O^{2-} \longrightarrow 2Tl(III)3O^{2-}(n-2)Pb(IV)2Pb(III)nO^{2-}(n-1)O^{2-} \quad (3)$$

$$2Tl(III)3O^{2-}(n-2)Pb(IV)2Pb(III)nO^{2-}(n-1)O^{2-} \longrightarrow \text{Incorporation in lattices} \quad (4)$$

$$2Tl(III)3O^{2-}(n-2)Pb(IV)2Pb(III)nO^{2-}(n-1)O^{2-} + OH^- \longrightarrow 2Tl(III)3O^{2-}nPb(IV)nO^{2-}nO^{2-} + H^+ + 2e \quad (5)$$

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O \quad (6)$$

$$2Tl(III)3O^{2-}nPb(IV)nO^{2-}nO^{2-} \longrightarrow \text{Incorporation in lattices} \quad (7)$$

$n \geq 1$

1) 電気化学協会大会，第49回大会(仙台) C 226　M. Sakai, T. Sekine

2) 酒井政則，佐藤則雄，関根太郎，電気化学 50, 485 (1982)

A120

$KF-Na_2B_4O_7-K_2MoO_4$溶融塩中でのモリブデンの電析

姫路工業大学　香山滉一郎，橋本雍彦，大森慎一郎
大学院　寺脇和夫

1　目的：溶融塩電解によるモリブデン被覆法を開発する研究の一環として，$KF-Na_2B_4O_7-K_2MoO_4$溶融塩中でのモリブデンの電析について調べた。

2　方法：電解槽には黒鉛ルツボを，陽極材にはモリブデンまたは黒鉛を，陰極材にはニッケル，銅，SUS304，軟鋼，黒鉛またはモリブデンを用い，電解温度973－1173K電流密度110－770 Am^{-2}の電解条件下で電解を行い，得られた電着物を肉眼観察，X線回折，光学顕微鏡観察および硬度計により調べた。

3　結果：図1に電解を行った組成，析出状況，X線分析結果を示す。この図から，KF，$Na_2B_4O_7$，K_2MoO_4はそれぞれ必須成分であることがわかる。また，均一なモリブデン析出が得られる場合の電流効率は，90％以上であった。(a) $KF(60)-Na_2B_4O_7(20)-K_2MoO_4(20mol\%)$および(b) $KF(41.25)-Na_2B_4O_7(13.75)-K_2MoO_4(45.0mol\%)$を代表浴組成に選び，この浴において均一美麗なモリブデン被覆物が得られた電解条件を，それぞれ表1－a，表1－bに示す。図2には，素地－モリブデン被覆物界面の断面写真を示す。また，上記のいずれの素地（陰極材）にも均一な被覆が可能であった（電解条件：1123K，330 Am^{-2}，$1.1\times10^6Cm^{-2}$，Mo陽極）。ただし，素地がSUS304と軟鋼の場合には密着性が悪く，黒鉛の場合には小孔があった。陽極材に黒鉛を用いた場合にも，均一美麗な被覆物が得られたが被覆物中にMo_2Cが少量含まれるものと推定された。

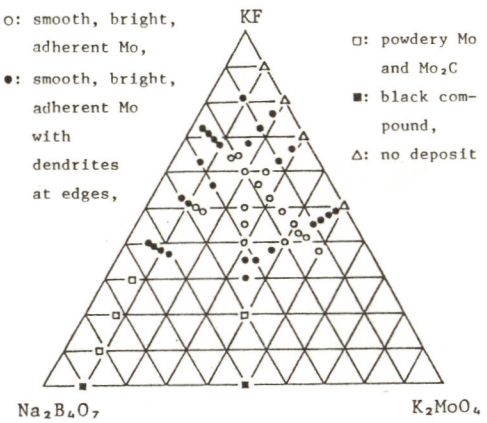


Fig 1. Results of visual examination and X-ray diffraction analysis.
(1123K, 330 Am^{-2}, $1.1\times10^6Cm^{-2}$, Mo anode, Ni cathode)

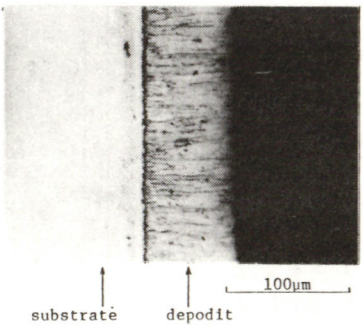


Fig 2. Microstructure of deposit.
(Ni substrate)

Table 1. Electrolytic conditions giving smooth, adherent coatings.

(a) $KF(60)-Na_2B_4O_7(20)-K_2MoO_4(20)$

Temp./K	Dc=Da/Am^{-2}
998	110
1023	110
1073	110－220
1123	110－330
1173	110－550

(b) $KF(41.25)-Na_2B_4O_7(13.75)-K_2MoO_4(45.0)$

Temp./K	Dc=Da/Am^{-2}
1073	110
1123	110－440
1173	110－550

K. Koyama　Y. Hashimoto　S. Omori　K. Terawaki

A121

低融点溶融塩浴からの高融点金属被膜の生成 (III)

山梨大工　平山成生・坂本俊樹°初鹿敏明・鈴木喬
昭和女子大　早川保昌

1. 目的

我々は、これまで低融点溶融塩としてギ酸アンモニウム系および関連溶媒の各種金属酸化物の溶解特性を種々検討してきた[1]。また、MoO_3, CrO_3をこれら浴に溶解させ、低温で電解することにより、モリブデンとクロムの金属被膜を得たが、今回はV_2O_5についてバナジウム単独及び、クロム－バナジウム、また、モリブデン－バナジウムの合金被膜を得る条件と、得られた被膜の特性を検討することを目的とした。

2. 方法

ギ酸アンモニウムとその熱分解生成物であるホルムアミドの120°Cの混合浴にV_2O_5を溶解させ、白金板を対極として浴温60°Cで直流安定化電源を用いて種々の定電流条件で電解を行ない銅板上に被膜を析出させた。さらにバナジウムの溶存状態を検討するために各溶媒中における各種バナジウム化合物について可視吸収スペクトルの測定を行なった。所定の電解により得られた被膜は、X線回折、EPMA、ESCAなどで電析膜の状態を検討するほか、30°C、5% NaCl水溶液中でポテンショスタットを用いて分極曲線を測定し被膜の性質を調べた。また、Cr－V、Mo－Vの共析被膜についても同様の検討を行なった。

3. 結果

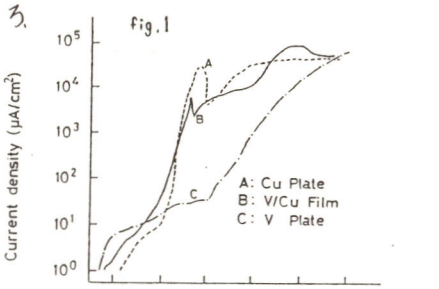
120°CでV_2O_5を溶解させた浴は青色を呈した。また、同様に$NaVO_3$, $VOSO_4$を溶解させたものも青色を呈し、可視吸収では同じ吸収スペクトルを示した。このことからV(V)はV(IV)に還元されていることが認められた。V単独及び、Cr－V、Mo－Vとの浴から所定の電解で得られた被膜は平滑な灰銀色であり、これらの電解条件はMoO_3, CrO_3単独よりも低い電流密度で良好な被膜が生成した(table1)。これらのX線回折では基板銅以外のピークは認められなかったが、EPMAで各元素を各々確認することができた。そこでESCAにより表面状態を調べてみると電析したV, Cr, Moは酸化状態を示すことが確認できた。電解により得られたこれらの被膜の分極曲線を測定したところ、バナジウムの影響が各被膜に現われていた。(fig.1)

Table 1

Optimum condition for Vanadium aloy films

$HCONH_2$	(l)	1	1	1
$HCOONH_4$	(g/l)	200	200	200
V_2O_5	(g/l)	20	16	20
MoO_3	(g/l)	—	30	—
CrO_3	(g/l)	—	—	120
Current density	(A/dm^2)	35-45	25-35	15-20
Temperature	(°C)	80-100	70-90	60-70

Fig.1



Polarization curves in 5% NaCl soln.

(1) 日本化学会誌, 1982, (6), p. 1017～1022

S.Hirayama T.Sakamoto T.Hatsushika T.Suzuki Y.Hayakawa

A122

ニッケル電析におよぼすアニオン種の影響

関東学院大工　°増田　隆，山下嗣人，杉田蔵信

1．目的　基礎電気化学の分野において金属の析出・溶解挙動，反応過程などの研究は大へん重要であるが、それらの報告については少ないと思われる。そこで本研究では電池および表面処理などに広く用いられているニッケルを対象とし、各酸性ニッケル塩水溶液中における電析挙動，析出反応過程を解析し、アニオン種の影響について検討した。

2．方法　電解液として、それぞれ0.5mol/l H_3BO_3 を含む0.5mol/l $NiSO_4$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$ 水溶液(pH3.0)，作用電極として99.9%の金属ニッケルを用いて電位走査法，インピーダンス法，カレントインタラプター法より析出反応過程などについて検討した。また定電流電解より析出状態，電流効率について検討した。

3．結果　図－1に電位走査法より求めた分極曲線を示した。これより電流の立ち上がりは SO_4^{2-} 系が $\eta=-400mV$，Cl^- 系が $\eta=-450mV$ 付近からでありη=－550 mV 付近でこの両者が交差することが認められた。NO_3^- 系は $\eta=-200mV$ 付近から流れ出し、$\eta=-1100$ mV 付近より大きく流れ、NO_3^- 系のみ曲線形体が異なることが認められた。図－2に各水溶液中におけるインピーダンス軌跡のモデルを示した。これより、電荷移動が律速となる過電圧(η)は SO_4^{2-} 系が $\eta=-410mV$，Cl^- 系が $\eta=-450$ mV，NO_3^- 系が $\eta=-200$ mV 付近からであり、図－1の結果とほぼ一致した。容量性半円の直径から求めた電荷移動抵抗(R_c)は過電圧の増加と共に減少する傾向が認められた。さらに各水溶液とも1～2種類の吸着が認められた。また表－1に示したカレントインタラプター法より求めた化学量論係数(ν)は SO_4^{2-} 系，Cl^- 系においてほぼ1であったので、ここでは　$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$　の反応が律速となっていると推定した。定電流電解より得られた結果として、SO_4^{2-} 系，Cl^- 系からは金属ニッケルの析出が認められ電流効率も93～97%以上であった。NO_3^- 系からは金属ニッケルの析出は見られず、水酸化物，酸化物と思われる淡緑色，黒色の析出物が認められ、電流密度により析出状態は異なることが認められた。

以上の結果より、アニオン種の相違により反応過程，析出挙動は異なることが認められ、特に NO_3^- 系は電析に大きな影響を与えることが認められた。

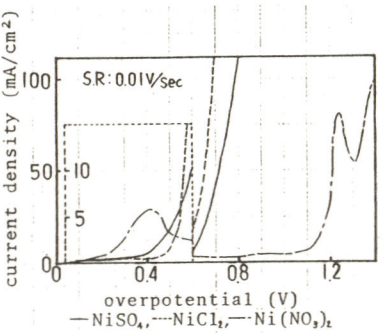


Fig.1 Cathodic polarization curves.

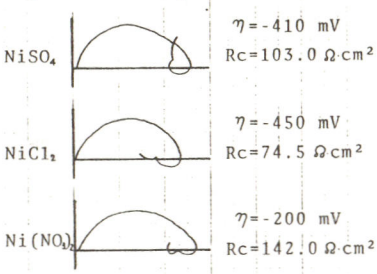


Fig.2 Models of impedance diagrams.

Table.1 Kinetics parameters.

e \ p	i_o	b	α	ν
$NiSO_4$	9.8	0.085	0.365	1.05
$NiCl_2$	11.0	0.080	0.417	1.13

T. Masuda, T. Yamashita, K. Sugita

A123

太陽熱選択吸収用黒色ニッケル電着

工業技術院名古屋工業技術試験所

○高木終司，渡辺昭，清水泰，榊原俊作．

1．目的

太陽熱選択吸収皮膜については，すでに電気めっき，陽極酸化，化成処理，真空蒸着法などによる皮膜形成方法が研究されていて，代表的なものには黒色クロム，黒色ニッケル，アルミニウムの電解着色法などがある。本報においては主として銅板を基板とした黒色ニッケルめっきによる皮膜を形成させる目的で，先ずめっき浴組成，電解条件をハルセルの予備試験から実験を行なった。さらに得られた黒色皮膜について耐熱性（ヒートサイクルテスト）ならびに光学的特性（ＥＳＣＡスペクトル，Ｘ線回折）をも検討した。

2．方法

電解浴は硫酸ニッケルを主体としたものと塩化ニッケルによるもので，その浴組成，電解条件から銅板上に黒色皮膜の形成をハルセルの試験から行ない，供試浴は次の組成です。

〈浴組成〉

pH, 4.0～6.0

硫酸ニッケル	$[NiSO_4]$	25～100g/l.
硫酸ニッケルアンモン	$[NiSO_4(NH_4)_2SO_4]$	23～90g/l.
硫酸亜鉛	$[ZnSO_4]$	19～75g/l.
チオシアン酸アンモン	$[NH_4SCN]$	7.5～11g/l.

〈電解条件〉

浴温，	40～60 ℃
電流密度，	0.5～2.0 A/dm²
電解時間，	1～20分
電源，	定電流直流電源(高砂製)

試験片は市販の銅板(0.5×50×100㎜)を使用し，電解槽は1～2ℓビーカーで陽極には純ニッケル板を使用し，浴温の調節は東京理化の湯浴(SB-100)で電解を，また耐熱性試験はヤマト科学ハイテンプオーブンでヒートサイクルテストを200と300℃で8時間の連続試験を行なった。

3．結果

以上の結果から黒色ニッケルめっき皮膜の得られる最適条件は，中濃度浴で浴温が40℃～50℃，1～2A/dm²，3～10分間の電解でハルセルの試験からもわかった。また耐熱性試験は低温での処理と比較し，高温ではやゝ表面皮膜が劣化した。耐熱性試験で良好な黒色皮膜を図1.のＸ線回折と図2.のＥＳＣＡスペクトルで示したが，それぞれニッケルと銅，そして亜鉛とニッケルが検出された。

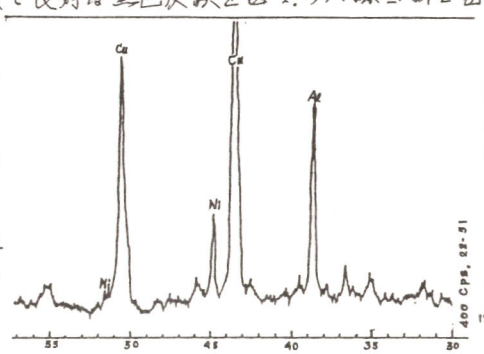


図1．黒色ニッケル皮膜のＸ線回折図

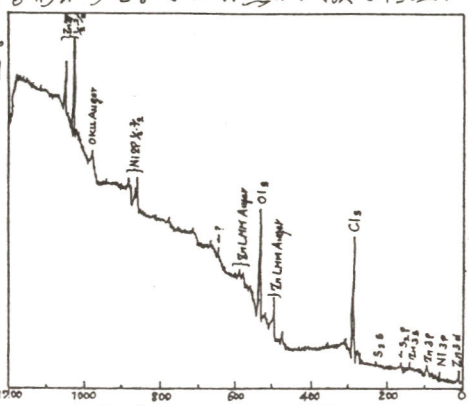


図2．黒色ニッケル皮膜のＥＳＣＡスペクトル

S. Takagi　A. Watanabe　T. Shimizu　S. Sakakibara

A124

酸性浴からの金電析挙動

(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

最近の金めっきにおいては、エレクトロニクスの急速な進歩に伴い高度の技術が要求され、生産性の向上及び高価な金を節約する為に高速部分めっきの技術が確立され実用化されている。しかし一方では電流効率の安定性に大きな問題があり、また電析反応機構をはじめクエン酸イオン($C_6H_5O_7^{3-}$)、コバルトイオン、pH、液温、溶存酸素の影響といった基礎的問題に関する知見に乏しい。そこでこれらの影響を種々の電気化学測定法から検討した。

2 方法

溶液は$KAu(CN)_2$(Auとして4～10 g/l)を使用し、作用極はニッケル、対極には白金を用いた。そして$C_6H_5O_7^{3-}$ 60～180 g/l、Co 0.1～1 g/l、pH 3～5、液温30～50℃の条件で、電位走査法、界面インピーダンス法、回転電極法、電流効率から調査した。

3 結果

Au 4 g/l溶液を用いて電解(5mA/cm², 20Coul. 撹拌速度500rpm)を行なった時の電流効率は$C_6H_5O_7^{3-}$ 180＜60＜120 g/lの順に高くなり、また無添加及びCo添加ともにAuめっき重量の増加に従って低下した。界面インピーダンス法から得られた電荷移動抵抗は$C_6H_5O_7^{3-}$の増加、Co添加(0.2 g/lまで)により大となりAu電析反応速度は抑制され、均一電着性に影響を与えているといえる。

図1は脱酸素及び白金アノードを隔膜で覆った場合の電流効率を示した。電流効率は空気開放＜脱酸素＜隔膜＜隔膜＋脱酸素の順に高く、また隔膜使用ではAuめっき重量が増加しても低下傾向は示さず、安定性は良好であった。pH及び液温を高めると効率はさらに高くなり、pH 5においては約50％となるがその反面、電析物の光沢は減少した。

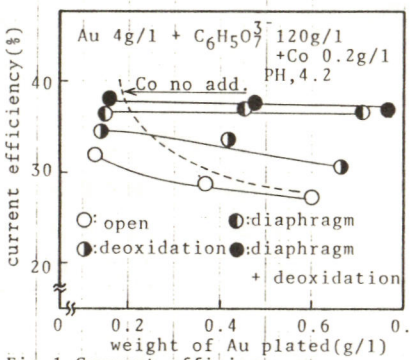


Fig.1 Current efficiency vs. Weight of Au plated. Temp, 40℃

次に金電析反応機構を回転電極、界面インピーダンス法から解析した。その結果、Tafel b係数約180mV、通過係数(α)約0.5から化学量論係数(ν)約1.2(表1)、さらに電気化学的反応次数約0.9となった。またインピーダンス軌跡から1～2種類の吸着種を含む電荷移動過程が律速となり、低過電圧及び低電流密度領域からTafel領域では(1)式が律速であると推定した。

$$Au(CN)_2^- + e \longrightarrow Au + 2CN^- \quad -(1)$$

以上の結果から、電流効率は$C_6H_5O_7^{3-}$、Co、pH、液温、溶存酸素により影響を受け、隔膜の使用は電流効率の安定性に有効であることが認められた。

Table 1 Kinetics parameters. Temp. 50℃

Au conc. (g/l)	i_o (mA/cm²)	α	b (mV)	ν
4	0.0034	0.45	175	1.21
7	0.0042		173	1.20
10	0.0049		175	1.21

M. Takahashi, T. Yamashita, Y. Iwaki, Y. Aramaki

A125

核生成における不安定性－実験的検討（1）

°牧野　徹　AHS ジャパン（株）

青柿　宏一　職業訓練大学校 化学系

（目的）結晶成長を電極系へ加わる各種のゆらぎ成分の成長が原因であると考えた場合，通常の電析と核生成とではゆらぎの成長様式に次のような相違があるものとする。電析の場合，エネルギーの受授機構は巨視的なエネルギー流（電流）であるが，核生成では巨視的なポテンシャル差（静電場）である。演者らは上述のように考えることによって核生成の新しい理論を提案してきた。そこで本発表ではこの新しい理論を証明するために基礎的検討を行ったので報告する。

（方法）実験は 1M $NaNO_3$ + $AgNO_3$ を電解溶液とし白金板への Ag 析出を例にとって行った。実験は全て液温を 25±0.1℃に設定し，次に示す手順に従って行った。(1) 支持塩のみの溶液中で H_2, O_2 が発生しない範囲で多数回電位走査を繰り返す。(2) N_2 を充分通過した新しい支持塩溶液中で通常の白金電極のブランク曲線が得られるまで電位走査を行ったのち，試験溶液に電極をセットして anodic strip を行い，電位ステップを加える。実験装置を図1に示す。

（結果）電位走査法により Ag の核生成電位 Enuc を各 Ag イオン濃度に対して測定した結果を図2に示す。この結果より核生成電位 Enuc はネルンスト的な関係をもつことが予想され理論的に得られる関係式

$$E_{nuc} = \frac{RT}{zF}\left(\frac{\partial Q_i^*}{\partial Q_M^*}\right)_{C^*(j=\infty)} \ln C^*(j=\infty) + const.$$

を満すと思われる。

次に核生成電位と過電圧の差（Enuc－E）に対するヘルムホルツ容量をプロットしたのが図3である。ヘルムホルツ容量は Enuc－E が増加するにしたがって一定となり，Ag イオン濃度に対してもほとんど変化がないことが分った。

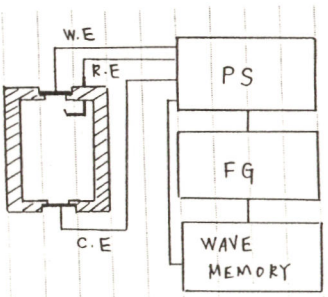


図1. 実験装置の配置図.

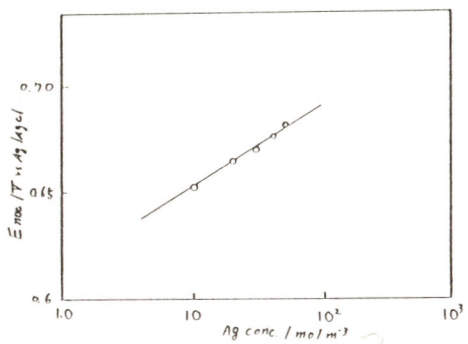


図2. Ag イオン濃度に対する核生成電位変化

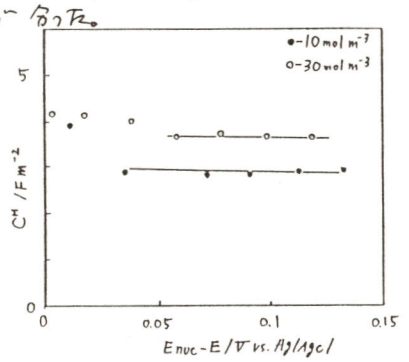


図3. 核生成電位と過電圧の差（Enuc－E）に対するヘルムホルツ容量の依存性

T. Makino, R. Aogaki

A126

核生成における不安定性－実験的検討（2）

°牧野 徹　AHS ジャパン（株）
青柿 良一　職業訓練大学校 化学系

（目的）　前発表につづいて，電位規制下での電流の非定常的変化を調べて過電圧とピーク電流密度，ピーク時間の関係を求めることによって，新しい核生成理論の実験的検討を行うことを目的とする。　実験方法は全て前発表と同じ方法をとった。

（結果）　1 M $NaNO_3$ を支持塩として，10, 30, 50 mol m^{-3} $AgNO_3$ 中で核生成実験を行った。　得られた電流の時間的変化は充電電流を差し引くとS字形に増加し，ピークを持った後減少し，拡散律速となっていくことが分った。　したがって今の場合電流がピークをもつまでの間を解析の対照とした。　観測された電流－時間曲線からピーク時間及びピーク電流密度をAgイオン濃度ごとにプロットすると図1，2のようになった。　ここで図1，2の横軸の電位は前発表と同様にAg/AgCl（KCl sat）基準で，核生成電位と過電圧の差（Enuc－E）となっている。　ピーク時間とEnuc－Eの関係は図1のように，Enuc－Eの増加に伴ってピーク時間は減少し，各々のAgイオン濃度に対してほぼ同じ勾配をもっていることが分る。　またEnuc－Eに対するピーク電流密度も直線関係が得られた。　しかしピーク電流密度はAgイオン濃度が30 mol m^{-3} でほぼ一定値になった。　以上の結果と理論的予想とは現在検討中である。

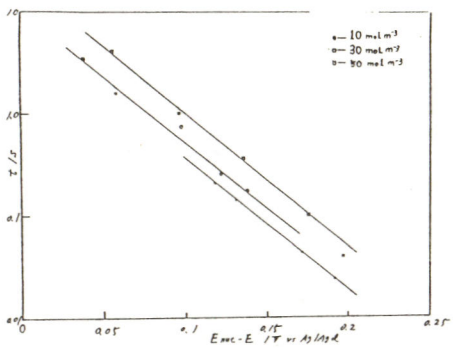


図1．核生成電位と過電圧の差（Enuc－E）に対するピーク時間の関係
支持塩濃度1M，T＝298K

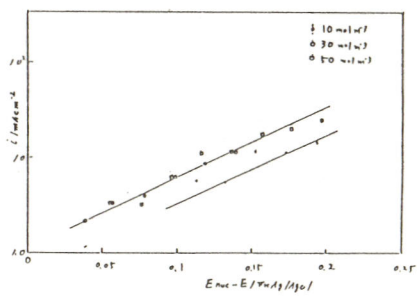


図2．核生成電位と過電圧の差（Enuc－E）に対するピーク電流密度の関係
支持塩濃度1M，T＝298K

T. Makino，R. Aogaki

A127

無電解めっきにおける還元剤のアノード酸化反応

東京工業大学 総合理工学研究科　大野 淑，小松製作所　若林 理
東京工業大学 工学部　春山 志郎

1. まえがき

無電解めっき反応は，金属のカソード析出および還元剤のアノード酸化の同時反応と考えることができる。無電解めっきの可能性を支配するのは，多くの場合，還元剤のアノード酸化速度であり，その速度は電極すなわち析出金属の触媒活性に大きく依存する。本報告では，無電解めっきに用いられる種々の還元剤のアノード酸化反応について，吸着中間体を含む一般化された反応機構に基づく速度式を導き，その数値計算結果を還元剤のアノード分極曲線の測定結果と対比させて，その機構ならびに触媒活性について考察する。

2. 還元剤のアノード酸化機構と電流－電位曲線

一例として図1に，各種金属上におけるジメチルアミンボラン（DMAB）のアノード酸化の電流－電位曲線を示す。アノード酸化開始電位は金属により大きく異なり，またその順序は還元剤の種類によって異なる。還元剤のアノード酸化については，それぞれ複雑な機構が提出されているが，定量的検討が行われた例はない。また，図1に見られる電流極大についても電極の不動態化によると一般には推測されている。本報告で検討する還元剤のアノード酸化機構の一例を次に示す。

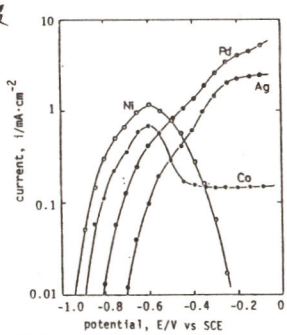


Fig.1. i-E curves of anodic oxidation of DMAB

ただし，RH：還元剤の一般式，k：速度定数，K：平衡定数，[ ]：吸着中間体

$$RH + OH^- \rightleftarrows [R] + H_2O + e \qquad K_1 \qquad (1)$$

$$[R] + OH^- \rightarrow ROH + e \qquad k_2 \qquad (2)$$

$$[R] + 2OH^- \rightleftarrows [R(OH)_2] + 2e \qquad K_3 \qquad (3)$$

$$[R(OH)_2] \rightarrow R(OH)_2 \qquad k_4 \qquad (4)$$

$$M_S + [R(OH)_2] \rightleftarrows M\text{-}R(OH)_2 \qquad K_5 \qquad (5)$$

この機構に基づく理論電流－電位曲線は次式で表わされる。

$$i = \frac{2Fk_2K_1[RH][OH^-]^2\exp\left(\frac{(1+\alpha)F\varepsilon}{RT}\right) + 3Fk_4K_1K_3[RH][OH^-]^2\exp\left(\frac{3F\varepsilon}{RT}\right)}{1 + K_1[RH][OH^-]\exp\left(\frac{F\varepsilon}{RT}\right) + K_1K_3[RH][OH^-]^2\exp\left(\frac{3F\varepsilon}{RT}\right) + K_1K_3K_5[RH][OH^-]^2\exp\left(\frac{3F\varepsilon}{RT}\right)} \qquad (6)$$

(6)式の各定数に種々の値を仮定し，数値計算によって得られた電流－電位曲線の一例を図2に示す。図は，定数の値により電流極大あるいは限界電流を与えるが，それは(3)式に示す中間体の吸着に起因するものである。また，電極の触媒活性に，最も大きく寄与しているのは，律速段階である反応(2)の速度定数である。実際の還元剤のアノード酸化機構はさらに複雑であるが，ひとつの近似としてこのような一般化された反応機構に基づき定量的検討を行うことは有意義である。

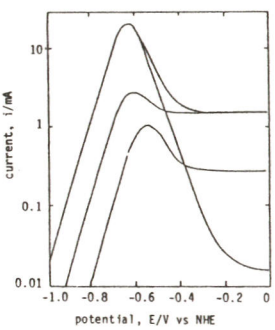


Fig.2. i-E curves caluculated from Eq.(6)

I. Ohno, O. Wakabayashi, S. Haruyama

A128

セラミックス上へのAgの無電解めっき

東京理科大学理工学部　　小浦延幸，○久保田淳

1.目的

セラミックス上へのAgの無電解めっきには，銀鏡反応が極めて有効である。しかし，従来の方法ではめっき浴が極めて不安定であり，浴中及び浴壁でも反応が起る。そこで，このような反応が起らず，何回も繰り返し使用可能なめっき浴を開発することを目的に，錯化剤，還元剤，安定剤，浴のpH及び浴温などから検討した。

2.方法

めっき浴は500mlビーカーとし，建浴後直ちにめっきを開始した。被めっき物には市販のスライドガラスを用い，脱脂洗浄，1N塩化第一スズ・塩酸水溶液による前処理後，めっき浴中に浸漬した。析出量はめっき前後の重量変化から，膜厚は計算により求めた。

3.結果

錯化剤としては，浴をアルカリ性にしてもAg_2Oの沈殿を生じないといわれているアンミン錯体に効果が見られ，特に，Ethylenediamineが有効であった。pHは浴の安定性に大きく影響し，同じ組成の浴でもpHを12以上にすると浴は著しく不安定となった。そこで，pHは11と一定にした。還元剤としては，Formalin，Glucose，Glucono delta lactone，Rochellesalt等を試みたが，Rochelle salt以外の還元剤では安定な浴は得られなかった。Rochelle saltはAgをゆるやかに還元析出し，浴の安定性に有効であった。以上の結果から，基本条件として，$AgNO_3$ 1.8×10^{-2} mol/l，Rochelle salt 2.4×10^{-2}，Ethylenediamine 1.1×10^{-1}，pH 11.0，温度室温と決定し，さらに，この基本浴への各種安定剤の添加を試みた。安定剤としてのS化合物の中には，浴を極めて安定にするもの($Na_2S_2O_3$ 4.3×10^{-5} mol/l)と著しく不安定にするもの(H_2NCSNH_2 4.3×10^{-5})があったが，分子内に-COOH基と-NH_2基を有するアミノ酸に極めてよい効果が見られた。特に，3,5-diiodotyrosine添加(9.4×10^{-5} mol/l)は，室温で100時間も浴を安定に保ったが，この浴からのAgの析出速度は非常に遅かった(0.02mg/h·cm^2)。濃度を2.1×10^{-1} mol/lとしても析出速度はほとんどかわらず，浴の安定な時間は逆に短くなった。析出速度を増すため，浴温を上げることを試みた。浴温を30℃とした結果をFig.1に示した。(図中の矢印は浴が濁り始めた時点を示している。)浴温を上げれば析出速度は速くなったが，浴の安定性は著しく低下した。錯化剤濃度を増せば安定な時間は長くなったが，析出量がほとんど得られなかった。析出速度が速く安定な浴を，Ag濃度，還元剤濃度，pHなどの面から検討している。

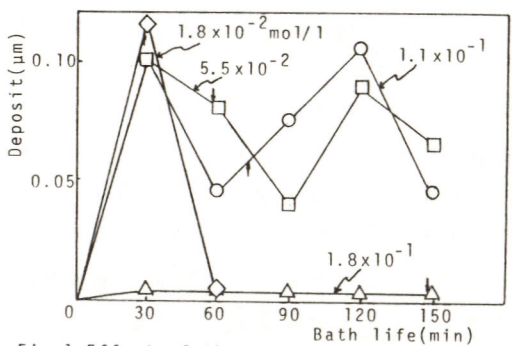


Fig.1 Effect of the concentration of ethylenediamine on the bath stability.

N.Koura, A.Kubota

A 129

化学銅めっきにおける物質移動の効果

大阪府立大学工学部　○松岡政夫、林　忠夫

1．目的　アディティブ法によるプリント回路基板の作製においては化学銅めっきの高速化および物性の改善が強く求められている。本研究ではpHおよびHCHO濃度の異なる化学銅めっき浴における物質移動の影響を明らかにするためにかくはんによる析出物の延性および析出速度の変化について検討し、混成電位および分極曲線の測定から電気化学的な解析を行った。

2．方法　化学銅めっきにはNaOHでpHを11.5-12.6に調整した0.04 M $CuSO_4$, 0.08 M EDTA·2Na, 0.017－0.10 M HCHOの浴を使用した。活性化処理を施した銅板(10 cm^2)に60 °Cで30分めっきを行い、めっき前後の重量変化から静止状態および900 rpmのかくはん条件下における析出速度をおもめた。また、自動分析管理装置(石原薬品(株))を用いて作製した35 μmの銅箔についてFatigue Ductility Flex Tester (Universal社)により延性を評価した。分極曲線はポテンシオスタットおよび関数発生器を用いる電位走査法により10 mV/sの速度でSCEを照合電極として測定した。なお、電解液中の溶存酸素は水素ガスを通じて除去した。

3．結果　ホルムアルデヒド濃度の異なる化学銅めっき浴でpHを変化させたときの析出速度の変化を図1に示した。pHが上昇するに伴って析出速度は増加するがpH依存性はHCHO濃度によって変化する。曲線(1)に示したようにHCHO濃度が低い条件ではpHを高くしてもHCHOの酸化反応が拡散律速となるため限界速度を生ずるが、HCHO濃度が33 mMでは析出速度が曲線(2)のように直線的な増加を示すのに対してさらに濃度の高い領域では曲線(3)、(4)のようなS字型のpH依存性が認められた。めっき浴を900 rpmで機械的にかくはんすると一般に析出速度は著しく増加するが、pHおよびHCHO濃度が高い場合と低い条件では析出速度はほとんど変化しないことがわかった。図2には$CH_2(OH)O^-$濃度の関数として析出速度の変化を示した。$CH_2(OH)O^-$濃度が低い領域では直線的な析出速度の増加が認められるが、一定濃度以上ではプラトーを生じ、析出速度はpHのみの関数となる。このような条件ではpHが低いほど物質移動の影響が大きく、pH 12.5以上ではその効果はほとんど認められなくなるが、混成電位および分極曲線の測定からOH^-の界面濃度が析出速度および析出物の延性を支配する重要な因子となることが明らかとなった。

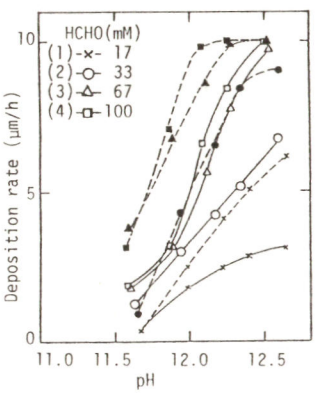


Fig.1 Effect of bath pH on the deposition rate of copper(dashed line; 900 rpm)

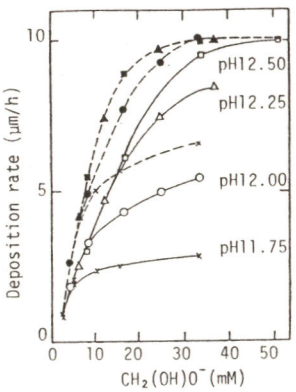


Fig.2 Effect of methyleneglycol anion on the deposition rate of copper(dashed line; 900 rpm)

M. Matsuoka, T. Hayashi

S 3—1

亜鉛－鉄族金属合金電気めっき鋼板

九州大学工学部　東　　政

1．はじめに

近年，省資源・省エネルギー情勢を背景に高耐久性自動車の製造に対する要請が一段と高まってきている。また，その世界的普及に伴ない自動車はますます厳しい環境下で使用されるようになっており，特に北米，北欧等の寒冷地においては路面凍結防止剤散布による車体腐食が問題化している。このような状況下において自動車産業界は自動車の低燃費化と同時に車体防錆対策を講ずる必要に迫られ，(1)耐食性表面処理鋼板の使用，(2)腐食因子（泥，塩分）の侵入を防ぐ構造の設計，(3)耐食性塗料等の使用による塗膜性能向上などによる問題の解決がはかられている。この中でも耐食性表面処理鋼板の使用は基本的対策であり，この鋼板には裸耐食性はもちろん塗装性，加工性，溶接性，素材選択の多様性など自動車製造に対する総合性能が優れていることが要求される。このような多岐にわたる性能を具備した鋼板を求めて，自動車業界および鋼材供給者である鉄鋼業界において各種表面処理鋼板の開発とその適用が精力的に検討された結果，Zn－鉄族金属合金電気めっき鋼板が上記諸性能を満たすものと総合的に判断されるにいたり，最近は特にZn－Fe二層めっき鋼板が有望視されているようである。元来，合金めっきは目的とする合金組成が均一に安定して得られるような操業条件を工業的に確立することが困難であり，これがその実用化にあたり大きな障害となっていたが，上記合金電気めっき鋼板に関しては活発な開発研究により我国鉄鋼業界においてようやく実用めっきラインが建設されるにいたった。今回はこのZn－鉄族金属合金めっきに関し基礎研究の立場から検討した結果を紹介する。

2．合金電析機構

Zn－鉄族金属系の合金めっきには青化物浴，塩化物浴など種々の型の浴が用いられるが，本合金めっき鋼板の製造においては主として硫酸塩浴が採用されている。本合金系の電析は広い電解条件下で電気化学的に卑な金属であるZnがより貴な金属である鉄族金属に比べ優先析出するという特異性があり，異常型共析と称されている。表1に示した基本めっき条件で電流密度を変更した時の合金電析挙動の変化を図1に示す。一般に異常型共析においては特定の

Table 1　Standard plating conditions

Bath composition		Operating condition
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5 kmol/m³	Current density 1 kA/m²
$M^*SO_4 \cdot x^{**}H_2O$	0.5 kmol/m³	Temp. 313 K (40°C)
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	0.2 kmol/m³	Electrolysis duration 100 s
Sulfuric acid	***	Quiescent bath

* M; Fe, Co, Ni.
** x; 7 for Fe and Co, 6 for Ni.
*** necessary amount for adjusting pH of the solution to 3.0.

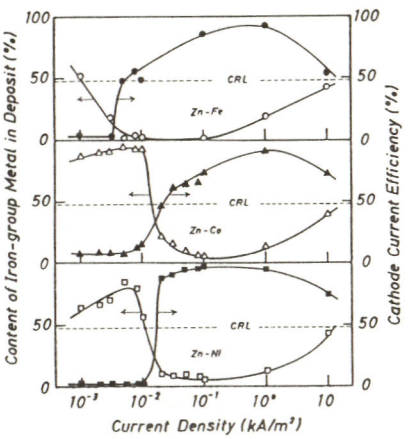


Fig. 1　Effect of current density on the electrodeposited alloy composition and on the cathode current efficiency for alloy deposition.

電解因子の変更に対する合金組成の変化は一定の傾向を有しないといわれており，その様子が図2によく現われている。即ち，本合金未の電析は(1)低電流密度では正常型共析，(2)転移電流密度で正常型から異常型へ急激に移行，(3)転移電流密度に到達後しばらく合金組成一定で異常型共析が進行するがその後異常性減少，(4)正常型共析時は合金電析の電流効率は極めて悪いが，異常型共析では高電流効率で合金が電析，という特徴的挙動を示し，複雑な電析機構が予想される。

鼻な金属が優先析出する原因に関しては従来多くの研究者が検討しているが，現在のところ陰極界面pH上昇による金属水酸化物生成に基礎を置く機構が有力である。即ち，鉄族金属イオンは他の水和金属イオンと異なりその平衡電位でただちに還えられず，その電析にはある程度の過電圧が必要であることから，鉄族金属イオンの放電は陰極上の特定のサイトに限定されているものと推測され，水素発生によるpH上昇で鉄族金属より水酸化物生成臨界pHの低いZnイオンが優先的に加水分解し，陰極上にZn水酸化物が生成すると鉄族金属イオン放電の活性サイトに吸着し，その電析を阻害する可能性がある。また水酸化物生成量が多いと陰極上に皮膜を形成し，この抵抗により鉄族金属の電析が抑制されることも考えられる。いずれにせよZn水酸化物の出現により鉄族金属は電析し難くなり，その程度は水酸化物の量に依存することになる。この機構に従うと，転移電流密度とは陰極界面pHがZn水酸化物析出の臨界値まで上昇するだけの水素発生速度を維持させるに要する最小の外部電流であり，陰極上のZn水酸化物の量はその化学的生成（加水分解）速度と電気化学的消費（Zn電析）速度との兼ね合いで決まると考えられるので，本合金未の電析挙動(1)～(4)を説明することができる。

3．合金電析時における不純物の挙動

合金めっき皮膜は一般に特定組成においてその特性を発揮することが多いので，本合金めっき鋼板の製造においても得られる合金組成が一定であることが要求される。ところが実際のめっき工程では装置の腐食，ストリップの溶出，電解液作成のための試薬などからめっき浴中へ種々の金属不純物が混入し，析出合金組成を変化させることが考えられる。これら不純物は各不純物の水酸化物生成臨界pH，不純物水和イオンおよび水酸化物からの金属電析の平衡電位の3つの因子とZnイオンのそれらとの比較により，(1)水酸化物となり陰極上にとどまる，(2)水酸化物となるが還えられ金属となる，(3)イオン状態で存在し，還えられる，(4)イオン状態で存在するが電析しない，という4つの挙動に分類できる。12種類の不純物について合金組成に及ぼす影響を調べた結果，case 1，2の挙動をすると予想される不純物は合金の鉄族金属含有率を低下させるが，case 3，4のものは合金組成をほとんど変化させないことが判った。

4．電着合金の表面性状

本合金めっき鋼板は連続ストリップめっきにより製造されるが，Zn－Fe未の場合ある電解条件においてストリップの流れの方向に表面条痕が発生する。条痕出現には陰極に対する浴の相対流速と電流密度が重要な因子であり，異常型共析機構に基づき条痕発生機構を推定し，条痕抑制対策を試みた。

A 201

Pb-Sn 合金電析に関する基礎的研究

室蘭工業大学工学部　佐藤忠夫，太刀川哲平
大豊工業株式会社　岡本慎一

（目的）　電着 Pb-Sn 合金は軸受のオーバーレイ・メッキ，プリント基板へのハンダ・メッキ等に広く用いられている．実用的に使用されている電解浴はホウフッ化物浴であり，浴組成，温度，電解電流密度，添加剤などを制御すれば種々の組成の合金電着が可能であるとされている。しかし，それらの理論的な研究例はあまり多くなく，不明な点が多い。ここではホウフッ化物系電解浴中における分極曲線から電着合金の組成を推定することの可能性，電解電流と合金組成の関係におよぼす添加剤の効果，パルス電解法の効果等について述べる。

（方法）　電解浴には HBF_4，HBO_3，$Pb(BF_4)_2$，$Sn(BF_4)_2$ の各成分が所定量混合しているものを用いた。また種々の添加剤も必要に応じて加えた。試料極はエメリー #1000 で研磨した Ni 板であり，一定表面積を残して他をガムテープで被覆して用いた。分極曲線は定電位あるいは定電流ステップ法で測定した。電着は定電流法で行なった。また必要に応じてパルス電着法も採用した。電着した合金の組成は合金中の錫をメタ錫酸法あるいは螢光X線法で定量して求めた。

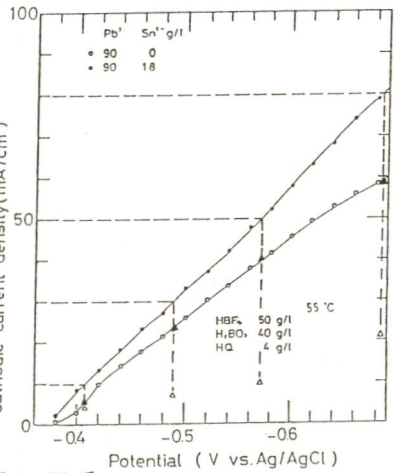


図1．Pb系および Pb-Sn 系のカソード分極曲線と電析した合金組成より求めた Pb（▲印）および Sn（△印）の析出部分電流との関係

（結果）　図1に示したように Pb-Sn 合金電着における Pb 析出の部分電流は Pb 単独系における Pb 析出の分極曲線とよく一致することが分る．一方，Sn 析出の部分電流は Sn 単独系における Sn 析出の分極曲線（この図には示されていない）とは大きく掛離れていた。このように電着 Pb-Sn 合金の組成は $Pb^{2+}+Sn^{2+}$ 混合電解浴中での分極曲線とそれと同じ濃度の Pb^{2+} を含んだ電解浴中でのそれと比較することにより容易に推定し得ることが分った。図2に示したように電着 Pb-Sn 合金中の Sn 量は添加剤の種類によって低電流密度から高電流密度になるにつれて増加する型とその逆の傾向を示す型との2群に分れるけれども，いずれの場合も高電流密度になるにつれてある値，すなわち電解浴中の $Sn^{2+}/(Sn^{2+}+Pb^{2+})$ の割合に落付くことが認められた。

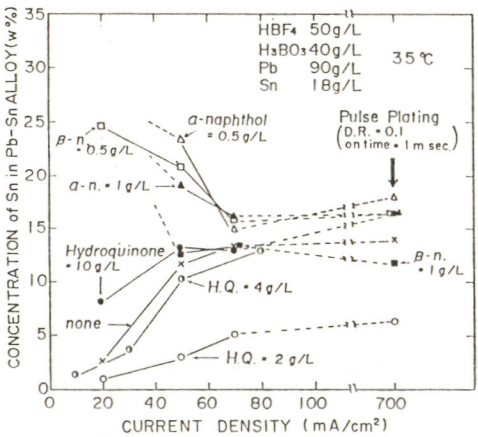


図2．電着 Pb-Sn 合金中の Sn 含有量と電着電流密度との関係

T. Sato , T. Tachikawa , S. Okamoto

A 202

ニッケル－チタン合金電着

大阪府立大学工学部　藤田　実、福本幸男、林　忠夫

1. 目的　Ti含有率の高いNi－Ti合金の電析法を確立することを目的として、各種Ti化合物を用いた電解液からのTi及びNi－Ti合金電析の可能性を検討し、さらに電析物の組成および構造を調べると共に電気化学的方法によってNi－Ti合金の析出反応について検討した。

2. 方法　めっき浴として表の組成のものを用いた。電解そうは陰極室と陽極室をガラスフィルターで仕切った密閉型ガラスセル(150mlまたは300ml)を用い、陽極には白金板を用いた。合金組成は白金電極上に定電流で電析させた皮膜を溶解し、Niを原子吸光法で、またTiをDAMを用いる吸光法で各々定量して求めた。同時に水素の発生量も測定し、各析出量から電流効率を求めた。

3. 結果　各種のTi化合物を用いる電解液を検討した結果、表に示したヘキサフルオロチタン(IV)酸アンモニウムを用いた浴より黒色の平滑なNi－Ti合金皮膜が得られた。図にTi濃度の異なる浴から電析したNi－Ti合金の組成および電流効率と電流密度との関係を示した。Ti含有率は電流密度が高いほど、また浴中のTi濃度が低いほど増加した。析出物の外観は低電流密度では黒色の平滑な皮膜(Ti 10~20wt%)で、高電流密度では灰白色粉末状の析出(Ti 20-25wt%)であった。Niの電流効率は浴条件や電解条件ではあまり差がないが、H_2とTiの電流効率は電流密度が増すと高くなり、浴中のTi濃度が増すと低くなった。低Ti濃度(0.1M)ではH_2とNiの効率の和は約90%となり、このときのTiの効率40%と対応しない。また高Ti濃度(0.4M)では三者の効率の和は45%となることから、電極上で別な還元過程($Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$)が存在すると考えられる。Tiは水素の発生する条件でのみ析出し、浴中のpHが高いほど析出し易かった。この電解浴では$Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$の還元が$H_2$の発生やNiの析出より優先的に起こり、$Ti^{III}$からTiへは電気化学的な過程では還元されず、Tiはその大部分が$Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$の還元が限界に達した条件で$H_2$の発生と共に水酸化物として析出するものと考えられる。

Table 1; Bath composition

$(NH_4)_2TiF_6$	0.1-0.4 M
$NiSO_4$	0.1 M
Glycine	0.2 M
pH	3.5-5.5
Temp.	20°C

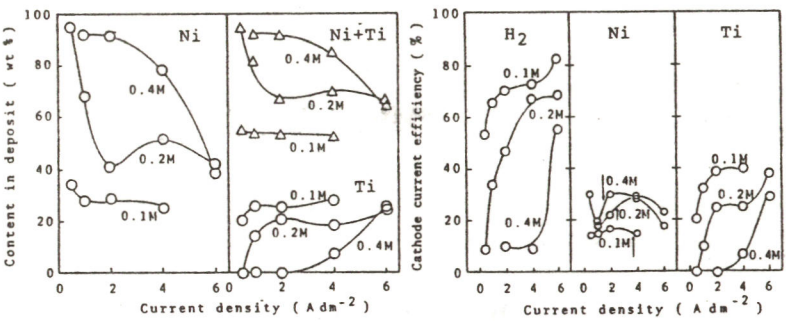


Fig. 1　Effect of current density and Ti concentration

M. Fujita ,　Y. Fukumoto ,　T. Hayashi

S 3—2

複合電析（新しい電析技術の応用）

東京大学生産技術研究所　増子　昇

1．複合電析技術

マトリクス金属の還元析出反応と同時的にセラミクス等の第二相をマトリクス中に取り込ませて成型される複合めっきは、多相系材料による表面処理法として今後の発展が期待される電析技術である。第二相が微粒子として金属マトリクス内で分散相を形成しているものはとくに分散めっきと呼ばれる。粒子の共析には浴内で懸濁系を形成している粒子がマトリクス中に入る場合と、界面で沈殿生成した固体析出物が取り込まれる場合とがあるが、後者は条件に制約があるため、分散めっきはふつう前者の方法で作るものがほとんどである。

複合めっきは多相系材料を用いる表面処理法として特徴的な表面機能特性が期待され、実用技術として経験的に進歩、発展してきた。従来から金属を非金属粒子で複合化した材料は、複合効果を耐摩耗性、耐熱性に期待したものが多いが、複合電析にもそうした関連の開発研究が盛んである。他方、マイクロポーラスクロムめっきのように耐食性を目的とするものをはじめ、潤滑性、離型性、多孔性、色調など物理特性を材料表面に付与したり、さらに電気・磁気特性、触媒活性などについても検討が加えられるようになった。これらの機能は、材料を構成する成分、形状、大きさなどの組織因子と密接な関係があり、材料として高い性能と信頼性を持つには、製造条件と組織因子の関係を知る必要がある。

複合電析のマトリクスとしては各種の電析金属および無電解めっきによる Ni—P、Ni—B 合金などが用いられる。分散第二相としては SiC、Al_2O_3、ダイヤモンドなどの他に多くの無機物質、金属、合成樹脂、液体を閉じこめたマイクロカプセルなどが可能である。複合電析は TD ニッケルのように高温強度をねらった分散強化型合金製造技術という形で登場したが、このために必要な 0.01μ 程度の超微粉の均一分散は現在でも最も難しい対象である。

2．複合電析理論

マトリクス内における微粒子の含有量と分散状態は、複合めっきの機能、特性を決める大きな組織因子である。これらの因子は素材や作成時における浴内の微粒子の懸濁量、粒度分布、めっき液の流れと被めっき物の運動、マトリクスの析出速度、めっき液の pH、界面活性剤濃度の種類と濃度などの製造条件によって決まる。これらのうち条件の選択によってコントロールの容易なものもあるが、とりわけ、放置すれば沈降する状況にある懸濁系めっき液の流れの管理が最も困難な問題といってよい。複合電析では、めっき液の懸濁濃度と液の流れが、粒子の共析量を決める大きな因子となる。

電析の基板が静止している場合には電解浴中の粒子の懸濁量と析出物中の粒子の含有量との間に Guglielmi のモデルが成立する例が多く知られている。しかも激しいかく拌を行う浴や、電極を回転するなど電極に付着した粒子に何らかの脱離力が作用する系では、Guglielmi のモデルは当てはまらず、脱離力の作用を考慮することが必要となる。

われわれは回転円柱電極を用いた実験の結果から、回転数N と共析する粒子の粒度の上限値を示す特性粒度 $\hat{x}$ との間に $\hat{x} = b/N$ (b は定数) の反比例関係があることを見出した。実験によって得られた b の値は共析粒子が London 力によって電極表面に付着することを示唆している。すなわちわれわれの提出したモデルに基づいて求めた Hamaker定数は妥当な値を示している。この特性粒度と回転数の反比例関係は電析物を再溶解して析出物の粒度分布を直接求めることによって確めている。

このような実験結果を通してわれわれが現在考えている共析出過程について以下に述べる。めっき液に懸濁する粒子が金属の電解析出にともなってマトリクス中に埋め込まれるためには、サスペンションから界面（電極表面）へ輸送され界面に接触、付着したあと表面電荷の組み代えが行わねばならない。付着粒子に大きな脱離力が作用すれば埋め込みが始まる前に界面から離脱する。粒子の共析過程は表1に示した（1）から（6）までの一連の過程を考えることができる。

めっき液に懸濁する粒子の電極近傍への輸送はおもにめっき液のマクロな流動で行われる。めっき液はイオン強度が大きいため溶液内での電界は小さく、また粒子表面の Gouy 層が圧縮されゼータ電位＝0の状態にあり、沖合における流動の寄与は極めて小

さいはずである。これは粒子が電極に十分接近し粒子前縁部が電極の二重層域に達した際、正の表面電荷が電極から静電引力を受け付着力に寄与することとは意味が異なる。輸送における拡散項については、たとえば粒度 0.05 ～3 μ のアルミナ粒子を考えると、50°Cにおける水中での拡散定数の値は 9.5×10^{-6} ～1.6×10^{-7} cm^2/secと小さく、ブラウン運動による粒子の拡散フラックスは極めて小さい。したがって電極面への粒子の補給は、めっき液のかく拌によるマクロな対流によるものであり、電極との衝突はその運動エネルギーに基づくものと考えることができる。

表1　複合めっきにおける粒子の共析過程

1．電極界面への粒子の輸送
2．粒子表面 Gouy 面の対イオンの脱離
3．粒子表面 Stern 層電荷の中和
4．London － van der Waals 力による捕捉
5．機械力による脱離
6．析出金属による埋め込み

電極近傍に達した粒子は、界面への接近をくり返しながらほぼ流線に沿って動く。やがて界面からの付着力の作用圏に達した粒子は界面上に捕捉されたままの状態になる。これは粒子と電極との一種のヘテロ凝集による付着現象とみることができる。このとき付着に先行して粒子表面の電気二重層電荷の組み代えが行われる。電気めっきの場合、金属の析出反応に並行して水の還元が行われ電極付近は pH がバルク中より高くなっている。共析粒子が金属酸化物や炭化物であれば、表面の両性水酸基 M O H は液相の pH にしたがって次式で示される解離を行いうる。

$$M\,O\,H_2^+ \rightleftarrows M\,O\,H + H^+ \qquad (i)$$

$$M\,O\,H \rightleftarrows M\,O^- + H^+ \qquad (ii)$$

酸性めっき浴の場合、電極から十分離れた位置では粒子表面は (i)式の平衡が右に移り MOH が優勢となり粒子は正に帯電する。電極表面に接近したとき平衡は左に移動し正の表面電荷は小さくなる。これは表面電荷を形成している内部 Helmholtz面の電荷が中和されたことに相当する（過程（3））。内部 Helmholtz 面の電荷が中和されたことにより、粒子からの静電引力による束縛から解放された Gouy 面（拡散二重層の電荷はこの面に集中している）上の対イオンは脱離する（過程（2））。粒子が電極にさらに接近し電極からの電界の影響を受け Gouy 面のイオンの脱離が先行する場合は（2）、（3）の過程はこの順序で進む。こうして電極界面へ接近するとき粒子表面の電荷あるいは電位は表面解離平衡 (i) 、 (ii) 式による規制の下に変化するものと考えられる。浴に加えられる界面活性剤、たとえばドデシル硫酸ナトリウム（ＳＤＳ）はアルミナなど金属酸化物に対しては吸着エネルギーが小さく（－12 kcal／mol）対イオンとして Stern 面に吸着するものは（2）の過程で他の対イオンとともに脱離する。林らは［林忠夫： Proc. 9th Interfinish (1976)］ニッケル・ワット浴から析出するアルミナ量とＳＤＳ濃度の関係を調べ、ＳＤＳ 10^{-3} M 以上ではζ電位が著しく負となりまた共析量が急激に減るという結果を得た。これは10^{-3} M 以上ではＳＤＳの逆配向の二層吸着が始まり、粒子の表面電荷が全体として負となるためと考えられる。またアミン系陽イオン界面活性剤は溶液のpH上昇とともに中性アミン分子に変化し脱着するであろう。有機高分子など表面エネルギーが低い粒子を共析させる際に使用される第四アンモニウム系の界面活性剤は吸着エネルギーが－30 kcal／molと大きく炭化水素鎖を粒子側に配向して吸着し、粒子の共析時には脱着することなくマトリクス内に入るものと考えられる。

A 203

電導性粒子を含む分散めっきの生成機構

大阪府立大学工学部 °古川直治、見立武仁、林 忠夫

1. 目的；電導性粒子を含む分散めっき皮膜の生成機構を明らかにする目的で、スルファミン酸ニッケル浴を用い、数種の電導性粒子とニッケルとの共析過程を調べた。

2. 方法；めっき浴として、$Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$：30-600 g dm^{-3}, $NiBr_2$：5 g dm^{-3}, H_3BO_3：30 g dm^{-3} を含む浴を用いた。分散粒子には、TiC, WC, Cr_3C_2, Mo, Niなどの電導性粒子と非電導性の Al_2O_3 を用いた。これらの粒子は、希硫酸及びスルファミン酸で洗浄したのちめっき浴中へ分散させた。円筒形のガラス容器を電解ソウとし、マグネチックスターラーあるいはプロペラで浴をかきまぜ、浴温60°C、pH 3.0で電析を行った。純粋なニッケルめっき電極を試料極に用い定電位及び定電流法で電析のカソード分極特性を調べた。共析粒子の分布状態、皮膜の微細構造は顕微鏡観察によって調べた。

3. 結果；図1に、Ni-TiC分散めっき皮膜の顕微鏡写真を示した（4 A dm^{-2}, TiC 10 g dm^{-3}）。カソード表面へトラップされたTiC粒子は、電析時間の経過とともにニッケルで取り巻かれこぶ状になるのが認められた。電析を続けると合体したこぶに電流が集中し、デンドライト析出や分散粒子の凝集が起こって表面粗さが増大した（図1-b）。種々のめっき浴中で、一定の過電圧のもとで測定した電析初期の電流ー時間曲線を図2に示したが、電導性粒子を含む浴のカソード電流は粒子を含まない浴の電流より大きくなるのが認められた。これは、電導性粒子が共析の初期にニッケル電析の活性点の役割を果たすことによるものと考えられる。また、微細なこぶの数が電析開始後1ー2分の間に増加するのが認められたが、この期間のカソード電流はあまり上昇しないことから、共析した電導性粒子はニッケルの電析によって覆われやすいものと考えられる。また、図3に示したカソード分極曲線（電析開始5分後）から、電導性粒子を含む浴中の過電圧の低い領域での分極曲線が、カソードの表面積の増大によって高電流密度側へ移行し、過電圧が大きくなると濃度分極が著しくなることがわかった。

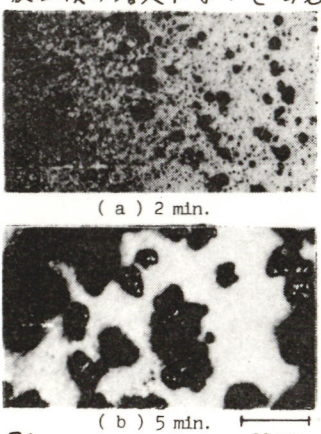


図1.

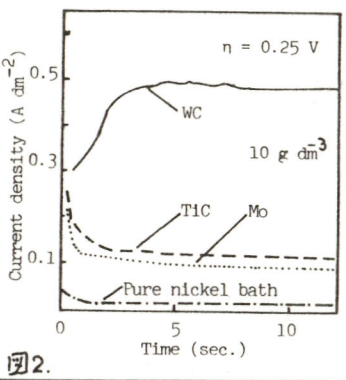


図2.

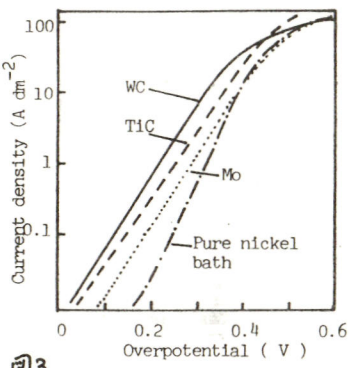


図3.

N. Furukawa, T. Mitate, T. Hayashi

S 3—3

パルス電析における最近の動向

九州工業大学工学部　細川邦典

1. はじめに

近年電子産業の発達、宇宙開発の進展とともに、新材料の開発並びに新しい被覆法の開発がますます重要となってきている。パルス電析はそれが持つ種々の特性から多くの注目を浴び、その理論解析が行われるとともに応用分野が拡大されつつあり、現在までに既に２００編を越す論文が公表されている。パルス電析は、電位を規制するか、または電流を規制するかで大きく二つに分けられ、電流規制でも電流波形によって、周期的定電流の中断法、逆電流法から広義には、正弦波交流法、鋸歯状波交流法、あるいはこれらに直流を重畳する方法等が含まれる。ここでは、今日までに電解過程、特に物質移動過程について十分な理論解析が行われ、実用面でもその適用分野が拡大しつつある定電流パルス法を中心に、パルス電析の基本的な考え方および応用面の発展を紹介する。

2. パルスパラメータとパルス電析の特徴

直流電析では電気的条件として電流密度（または電圧）を規定してやれば十分であるが、パルス電析では図１に示したように、パルス電流密度（i_p）のほかに、パルス長さ（T）と休止時間（T′）または周期（$\theta = T + T'$）を規定することが必要である。直流電析の電流密度に相当する平均電流密度（i_m）は次式で与えられる。

$$i_m = i_p \cdot T / \theta$$

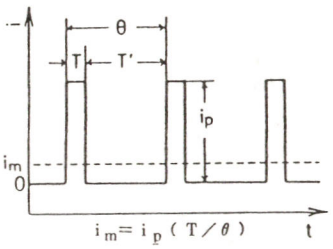


図 1.　定電流パルス電解

電析物の形態は本質的に三つのパラメータi_p、T、T′（またはθ）によって制御される。パラメータが三つとなるため、直流電析と比較して次の利点がある。

（1）拡散層中の金属イオンの平均濃度を高く保つことができるので、より高い平均電流密度で電析できる（電析の高速化）。

（2）パルス電析では一般に微細結晶の電析物が得られる（電析物の微細化）。

（1）の利点が可能となる理由は、直流電析では限界電流密度の条件では非常に粗い金属もしくは粉末状の金属電析が起こるのに対して、パルス電析では直流の限界電流密度に近い平均電流密度の条件でも平滑な電析物が得られることに基づいている。Ibl らは、パルス電析ではこのような限界電流密度に近い条件においても平滑な電析物が得られることを説明するため、二重拡散層モデルを提案している。すなわち、電析イオンに関して、電極近傍で脈動する非常に薄い拡散層—厚さは金属表面の凹凸とほぼ同じオーダー—と、さらにこれから遠く離れた沖合に存在する厚い定常的な拡散層を考え、オンタイムには前者の非常に薄い拡散層を通ってイオンの輸送が行われるために、平滑な電析物が得られると説明している。しかし、全電析速度はあくまで直流の限界電流値を越えることはできないこ

K. Hosokawa

とがこのモデルから導かれる。そのほかこのモデルから導かれる物質移動に関する結果は、Chehらの数学的解析結果とも良く一致している。さらに、（2）の利点は、電極近傍で脈動する非常に薄い拡散層における濃度勾配が非常に大きく見積れることから可能となる瞬間的な大電流電解に基づいている。すなわち、このことは大きな過電圧条件下での電析を意味し、電析物結晶の微細化と密接に関連していることがわかる。

また、パルス電析では直流にないパラメータT′の間に電析金属の溶解あるいは再結晶化、アニオンや反応生成物の電極面への吸脱着が生じる。この現象が電析物の高純度化、耐食性の改善、展延性の増加、電気抵抗の減少など、化学的、物理的性質の向上と関連し重要である。しかし、T′の効果を直接検討した研究例は少ない。

3. パルス電源

低コスト、大容量の電源を求める立場から、パルス溶接電源あるいは三相電源を三つの電解槽に接続する方式を利用するなどの報告がある。一方、一段目のパルスで二重層の充電、二段目のパルスで電析を行う機能を持ったpolarなどのpr波を含め、表1に示すような性能の精度の高い矩形波パルス電源が製作されている。これらは、電子接点、ICリードフレーム上への電析に用いられ多くの成果をあげている。電子工学の発展により、電流や電位を高速度で制御する方法が確立しつつある現在、さらに安価で、大容量の高性能パルス電源が供給されるようになるであろう。

表1. パルスゼネレータの特性

特性	工業用	研究用
最高パルス電流	200A；2000A	10A（100A）
最高パルス電圧	20V	2000V（200V）
パルス長さ	50μs；100μsから	0.1μs（1μs）から
パルス周波数	10Hz－1kHz（10kHz）	1Hz－1Mz
デューティ比	0.01－0.9	10^{-7}～0.1

4. パルス電解法の電析への応用

パルス電解法は、すべての電解液に対し有効であるとは断言できないが、金、レニウム、クロム電析などに適用され、有孔度および割れの減少、炭素あるいは水素などの不純物含有量の減少、電流効率の増加など顕著な効果のあることが良く知られている。これらの成功例はいずれもパルス電解におけるT′の効果に基づいている。電析物中の炭素、水素、窒素、酸素などの含有量とT′との関係から、不純物がT′の間に脱離することが立証されつつある。

合金電析へのパルス電解法の適用によって得られた合金組成は、直流電析によって得られた合金に比べ、より電解液組成比に近く、均一合金組成になることが報告されている。これなども、パルス電解における高過電圧並びにT′の効果に密接に関連するもので、例えば金と遷移金属間の合金電析、鉄－ニッケル合金電析における合金組成の均一化がある。さらに、クロム－ニッケル－鉄三元合金電析物の耐食性の向上、クロム－モリブデン合金電析物の耐摩耗性の向上など、合金電析へのパルス電解法の適用によって、ますます合金電析物の性質が改善されていくことが期待される。そのほか、ニッケル－リン合金、非晶質合金電析への適用など、パルス電解法の応用が広まりつつある。

5. おわりに

パルス電析における物質移動過程、電気化学反応が明らかにされるに伴って、その応用が広がりつつある。今後、基礎と応用を結びつけた研究が更に発展することを期待したい。

S 3—4

高速度電析の最近の進歩

新日本製鐵(株)　酒井完五

1. はじめに

自動車業界は省資源の見地から車体防錆力の強化につとめており，従来の冷延鋼板から防錆力に富んだ表面処理鋼板へ急速に素材を切り替えつつある。自動車用表面処理鋼板としては，電気亜鉛めっき，および合金電気めっきが注目を浴びており，国内外の鉄鋼メーカーはより高能率な電気めっき設備の新増設を進めている。特に高電流密度電解で低電圧操業が可能な高速度電析技術が流体支持力を利用して実用化している。

2. 高能率電解の狙いと課題

帯状鋼板への高能率電解法の開発は，めっき浴の開発と電解槽の開発があり，主として前者は塩化物浴，後者は近接化技術に的が絞られた研究がすすめられている。高能率電解の狙いを図1に示し，技術的課題を図2に示す。最も重要な事は走行ストリップの連続めっきは，各タンク各パス毎の断続めっきである。単一電極での電解時間は0.3秒～1秒以内であり高速度電析を制約する濃度勾配が極限に到達し難いという有利な状況下にあること，一方薄い鋼板の走行めっきのため，電極間距離を近接して安定に保つことが極めて困難なことである。従って主なる課題は寸法安定な近接電解技術が高速度電析を可能にする方法と考える。

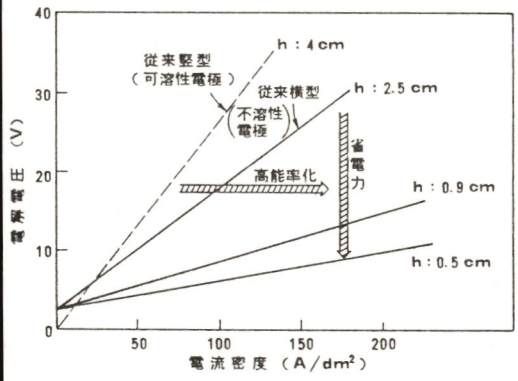


図1. 極間距離（h）の短縮化による高能率，省エネ電解槽

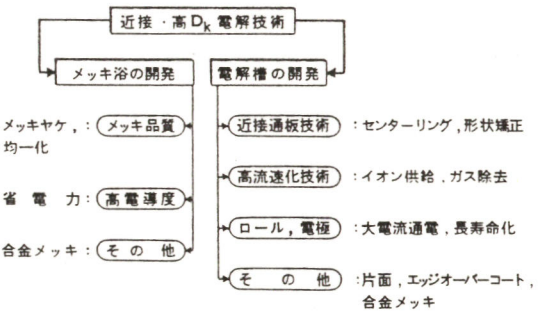


図2. 高能率電解の課題

3. 近接電解技術

近接電解には不溶性電極を用いるのが一般的である。しかるに走行する薄鋼板の場合，被めっき物が反り，張力の片利き，カテナリー，振動，めっき液の荷重などさまざまな不安定通板を生じる。一方，不溶液性陽極で発生するガス除去及びイオン供給のためにめっき液の流入は必然的であり，このめっき液の流入時の運動量変化を用いて流体静圧を形成し薄鋼板を両側の電極の中心位置に支持しながら通板させる方法により極間距離を大巾に短縮する近

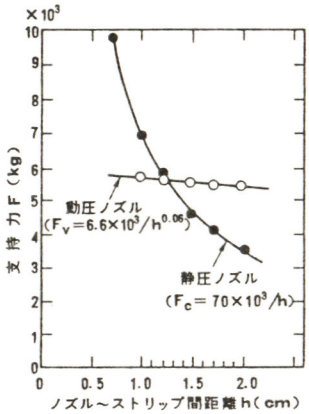


図3. 支持力とhの関係

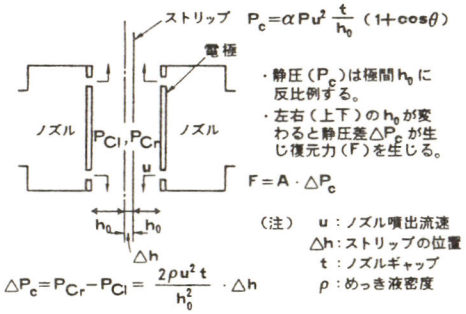


図4. ストリップ復元力の原理

接電解技術を開発した。この方法をLiquid Cushion Cell（LCC）と呼ぶ。図3に復元力の原理を図4に支持力を動圧と静圧で対比して示した。

4. 高電流密度電解槽

上述の静圧支持メカニズムを電極構造に取り入れて電解槽として構成したものを図5 a)横型ＬＣＣ－Ｈ，(b)竪型ＬＣＣ－Ｖに示す。静圧パッド（又は電極パッド）からのめっき液の噴出効果により鋼板面へのイオン供給を迅速に行い，限界電流密度の向上，不溶性陽極から発生する酸素ガスを迅速に除去することが出来る。ＬＣＣ－Ｈでは160～360㎜Aq，ＬＣＣ－Ｖでは200～800㎜Aqの静圧支持力を保有し，いずれも電極と鋼板の間にめっき液を保持する非浸漬型の電解槽を形成した。

5. むすび

高速度電析を鋼板に実用化しているものを述べたが，現段階では亜鉛めっき，２～３の亜鉛系合金めっきへの適用で，今後さらに鉄鋼における他の電解プロセスに高能率電解として利用していく考えである。一方電極材質，大容量通電技術，系外イオン補給方法の開発が一層重要度を増して来た。しかし電気化学的分野に流体による非接触支持技術を複合することにより高速度電析技術の実用的応用が前進したものと考える。

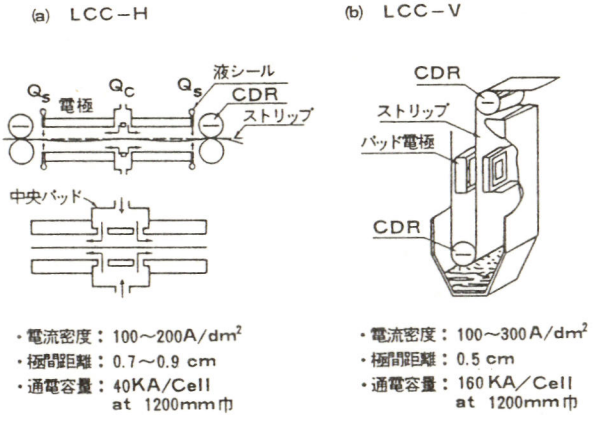


図5. ＬＣＣ－Ｈ，ＬＣＣ－Ｖの実機

A 204

銀電析反応に対するPRパルス電解の適用

大阪府立大学工学部　○塙 哲郎，福本 幸男，林 忠夫

1. 目的　本研究ではアンモニア銀錯体浴からPRパルス電解法により銀電析を行い，PRパルス電解のパラメーターによる銀めっきの形態，配向性および過電圧の変化を求め，めっきの微細化に寄与する因子を検討した。

2. 方法　0.3M $AgNO_3$-0.75M NH_4OH-1M NH_4NO_3，pH9.5のアンモニア銀錯体浴を用いてPRパルス電解を行った。電解そうには100mlの円筒型アクリル製セルを用い，電流分布を一定にするために電極間にしゃへい板を置いた。浴温は30℃に保ち，かくはんは行わなかった。電極には片面を絶縁シールした表面積1cm^2の圧延銅円板に電解脱脂，電解研摩後銀ストライクめっきを施したものを用いた。対極には銀板を使用した。電解に用いた電流波形は図中に示す。電析量は12クーロンで平均電流密度は1.5～2.5Adm^{-2}に保った。過電圧は浴に浸せきした銀線を照合電極として測定した。電析物の配向性は$Cu\ K\alpha$線によるX線回折から決定し，形態は光学顕微鏡で観察した。

3. 結果　アノードパルスを用いることによって，これまで使用不可能であった大きなカソード電流を用いてめっきを行うことができた。図1から3に各々の図中に示した電流波形に対する過電圧変化を示す。図1はi_c一定のもとでt_cを増大させてもi_aを大きくすれば同じi_{av}において過電圧は低下することを示す。図2はi_{av}一定のもとでi_c，i_aを大きくしていくと過電圧も増加していくが，その変化量は通常のパルス電解に比べて小さいことを示す。図3は，ここで用いた電流波形からi_aを取り去った通常のパルス電解に比べ過電圧は小さくなっているが，i_a一定のもとでt_aを増大させてもi_cを大きくすれば同じi_{av}において過電圧は増加していくことを示す。従って本研究で用いた3種類の電流波形の中では過電圧変化図より考えて短時間，高電流密度のアノードパルスを含む図1中に示した電流波形においてアノードパルスの効果は最も強くあらわれたといえる。

図1

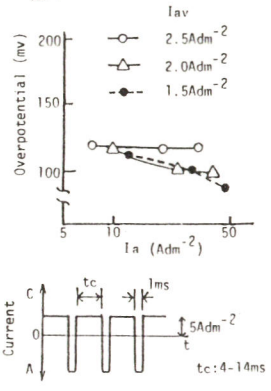


図2

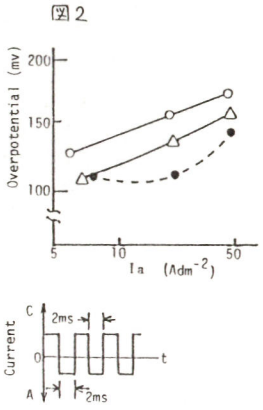
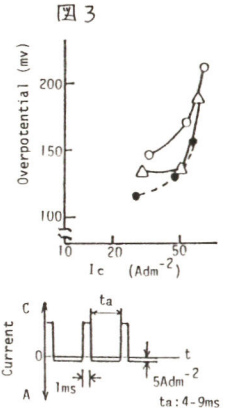


図3



i_{av} ：平均電流密度
i_c ：カソードパルス電流密度
i_a ：アノードパルス電流密度
t_c ：カソードパルス時間
t_a ：アノードパルス時間

T. HANAWA , Y. FUKUMOTO , T. HAYASHI

A205

銀のパルス電析に及ぼす電解浴組成の影響

九州工業大学　○谷村宏治・津留豊・松永守央・細川邦典

1．目的

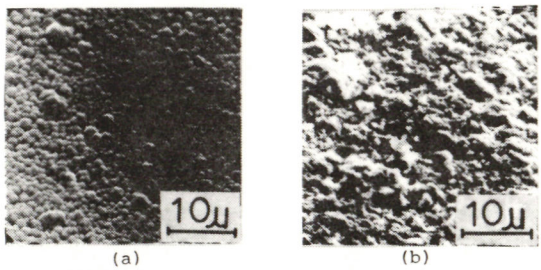
シアン浴からの銀のパルス電析では、off time が表面形態に及ぼす影響が大きい、ということが今までの研究から明らかになっている[1]。そこで本研究は、off time が電析形態に及ぼす挙動について知見を得るため、交換電流密度及び電解浴組成と電析物の表面形態との関連を各種電解浴を用いて検討しようとするものである。

2．方法

3つのパラメータ（Ton，Toff，ip）はオシロスコープを利用して調節し、電解を行った。電解浴はシアン、過塩素酸、硝酸、エチレンジアミン、チオ尿素、アンモニア、ヨウ素、チオシアンの各浴を用いた。この場合、各浴の銀の濃度はすべて同じにした。電極は作用極として銀棒（φ10mm）を切って面積が0.79cm²となるように他の部分を絶縁し使用した。対極は表面形態観察の際に銀板、分極抵抗測定の際には作用極と同じものを用いた。参照極には銀塩化銀電極を用いた。また、銀電極は電解浴と同じ組成の浴を用い、定電位溶解法により電解研摩を行った。表面形態観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。

3．結果

パルス電解によって得られる電析物の表面形態の観察から、電析物粒子の大きさは、交換電流密度が大きく、貴な平衡電位の電解浴から得られるものほど大きくなる傾向を示した。ところが、一方エチレンジアミン及びヨウ素の各浴から得られる電析物粒子の大きさは、交換電流密度が比較的高いにも関わらず、かなり微細なものが得られた。その一例を、交換電流密度の小さなシアン浴の場合と比較してFig.1に示した。Fig.1より、パルス電解の場合、エチレンジアミン浴から得られる電析物の表面はシアン浴からのものに匹敵することがわかる。しかもエチレンジアミン浴の場合、電析物粒子の大きさは周期10～30msの間でoff timeの変化に依存することなく一定であった。この原因は、ノニオンであるエチレンジアミンがoff time中に電極表面に吸着しているためだと考えられる。このことは同じノニオン系のチオ尿素浴、あるいはアンモニア浴を用いて得られた結果とも密接に関係している。



(a)　(b)

Fig.1 Morphology of silver deposits obtained from the ethylendiaminesilver complex bath (a) and the silver cyanide bath (b).

文献

(1)谷村宏治・津留豊・松永守央・細川邦典
日本化学会九州支部・中国四国支部合同大会　講演予稿集　P201（1983）

K・Tanimura　Y・Tsuru　M・Matsunaga　K・Hosokawa

A 206

ハイドライド型エチルエーテル浴におけるAlの溶解と電析

佐賀大．理工 ○中村博吉，芳尾真幸，永松政俊

1．我々はテトラハイドロフラン(THF)を溶媒とし，$LiAlH_4$と$AlCl_3$とを溶質とするAl電析浴について研究してきたが，溶媒の量を減少させ，ほとんどの溶媒がAlに配位しているような条件下の浴を作成すると数百mA/cm^2での高電流密度での電流も可能になることを報告してきた。今回は溶媒としてジエチルエーテル(Et_2O)を使用した場合について報告する。

2．THFを用いた場合は，このタイプの浴は室温で固体であり，加温して液化して使用したが，Et_2O浴の場合は$AlCl_3$，$LiAlH_4$の溶解性が高いためか，室温では液体であった。Et_2Oの濃度が全Al濃度の2倍以上のときAlの電析が可能であった。

従来Et_2O浴では陽極から溶解したAlは析出せず，浴中の$AlCl_3$相当量のAlのみが析出されるといわれており，著者らもこれを確認したが，本浴では浴中のAlの3倍量を析出させ，さらに電析可能であることを見い出した。これは$[AlCl_3]/[LiAlH_4]$のモル比を大にしたためと思われる。

また本浴は$1A/cm^2$以上の高電流密度でもAlの電析が可能であった。

3．Alメッキした Pt線を参照電極として電位走査法(走査速度 0.5 V/s)により，電流電位曲線を求めた結果をFig. 1に示した。モル比($[AlCl_3]/[LiAlH_4]$)が大きい程，過電圧が大となる傾向が見られる。この過電圧の大きい場合はTHF浴の場合と同様で，この場合が陽極から溶出したAlも陰極に析出するのは興味深い。

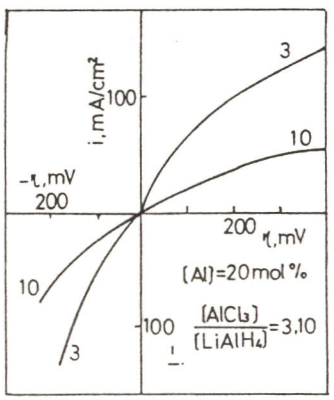


Fig. 1

カソード反応の場合，80～200 mVの範囲においてはηと$\log i$が比例しTafelの関係式が成立するので，電荷移動過程律速と思われる。アノードの分極曲線は，Tafelの式は成立しなかった。またモル比10の浴の場合アノード電位の走査速度依存性が大であり，定電位印加後のアノード電流は時間依存性も他の浴と異なることから何らかのアノード溶解状態の変化が析出量の増大に結びついたと推定した。

過電圧の小さい領域から求めた交換電流密度の全Al濃度$LiAlH_4$濃度依存性を求めた。交換電流密度はAl濃度増大とともに増大し，またFig. 2に示したように$LiAlH_4$濃度増大とともに増大した。

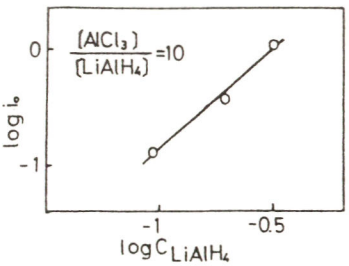


Fig. 2

H. NAKAMURA, M. YOSHIO, M. NAGAMATSU

A 207

溶融ギ酸アンモニウム およびその関連浴からの電析

山梨大工　平山成生・°坂本俊樹・初鹿敏明・鈴木勉

1．我々はこれまでに低融点の溶融塩であるギ酸アンモニウムに各種金属酸化物を溶解させた浴を用いて一連の電析実験を行なってきた。今回はギ酸アンモニウムとその関連浴であるホルムアミドの高融点金属酸化物の溶解特性を調べるとともに，定電流電解により，これらの金属被膜を得るための条件を検討した。

2．120°Cの溶融ギ酸アンモニウムとホルムアミド浴中のモリブデン化合物（$Mo(VI)$）の溶解量を測定した。また可視吸収スペクトルの測定によりMoの溶存状態を調べた。次いで，50°Cの浴から白金を対極として銅およびニッケル板上に定電流電解により被膜を電析させた。得られた被膜のX線回折，EPMA，ESCA等の測定により電析状態を調べた。また，5%NaCl水溶液中でポテンショオスタットを用いて被膜の特性を，電気化学的に調べた。さらに，電析膜の生成に及ぼすギ酸塩の添加効果を調べた。

3．溶融ギ酸アンモニウム浴に比べてホルムアミド浴のモリブデン化合物の溶解量は大きく（表1），かつ沈殿を生じない安定な状態にあった。この時，浴の色は加熱につれ無色から赤色となり，$Mo(VI)$ の還元が進み，可視吸収スペクトルの測定から $Mo(V)$ と $Mo(IV)$ の存在が認められた。また表1から溶融ギ酸アンモニウムの溶解特性は熱分解生成物であるホルムアミドによる寄与が大きいことから，電析浴として三酸化モリブデン～ホルムアミド浴が適しているといえる。この浴から電解により再現性よく，モリブデンの電析被膜が得られる条件を表2に示す。得られた被膜はESCAの測定から，モリブデンの酸化物と金属層からなる複合層構造をとり，基板近くの被膜中に金属銅が共存することから，浴中にギ酸銅を添加して，その効果を調べた。微量のギ酸銅の添加により電流密度の低下とそれに伴う極間温度の低下がみられる。（表2）また図に示す分極曲線の測定から，三酸化モリブデン単独浴から得られた被膜に対して，ギ酸銅添加浴からの被膜は金属モリブデンに類似している。

ニッケルを基板とする時も同様にギ酸ニッケルの添加効果が認められた。

表1

Solubility of Molybdenum compounds (g/100 ml)
heating at 120 °C for 4 hr.

solute \ solvent	$HCONH_2$	$HCOONH_4$
MoO_3	>15 (>1.0)	0.92 (0.064)
Na_2MoO_4	18.2 (0.75)	1.97 (0.081)
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	14.7 (0.83)	1.05 (0.059)

( ) shows Molybdenum concentration (mol/l)

表2　Optimum condition for Molybdenum electrodeposition

$HCONH_2$	(l)	1	1
MoO_3	(g/l)	120 ~ 140	120 ~ 140
$Cu(COOH)_2 \cdot 4H_2O$	(mol/l)	-	1.6×10^{-3} ~ 2.0×10^{-3}
Preheating (at 120°C)	(hr.)	8 ~ 12	8 ~ 12
Current density	(A/dm^2)	35 ~ 50	25 ~ 30
Electrolysis bath temp.	(°C)	100 ~ 130	70 ~ 80

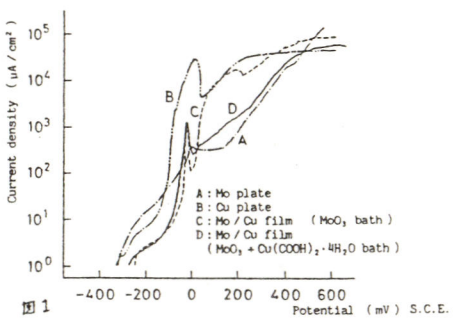


図1

S.Hirayama　T.Sakamoto　T.Hatsushika　T.Suzuki

A 301

イリジウム電極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　　延与　三知夫

［諸言］　メタノール電解酸化反応に対して白金が最も触媒活性な金属とされて来たが、低過電圧領域すなわちメタノール燃料電池の動作電位領域ではイリジウムの方が活性であるということを見出した。本報告では硫酸溶液中におけるメタノール電解酸化反応に対するイリジウム電極の挙動を電極の表面状態と関連づけて議論する。

［実験］　1M CH_3OH+0.5M H_2SO_4 又は　0.5M H_2SO_4 溶液中のＩｒ電極（０．２５㎜線）上の電気化学的特性をポテンチオスタットを通して測定した。実験温度は２１±１℃とした。電位は可逆水素電極電位に照合して測定し、以下その電位で表示する。

［結果及び考察］　イリジウム電極の表面吸着種はポテンシャル・スイープ法で詳細に調べられている。　酸素吸着は0.5M H_2SO_4中ではＥ＝０．４５Ｖから始まる。この電位付近からメタノール電解酸化反応の電流も観測される。白金やパラジウム電極による本反応に対する触媒活性は電極表面において（M^0/M^{+n} 又は$M^{+m}/M^{+\ell}$）というレドックス・カップリングの起こることが必要であると議論してきた。　この議論の上に立つとイリジウムはＥ≧０．４５Ｖで酸化され、このレドックス・カップリングの起こる条件を満たすからイリジウムの触媒活性能は高いことが期待される。従来、イリジウムは本反応に対して活性は低いと結論されているが、その結論は図１における点線類似の結果から出された。しかし、我々はポテンシャル・スイープ時における吸着酸素の挙動が正電位限界E_{lim}の値に著るしく依存することに注目した。E_{lim}が低い時には酸素は電位変化に対してほぼ可逆的に吸着脱離を行なう。しかしE_{lim}が高くなると、吸着水素の電位領域まで脱離しない酸素種が存在する（観測スイープ速度≧２０mV／ｓ）。すなわち、E_{lim}＞０．８Ｖではｉｒ表面は高い酸化状態になっていて、その状態から還元状態に戻るのは遅いことを示している。そうであればE_{lim}を低くするとレドックス・カップリングは効率よく起き得て、本反応の速度も上がることになる。この推論を裏付けたのが図１におけるE_{lim}＝０．８，１．２Ｖとした時のメタノール酸化に伴なった電流増加である。E_{lim}＝０．８ＶではＥ＝０．５７Ｖにピークがあり、ピーク電流は６０μＡ／cm^2 に達した。Ｅ＝０．６Ｖにおける定電位電解で流れた電流を電解時間τに対してプロットしたのが図２である。ここでE_{lim}から負電位方向にスイープして電位を０．６Ｖとした結果である。E_{lim}＝１．４Ｖではτ＝０において電流は負であるが短時間で正となり、τ＝１分で＋７μＡ／cm^2 を与え、E_{lim}＝１．２Ｖではτ＝１０秒で２０μＡ／cm^2 の電流が流れた。　E_{lim}の値によらず電流値は時間の経過とともに一定値に近ずく傾向を示し、τ＝２０時間ではｉ＝４μＡ／cm^2 であった。　これは白金上のＥ＝０．６Ｖにおけるτ＝２０時間での電流密度０．８μＡ／cm^2 に比べてかなり大きな値である。

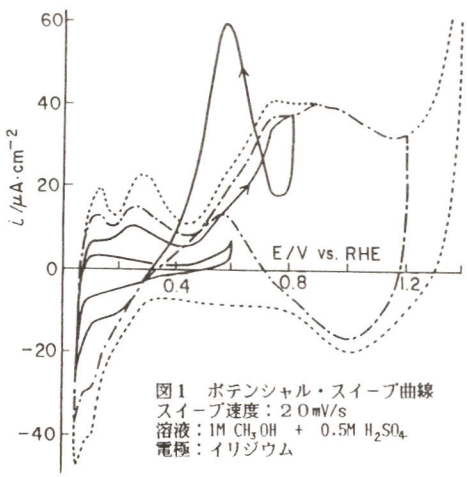


図１　ポテンシャル・スイープ曲線
スイープ速度：２０mV/s
溶液：1M CH_3OH ＋ 0.5M H_2SO_4
電極：イリジウム

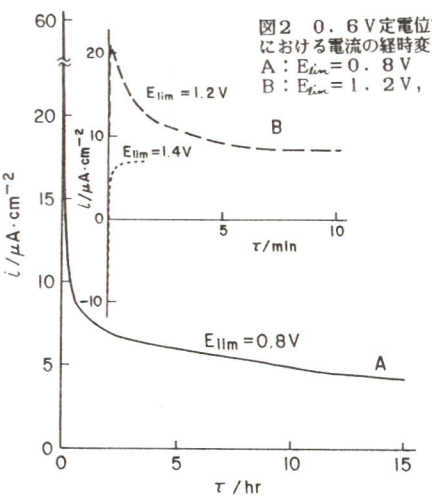


図２　０．６Ｖ定電位電解時における電流の経時変化
A：E_{lim}＝０．８Ｖ
B：E_{lim}＝１．２Ｖ，１．４Ｖ

A. Aramata, M. Enyo

A 302

Pd-Au 合金電極上のメタノール酸化反応

北海道大学触媒研究所　°延与三知夫・荒又明子・山崎忠良

1．合金の触媒活性については，従来から多くの研究がある。特にVIII族とIb族との組合せはd軌道空孔の触媒活性への寄与という興味から，いくつかの系（Ni-Cu，Pd-Au 合金上の o-p 水素変換反応など）が調べられてきた。また合金系は異種金属の組合せが触媒活性を高めるか（協働効果），あるいは逆に分散により活性が加成則以下に低下するかなど，異種金属による電極表面修飾との関連からも興味がある。我々はさきにPd-Au 合金の水素電極特性を調べ，H/H^+ 反応については等モル組成付近に，また H/H_2 反応についてはPd濃度のより高い組成に電極触媒活性の極大（純Pdの数倍）がある。すなわち協働効果があることを報告した。今回はメタノール電解酸化について実験を行なった。

2．Pd－Au合金はPdの原子率で40，55，70，90の箔を用いた。併せてAu，Pd箔も用いた。溶液はNaOH（一部で H_2SO_4，$HClO_4$），測定には主として電位掃引法を用いた。合金の表面組成はXPS法により調べた。

3．電極の表面組成は電解への使用前後を通して bulk 組成とやゝ一致し，surface enrichment は認められなかった（図1）。なお，酸素還元波（0.7V付近）の電気量は表面Pd濃度に比例せず，中間濃度以下で大中に低い値を示した。酸性溶液中でのメタノール酸化はどの電極でも極めておそいが，NaOH 溶液中では顕著に進行する。Pdおよび Pd_{90} 合金では大きなメタノール酸化波がみられるが，Pd_{70} 以下のものでは活性は急激に低下し，Pd_{40} では2桁程度も低い。次に定常的な活性を見るため，電位を固定したときのメタノール酸化電流を観測した。電位を0.8Vに固定したとき酸化電流は時間的に次第に低下する。（図2）その際，初期活性はPdと Pd_{90} 合金とは同程度であるが，やがて Pd_{90} 合金が最大になる。10秒および 10^3秒後の結果を図3に示す。いずれの場合にも触媒活性は90％Pd付近で最大となった。このように，Pd-Au 合金では高Pd濃度に協働効果が認められるが，低Pd濃度での活性は加成則以下になる。

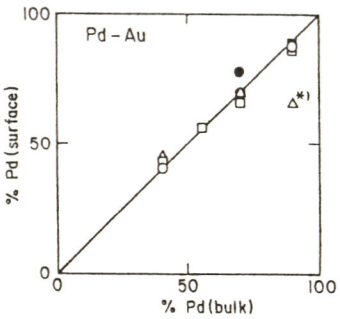


図1．Pd-Au 合金の表面・Pd 濃度と bulk Pd 濃度との関係

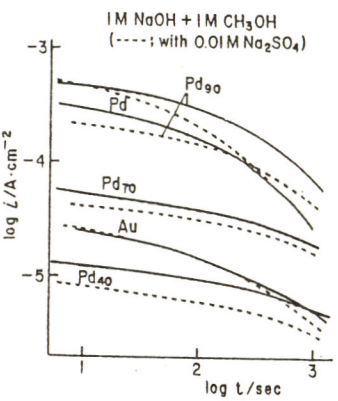


図2．メタノール酸化電流の時間変化（0.8V RHE）

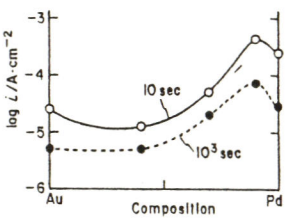


図3．触媒活性の合金組成依存（1M NaOH + 1M CH3OH）

えんよみちを，あらまたあきこ，やまざきただよし

A 303

メタノール酸化に対する鉛－白金電極の活性増大機構

徳島大学工学部　°松井 弘、久野武夫、寺沢敏夫

目的　白金上に鉛を析出させた電極（以下、Pb－Pt極と呼ぶ）は、アルカリ性溶液中でのメタノール酸化に対して大きな触媒活性を持つ。本研究では、メタノールからこの電極上に生ずる吸着物（CO_{ad}）の量を調べ、鉛析出による活性増大機構を検討した。

方法　1M過塩素酸ナトリウムを含む0.1M水酸化ナトリウム溶液を基礎液とし、5×10^{-6}Mの酢酸鉛(II)を含む基礎液中0.5V vs RHEで白金板上に鉛をunderpotential-depositionさせることによってPb-Pt極を作った。鉛による電極表面の被覆率（θ_{Pb}）は水素共析出法で測定した。

結果　0.01Mのメタノールを含む基礎液中で白金単独極の電位を0.2～0.6Vに保った後7.3V/sの速度で貴の方向へ電位走査すると、約0.7～1.2Vの電位範囲にCO_{ad}の酸化に基づくと考えられる酸化波が現われる。Pb－Pt極を用いる場合には、その酸化波と電極の鉛の酸化波とが重なり、一つの大きな波が現われた（図1）。従って、そのCO_{ad}の量は図1の斜線部の面積から求めることができた。白金上を鉛でほぼ完全に覆った電極（$\theta_{Pb}\fallingdotseq1$）を用いる場合には、白金単独極の場合と同じ処理をしても、CO_{ad}の酸化波はほとんど認められなかった。この結果から、メタノールからのCO_{ad}生成の速度が小さいかもしくはその酸化速度が大きいものと推測された。

0.3mV/sの電位走査法を用いて一酸化炭素で飽和した基礎液中におけるその酸化速度を調べると、$\theta_{Pb}\fallingdotseq1$の時の酸化速度は白金単独極の場合より小さかった。Pb－Pt極でのメタノール酸化の速度が白金単独極の場合より大きいことを考慮に入れると、この結果からPb－Pt極においてもCO_{ad}は主反応を妨害する触媒毒の役割を演じているものと推定される。約2.4 vol％の一酸化炭素と窒素との混合気体で飽和した基礎液を用い、メタノールから生ずるCO_{ad}量を測定するのと同じ方法で、一酸化炭素からPb－Pt極上に生ずるCO_{ad}の量を測定した。その結果、$\theta_{Pb}\fallingdotseq1$の電極においても$CO_{ad}$の酸化波が認められることから、鉛上に一酸化炭素吸着用のサイトのあることが分かった。従って、鉛上においてメタノールからのCO_{ad}生成が遅いのは、一酸化炭素吸着用のサイトがないからではなく、その吸着物を生成するメタノールの脱水素反応が遅いためであると考えられる。

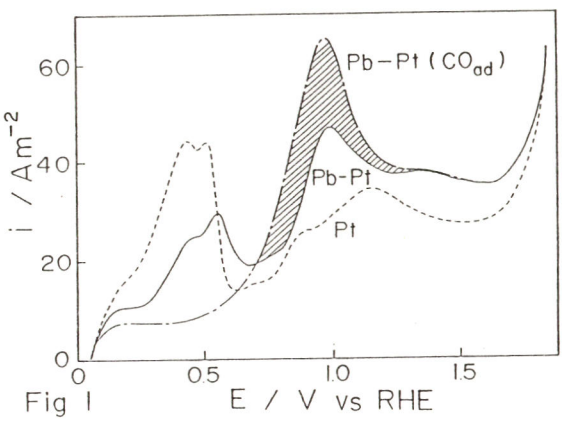


Fig 1

H. Matsui,　T. Hisano,　T. Terazawa

A 304

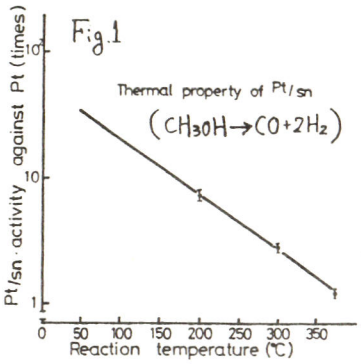
白金-スズ担持カーボン電極のメタノール陽極酸化活性

日産自動車(株) 中央研究所 中村正志

1. 目的： Ptに比較して電極触媒として高い酸化能力(対Ptの数百倍)を有するPt-Sn合金電極の高活性出現原因について，既に報告[1]した。

即ち，この高活性出現は電気化学的Redox(以下ERTと略す)によって与えられたPtそれ自体の励起状態に起因するものであり，スズはその状態を持続させ，促進作用を持たない。

本研究の狙いは，この Ptの励起状態の質をより明確化するとともに，廉価な多孔質カーボン板に担持させたPt-Snのメタノール酸化特性を明らかにすることである。

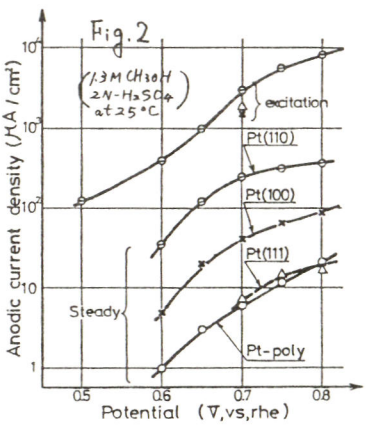


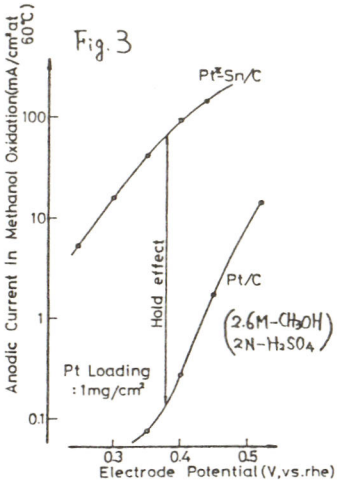
2. 方法： 1) 励起の質：流通型反応器内にPt-Snまたは Ptの線をメタノールの接触熱分解触媒として充填し，熱励起による差異を分解活性が測定(図1)。第二に，多結晶Pt(以下Pt-poly)と単結晶Pt(ジョンソンマッセイ社製)を電極として，メタノール陽極酸化活性と電位走査法による表面状態を目安に，これらの電極へのERTの影響を調査(図2)。

ロ) 担持電極： 多孔質グラファイト板(5cm□×厚さ0.5~2mmの各種)を高温水蒸気賦活により親水化かつ微孔質化し，これ上にPtを含浸法により付着・固定した。これを電極として，ERT後すばやくスズイオンを微量に電着した。

3. 結果： Pt-Sn触媒上でのメタノールの接触分解活性はPt単体と比較して低温程差異が大であり，350~400℃近傍で両者のそれは一致する(図1)。この事実から，ERT適応後スズの吸着によりその励起状態が維持されるPt-Snは熱励起状態が部分的に保たれたアモーファス構造体と推察される。この推察は，いずれの結晶構造を有するPt電極に対してもERT適応直後得られた高い活性値が出発の結晶構造に依存せず一定であるという事実によってさらに支持されよう。

Pt-Snをグラファイトに担持(Pt^{Sn}Sn/C，図3)させた電極の活性はPtのみを担持(Pt/C)させたそれと比較して約200倍も上まわっていることが確認された。これらの詳細については当日報告する。





1) 中村，第47回電化協会研究発表会，'80年，予稿集 P117.

M. Nakamura

A 305

SPE膜電極の挙動(4)—Au/SPE上のCOの電気化学的酸化

北海道大学理学部　○中島弘司，喜多英明

〔諸言〕 固体高分子電解質（SPE）膜に白金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電気化学的に酸化出来る[1]。本報告では白金を金に換え，COの電気化学的酸化のSPE膜電極上の挙動について検討した．金のボルタモグラムは白金のそれに比べ単純であり，またSPEにメッキし易いこと等から他の金属あるいは酸化物を触媒とする場合のベースメタルとして適当である．

〔方法〕 SPE膜にはカチオン交換膜であるduPont社製のNafion 315および425を用いた。この片面に竹中，島養[2]の透過法で金を化学メッキしてSPE膜電極を作製した。SPE膜電極を電解用セルに固定した後，膜のメッキ側にCOを通し，反対側には電解質溶液として1M $HClO_4$ あるいは1M NaOHを満し，可逆水素電極を参照極として主に電位走査法によるCOの電気化学的挙動を観察した．実験は全て室温で行なった。

〔結果と考察〕 電解質溶液として(1) 1M $HClO_4$ を使用した場合 (i) 0V以下で水素発生が始まるがPt/SPEに比べ活性は低く抑えられている。より低電位にすると直線的なボルタモグラムとなり，分極抵抗は約1Ω（π cm^2 当り）を示す。この抵抗は溶液と膜抵抗の和に殆んど等しいことからプロトンの移動が律速となっていると結論される(Fig. 1)。(ii) 2V以上になると酸素発生が起り，高電位になるにつれてohmicになり，分極抵抗は水素発生と同様に約1Ω（π cm^2 当り）を示し，同じ結論が導びかれる（Fig. 1)。(iii) 1.5Vに酸化電流ピークが見られる。Pt/SPEの場合に0.7V付近で見られた強吸着のCOの酸化電流ピークは認められない（Fig. 1)．酸化電流はCO分圧に比例し，COをN_2と交換すると容易にブランク値に落ち着くことからも強吸着COの存在は否定される．電位走査の下限電位はCO酸化に影響を与え（Fig. 2)，CO酸化が電極表面の酸素種の量と密接な関係にあることを示している。次に電解質溶液を(2) 1M NaOHに変えると(iv) CO酸化は0.2Vより始まり酸に比べてCO酸化の過電圧が小さくなる（Fig. 3)。(v) スイープ毎に酸化電流は減少するが，開回路で直ぐ回復した。

1) 喜多，富士川，中島，石川：日化第47秋季年会講演要旨集 P. 236 (1983).
2) 竹中，島養：特開昭55-38934

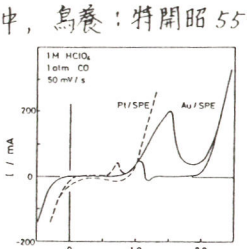


Fig. 1

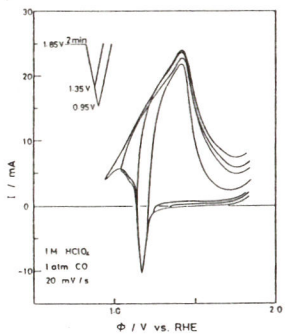


Fig. 2

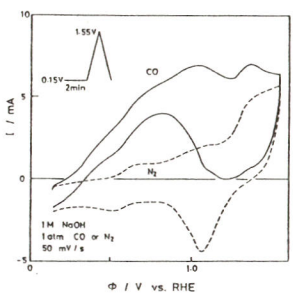


Fig. 3

H. Nakajima　H. Kita

A 306

金電極－アルカリ性溶液におけるCOの酸化

(北大・理) ○喜多英明, 林公隆, 中島弘司

〔目的〕COの電気化学的酸化はエネルギー変換の観点から極めて重要である. 従来の報告は酸溶液中白金電極上に限られている. 電極金属および電解質溶液の液性によって, CO酸化がどのように異なるかを明らかにするため, 本研究では主に, アルカリ性溶液中の金電極上におけるCOの電気化学的酸化を試み, その速度論的解析を行った.

〔方法〕反応は通常の三極室型セルを用い室温で行った. 試験電極には金箔を使用し, 対極は白金黒付白金箔, 参照極は可逆水素電極である. 電解質溶液はNaOHの濃度を変えることによりpHを変化させて使用した。また支持電解質として0.5 M Na_2SO_4 を用いた. 反応ガスは CO + N_2 (1気圧) である. 測定は電位走査法によって行った.

〔結果〕COの電気化学的酸化の $i-\phi$ 曲線の概形を図1にホす. 図中の破線は blank (N_2) をホす. 測定結果から次の知見が之られた.

i) 電解液を酸性からアルカリ性とすることにより, CO酸化の過電圧は急激に減少.

ii) pH > 10.3 においてpeak Ⅱ (図1参照) が現われる. そのとき, 過電圧に経時変化が現われ, CO酸化が阻害される (peak Ⅰが右に移動).

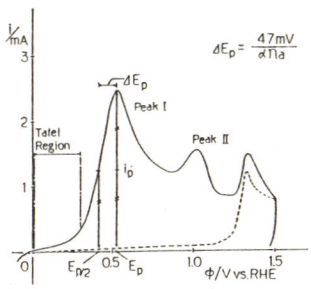
iii) COを N_2 で置換すると, peak Ⅰ は直ちに消失するが, peak Ⅱ はそのまゝ残存.

iv) peak Ⅰの電流はCO分圧 (P_{CO}) に比例するが, peak Ⅱは依存しない.

v) さらに, peak Ⅰのピーク電流に注目すると, i_p は電位走査速度 ν の$\frac{1}{2}$乗に比例し, ピーク電位については図中の ΔE_p がνに依存せず一定であった. 移動係数 (αn_a) が求まる.

vi) 図中のTafel領域の $\phi - \log i$ プロットをとると直線が成立. αn_a および OH^- の反応次数が求まる.

図 1



以上の結果から, COの酸化は初期において表面反応が律速的であるが, やがて (φがより正となるにつれて) 拡散支配となり, 強吸着種が存在するときは, それによって阻害されることがわかる. 表面反応の移動係数はpH=10.3を界いにして異なり (図2, •は ΔE_p より, ×はTafel線より), OH^- の反応次数も異なった (pH≷10.3 で $0.\frac{1}{5}$). したがって反応機構も, これらの領域で異なると結論されるが, pH > 10.3 では

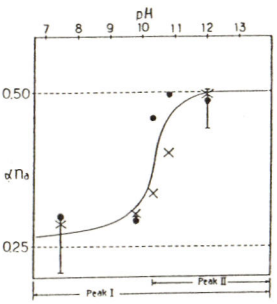
$$CO + OH^- \rightleftharpoons (HOCO)^-_{ads}$$

$$(HOCO)^-_{ads} \rightarrow HOCO\cdot_{ads} + e^-$$

$$HOCO\cdot_{ads} + 3OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H_2O + e^-$$

と推論される.

図 2



H. Kita K. Hayashi H. Nakajima

A 307

Everit塩を電極触媒とするＣＯのメタノールへの還元

山口大学工学部　○小倉興太郎　渡辺浩康　金子実

（目的）　従来、メタノールはＣＯと水素ガスを原料として、触媒存在下で高温・高圧の条件で合成されている。この合成法を大別すると高圧合成法と低圧合成法である。前者は酸化亜鉛—酸化クロムを触媒とする比較的古い合成法で、高温・高圧を必要とする。しかし、メタノール合成反応は熱力学的には低温ほど有利であるために、低温活性な銅系触媒を用いた低温合成法が主流になりつつある。しかし、この方法においても 200°C、50気圧以上の条件が必要であり、多大のエネルギーを要する。我々はこのような過酷な条件を緩和するために常温・常圧においてＣＯからメタノールを合成する方法を見い出した。[1] 今回、さらに広範な条件においてＣＯからメタノールの選択的生成を得たのでその結果を報告する。

（実験）　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。溶液は主に 0.1 M KCl で、HCl によって pH を調整した。この溶液に均一触媒として一定濃度のペンタシアノ鉄酸塩とメタノールを添加した。ペンタシアノ鉄酸塩は $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ を出発原料として合成した。この溶液を貯液槽に入れ、窒素ガスで十分脱気した後、ＣＯを一定時間通じ、飽和させた。この 35 ml を試験セルに移し、Everit塩を被覆した白金板を挿入した。実験は開回路と陰分極の条件で行った。生成したメタノールはPorapack Q を充てん剤とし、TCD を検出器とするガスクロマトグラフィー（JGC—1100）で定量した。また、ぎ酸とホルムアルデヒドはクロモトロプ酸を用いる吸光光度法によって定量した。吸収スペクトルはダブルビーム分光光度計（日立 100—50）を用いて測定した。

（結果）　表 1 には開回路と −0.9 V に分極したときの結果を示す。$Fe(II)(CN)_5^{3-}$ の存在しないとき（条件 A）、CH_3OHの存在しないとき（条件 B）および Everit塩の存在しないとき（条件 D、Pt）においてはメタノールの生成はない。ＣＯのメタノールへの還元のためには $Fe(II)(CN)_5^{3-}$、CH_3OHおよび Everit塩の存在が必要である。陰分極すればメタノールの生成量は増大するけれども開回路においても生成が見られるので、陰分極することはメタノール生成のための必要条件ではない。この系において、ＣＯのメタノールへの還元反応は Everit塩の Prussian Blue への酸化反応によって引き起されるものである。しかし、この反応は $Fe(CN)_5^{3-}$ と CH_3OH が均一触媒として作用し、活性化する必要がある。表 1 から明らかなように、この方法によるメタノールの生成はほぼ 100 % 選択的である。

Table 1, Results of the quantitative analysis of the reduction products in 0.1 M KCl solution[a)]

Catalysts[b)]	Electrodes[c)]	Open-circuit[d)]			-0.9 V[e)]		
		CH_3OH (μM)	HCHO (μM)	HCOOH (μM)	CH_3OH (μM)	HCHO (μM)	HCOOH (μM)
A	ES	0.00	0.51	0.38	0.00	1.46	0.01
B	ES	0.00	0.52	0.20	0.00	0.14	0.19
C	ES	597	0.42	0.36	2179	0.46	0.77
D	ES	1194	0.63	1.02	3491	0.79	0.35
D	Pt	0.00	0.51	0.42	0.00	1.01	0.02

a) Reaction time: 3 hours. Initial pH of the solution: 3.5. The amount of ES: 2.93×10^{-7} mol/cm^2. 23°C; 1 atm.

b) A: 0 mM $Na_3[Fe(CN)_5]$ + 10 mM CH_3OH; B: 5 mM $Na_3[Fe(CN)_5]$ + 0 mM CH_3OH; C: 5 mM $Na_3[Fe(CN)_5]$ + 10 mM CH_3OH; D: 5 mM $Na_3[Fe(CN)_5]$ + 20 mM CH_3OH.

c) ES: platinum plate coated with the Everitt's salt; Pt: bright platinum plate without ES.

d) With no external current.

e) Electrolysis potential versus SCE.

1) K. Ogura and M. Kaneko, Nature, in the press.

A 308

三相帯における ＣＯ の電気化学的還元反応の解析

山口大学工学部　○小倉興太郎　渡辺裕康　金子実

（目的）一般に、ガス分子が電極反応を行うときには三相帯（気相／液相／固相）において最も活性化されることが知られている。反応ガスが電極で電子を授受するためにはガス分子が溶液に溶解して固相（電極）に達するか、またはガス分子がまず固相に気相から吸着し、表面に沿って反応できる場所まで移動する必要がある。物質移動が反応律速の場合には三相帯における反応場は全反応の活性化に寄与する。三相帯における反応は2つの主要なモデルにもとずいて解析されている。すなわち、(1) 表面拡散モデルと (2) 液膜モデルである。(1) は気相中に露出した電極表面にガス分子が吸着して、表面拡散によって反応場所まで移動するモデルである。(2) は電極表面が薄い液膜で覆われているとし、ガス分子がこの液膜の最も外部の層に溶解し、この膜に沿って反応場所まで拡散するというモデルである。

本研究は前の講演と同じ系において電極を溶液に部分的に浸せきし、液面上部に ＣＯ を通じることにより三相帯を形成して、ＣＯ のメタノールへの電気化学的還元を解析した。

（結果）図1はEverit塩を被覆した白金電極を溶液に部分的に浸せきして、前の講演の実験条件における電流—時間曲線である。log i と log t のこう配は—1／2であり、ある時間以上で電流は一定値に達する。表面拡散モデルにもとずいて部分的に浸せきされた電極における電流—時間の関係を理論的に導くと式 (1) を得た。

$$i = \frac{zFm\theta D^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} [\exp(-\frac{n^2 l^2}{Dt}) + \exp\{-\frac{(n+1)^2 l^2}{Dt}\}] \qquad (1)$$

ここで、 C*: the number of moles of Everitt's salt on the electrode; θ: the ratio of the area exposed to gas phase to the area immersed in solution; m: the width of the electrode; l: length of the electrode exposed to gas phase; t: time; z: the number of electrons; F: Faraday.

電算機を用いて、式 (1) から計算した log i —log t 曲線を図2に示す。この図は図1の結果とよく一致し、—1／2のこう配を持ちある時間以上では　に依存して電流が一定になっている。この結果より、部分的に浸せきした電極において ＣＯ のメタノールへの還元反応は ＣＯ の表面拡散が律速であることが分る。また、Everit塩は ＣＯ の吸着サイトになるので、気相中に露出した部分の面積が大きいほどメタノールの生成量が増加する。

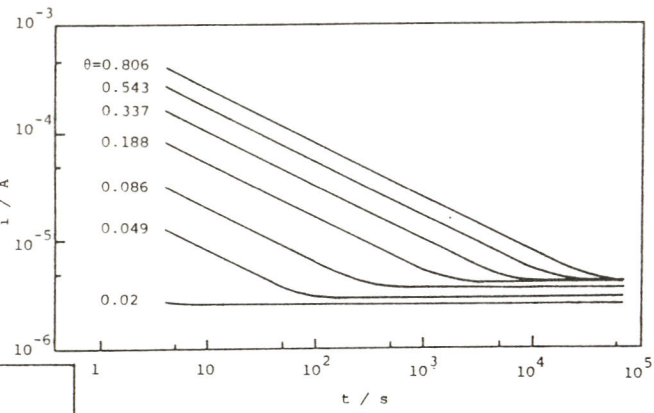


Fig. 2, Computed current-time curves. C*=1.036x10^{-6} mol/cm^2; m=1.532cm; z=4; D=1.0x10^{-5}cm^2/s.

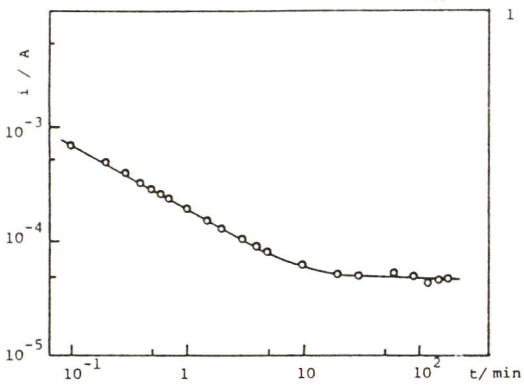


Fig. 1, Experimental current-time curves. The concentration of Everitt's salt: 1.036x10^{-6} mol/cm^2; $[Fe(CN)_5]^{3+}$: 1 mM; CH_3OH: 20 mM; pH: 3.5; applied potential: -0.9 V vs SCE.

A 309

炭素担持貴金属触媒電極の基礎特性

(山口大学工学部) 高須芳雄・°江浪永司・松田好晴

1 貴金属を電子伝導性担体に担持させた触媒電極の電極特性には、金属微粒子の大きさや分布状態が少なからず影響するものと思われる。この問題を検討する為には、粒子の直接的観察が望まれるが、一般にそれは容易ではない。又、多孔性担体に担持された触媒粒子の場合には、電極の基礎特性を調べる際、電解液や時には反応ガスの細孔内拡散を考慮せねばならないなど複雑な問題が入ってくる。この点に関しては、モデル触媒、即ち平面状担体の上に触媒金属を真空蒸着法により担持させ、蒸着初期に形成される island構造を触媒電極にみたてる方法が有用であろう。本研究は、この手法を主にAg/C電極の電極触媒自身の酸化還元挙動の観察に適用し、金属粒子の大きさに注目しつつ検討したものである。

2 グラファイト担体は、日本カーボン㈱製 EG-30H で、これを長さ4cm、直径6mmΦの円柱状に切り出し、一方の端をエメリー研磨後ガラス破面で研削、つづいて蒸留水中で超音波照射した。銀の蒸着量は水晶膜厚計にて測定し、銀粒子は透過型電子顕微鏡(JEM-200CX)にて観察した。電気化学測定は、ビーカー型電解槽に1 mol dm^{-3} KOHを200dm^{3}入れ、30°Cにて実験した。対極は3×3 cm^{2}の白金板、参照極はHg/HgO電極であった。なお試料電極の銀蒸着面以外の部分はPTFEシートにて被覆した。

3 図1にAg/C電極の銀粒子の電子顕微鏡写真を示す。図2は板状の銀およびAg/C電極のKOH水溶液中でのサイクリックボルタモグラムで、板状銀のピークP_{a_3}は、既往の研究によると $2Ag + 2OH^- \longrightarrow Ag_2O + H_2O + 2e^-$ なる反応に基ずくもの、P_{c_1}はその逆反応であると言われている。図3に、銀の蒸着量と、主要なピークのピーク電位E_{a_3}, E_{c_1}との関係を示した。E_{a_3}については、板状銀電極の値に対し、Ag/C電極の値が全て約50mV卑な電位を与えている。E_{c_1}については、銀の蒸着量が多い電極ほど電位が貴な電位を示し、$\Delta E = E_{a_3} - E_{c_1}$の値が小さくなる傾向を示しており、粒子が大きい程$Ag_2O$の還元が速やかであることを示唆している。なお、銀粒子径が数nm程度の電極も作成できたが、上記の測定は困難であった。

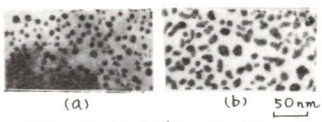


図1. Ag/C電極のAg粒子の透過電子顕微鏡写真
Ag蒸着量; a: 1.4×10^{16} Agatom·cm^{-2}
b: 2.1×10^{16} Agatom·cm^{-2}

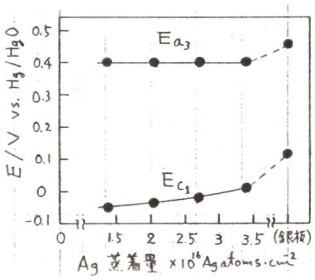


図3. 種々のAg担持量のAg/C電極のピーク電位

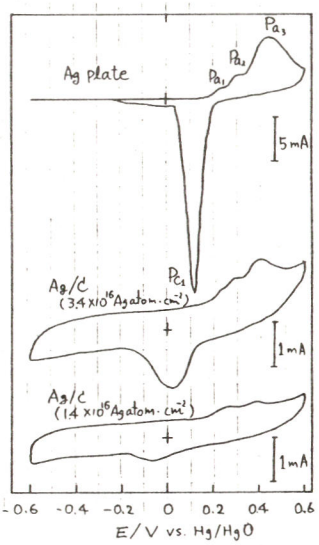


図2 Ag板およびAg/C電極のサイクリックボルタモグラム
(KOH中, 30°C, 300mV·s^{-1})

Y. Takasu, E. Enami, Y. Matsuda

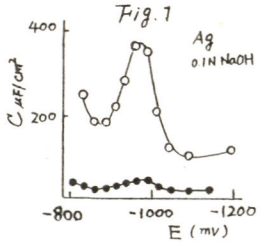
A 310　　吸着アルカリ金属原子及び水分子のアルカリ溶液中の水素電極反応の活性に及ぼす影響

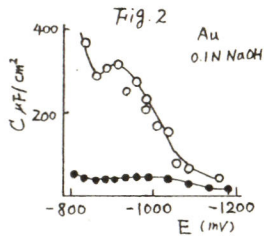
北海道大学触媒研究所　大森　唯義

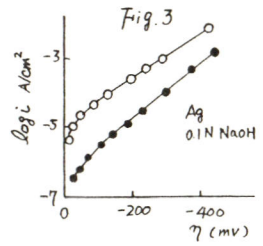
1．目的　Ni, Ag, Au電極において，表面に機械的にひずみを与えた電極は，いずれの金属の場合も水分子をダイポール吸着する能力をもつこと。またこの電極は、水素生成反応に対して著しく活性なことを過去の大会に報告した。本研究は、この電極の結晶ひずみがアルカリ溶液中の水素生成反応の中間体とみられるアルカリ金属原子の吸着に対し、どのような影響を与えるか明らかにすることを目的とした。

2．方法　結晶ひずみをもつ電極は，パイレックスガラスに封入した 0.2 ～ 0.4 mm の Ni, Ag, Au線（99.99％）をクリスタルカッターで切断した面を電極にしたもので，ひずみをもたない電極として、化学研磨した線を電極として用いた。各電位に対するアルカリ金属原子の吸着量は，電極を一定電流で分極し，定常状態に到達直後に電流を切断して得た，過電圧降下曲線から，$dA/dt = C\,d\eta/dt$ の関係を使って求めた。ここで A はアルカリ中間体の吸着量、C は擬似微分容量，η は過電圧である。得られた $C \sim \eta$ 曲線は η の代りに標準可逆水素電極電位に対して参照した電位 E_{NHE} に対してプロットしなおした。

3．結果　結晶ひずみを与えた電極と、ひずみのない電極で測定した擬似微分容量の値は、Ni、Ag，Auの全ての電極で、前者の方が著しく大きな値となった。結果の一例を Fig.1，Fig.2 に示す。（(○)：結晶ひずみのある電極，(●)：結晶ひずみのない電極）一方、水素生成反応に対する活性は，全ての金属で，結晶ひずみをもった電極が著しく活性であり，特に銀の場合にはそのちがいが2オーダーにもなる（Fig.3，(○)結晶ひずみのある電極，(●)結晶ひずみのない電極）この結果は先にのべた結晶ひずみのある電極が特異的に水分子を吸着することとあわせて、吸着アルカリ金属原子、水分子が水素生成反応速度に直接関与していることを示唆している。従って水素生成反応は次の機作、$Na^+ + e \rightleftarrows Na(a)$，$Na(a) + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H(a)$　$2H(a) \rightleftarrows H_2$ に従うことが予想される。（NaOH 溶液の場合を例にとる）







さらに上記の反応機作をもとに，アルカリ金属原子の吸着が不均一因子 $f = 18$ をもつフルムキン－テョムキンアイソサームに従うことから，$\vec{i} = k[H_2O](a_{Na})^{\alpha}$（$a_{Na}$：Na原子の活量）の速度式をもとに，実験値をよく説明することの出来る速度式，$\vec{i} = k(\theta/1-\theta\, e^{f\theta})^{\alpha}$ を得た。　α：transfer coefficient.

A 311

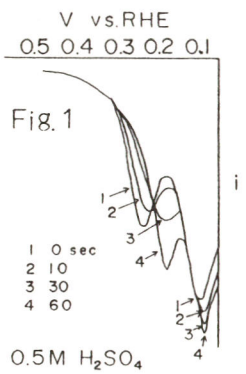
Pt 上での水素の吸着波形の変化

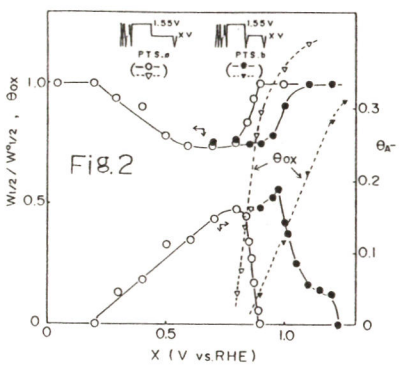
本多電機株式会社　　°古賀靖信，保原照雄

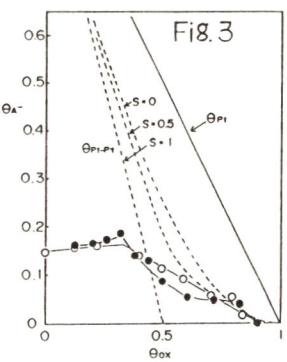
〔目的〕活性が反応種の吸着能により支配される時，他の吸着種の効果は無視できずその吸着挙動の把握は，反応活性化の立場から重要である。今回，H_2SO_4 中で水素吸着波のカソード側へのシフトが見られ，不純物アニオンの吸着によることが確認された。またアニオン吸着への酸素吸着の影響が見られ，相互の関係を調べた。

〔方法〕0.5M H_2SO_4 を作成し，前電解（at 0.2V, vs.RHE）により水素吸着量の減少を4%以下/10分としたものを使用した。水素波シフトは，任意の電位で t sec 保持後，0.5V から 0.05V（RHE）のスイープ（10V/s）により測定した。アニオン吸着量（θ_{A^-}）は 0.5V から 1.55V のスイープにおける酸素の吸着量の減少より求めた。酸素被覆率（θ_{ox}）はカソードスイープ後得られる酸素の脱離波から，1個の Pt に1個の酸素が吸着するものとして計算した。

〔結果〕0.8V で t sec 保持後の水素吸着波形を Fig.1 に示す。カソード側へのシフトを示す。シフトは，0.3～0.8 V で前電解すると見られなくなる。θ_{A^-} vs $\log t$ の関係からシフトが Cl^- によることが認められ，水素波のシフトは H_2SO_4 本来の性質でなく Cl^- などの不純物アニオンの吸着に基づく。水素波シフト，θ_{A^-} と保持電位との関係を Fig.2 に示す。水素波シフトがアニオン吸着によることが分かる。アノード側のアニオン吸着電位領域は酸素の脱離方向（PTSa）と吸着方向（PTSb）とで異なる。θ_{ox} と対比すると酸素の吸着状態の差によることが分かる。θ_{A^-} と θ_{ox} との関係を Fig.3 に示す。図中の点線は Williams らの式より求めた最隣接サイト対の量（θ_{Pt-Pt}）を示す。S は規則度を示す。θ_{A^-} の減少は θ_{Pt}（空サイト）より θ_{Pt-Pt} の変化によく対応する。酸素は Pt サイト1個を占めるため，酸素吸着に伴ない最隣接に Pt サイトを持たない孤立サイトが生じる。吸着種が Cl^- とすると Cl^- の占める面積は Pt（多結晶）の約1.2倍で，1個以上の吸着サイトを必要とし，Cl^- は孤立サイトに吸着できない。このように酸素吸着によるアニオン吸着の妨害は単なる Pt サイトのブロックでなく，上に述べたようなサイト制御も関与していると考えられる。







Y. Koga , T. Yasuhara

A312

SPE膜電極の挙動（3）

白金両面メッキNafion315膜電極による酸素、および水素極

（室蘭工業大学）石川英彦　○冨士川計吉
（北海道大学理学部）喜多英明

1. SPE（固体高分子電解質）の1つであるNafion315（テフロン構造の骨格にスルホン基をもった側鎖が多数結合している。当量1100と1500の膜をはり合わせてある）を酸溶液型の酸素・水素燃料電池極として利用することが目的である。触媒活性の高いPtメッキ層を保持したPt-Nafion315膜電極を使用するのであるが，触媒層を片面にのみ保持する膜電極の分極挙動およびCell Performanceについて既に報告した。[1] 一方，触媒層を両面にもつ電極は電池の固相化につながり興味深い。今回は両面Ptメッキ膜電極の分極挙動より電極の内部抵抗について検討する。

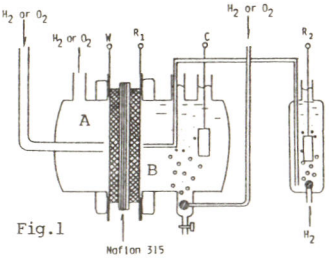


Fig.1

2. Nafion315膜の両面にPtを無電解的にメッキした。触媒層の見掛面積は14.5 cm^2 である。触媒層の周辺部に白金片集電体を配置した。セル（図1）は膜電極を気・液の隔膜とする二室型である。更に，これにルギン毛管付塩橋を介して可逆水素電極（図1, R_2）を結合した。気相（A）には反応物を流通し，液相（B）および R_2 には 0.1～8 M-$HClO_4$ を満たした。定電位法により水素酸化，$(H_2)_{ox}$，および酸素還元，$(O_2)_{rd}$，を行った。液側触媒層を R_1 とする。

3. 観察した分極曲線には，一般に，両反応ともに分極を大きくすることに伴って，(1). 指数関数的増加，(2). 直線的増加，および (3). 限界電流への移行領域が現われる。ここでは，図2. から分る通り広い電位域におよぶ(2)の挙動を中心に記述する。

<u>実験(a)の結果</u>；セルのBに H_2 を吹き込みながら両反応を行った。直線領域にOhm則を適用して見掛抵抗Rrを求めた。酸濃度に対してほぼ一定値が得られる。；$(H_2)_{ox}$ = 0.23Ω，および $(O_2)_{rd}$ = 0.34Ω.，0.1MのRrから毛管先端と電極間の溶液抵抗計算値を差し引くとカッコ内の点になる。より高濃度の溶液抵抗分は実測のRrに比べて無視小であった。

<u>実験(b)の結果</u>；セルのBには $(O_2)_{rd}$ の測定にのみ O_2 を吹き込んだ。Rrは広い範囲でほぼ一定である。；$(H_2)_{ox}$ = 0.28Ω　および $(O_2)_{rd}$ = 0.23Ω，これら(a), (b)で求めたRrはNafion膜抵抗の文献値に近い。[2] また，液相への吹込気体の種類による影響はあまりない。$(H_2)_{ox}$ において，R_1 vs. R_2 の電位 $E(R_1/R_2)$ は，(1) 指数関数的増加領域でほぼ零，(2) 直線的領域で分極に対して平行移動した。よって(1)は触媒層近傍，また，(2)ではNafion相に過電圧がかかっている。

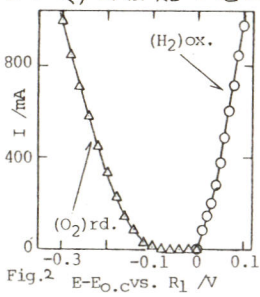


Fig.2

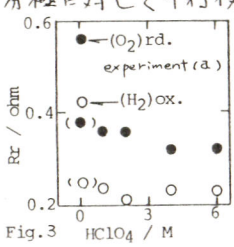


Fig.3

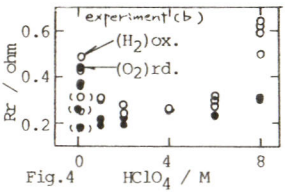


Fig.4

電極修飾の試みもいくつか行った。

[文献] 1) 電化'83 秋大会 F221
日化道支部'84 冬発表会 2B17
日化道支部'83 夏発表会 A02, 03
電化道支部 10回発表会 5
2) 富家林 湯浅時報 第43号

H.Ishikawa　K.Fujikawa　H.Kita

（文献1)のシリーズ題名を上記のように変更しました。）

A313

硫酸水溶液中におけるニッケル電極の電位振動

大阪市立大学工学部　○大橋邦夫、　池沢泰蔵、　平井竹次

1目的　硫酸水溶液中において不働態電位域にあるニッケル電極を定電流アノード分極すると、電位は過不働態域へ移行し、電位振動が起る。この原因を明らかにする目的で研究を進めた。

2方法　ニッケル電極は、直径0.5cmの棒状のもの（純度99.99％）であり、テフロンの棒に埋込み、断面のみが電解液に接するようにしたもの、あるいはテフロン収縮チューブで被覆し、側面の一部が電解液に接するようにしたものを用いた。電位振動の波形はDIGITAL MEMORY（DM－30 岩崎通信機）に一たん記憶させた後、ペン書きレコーダーへ出力し記録した。定電流装置は自作のものを用いた。

3結果　ある電流密度の範囲でのみ電位振動が生じ、電流密度が小さいと減衰振動となる。電流密度が適当であれば振動は24時間以上も持続する。電解液の温度が高いほど、電位振動を生ずるに必要な電流密度は大きくなり、また周期は短かくなる。電位振動中にニッケルは電解液へ溶出するが、電解液中のNi^{++}を定量し、その時間変化より求めたニッケルの溶解の電流効率は約90％である。[1] 電流密度を増すと、もはや電位振動の起らない酸素発生の電位域へ移行するが、やはりニッケルの溶解が進行している。この場合のニッケルの溶解速度も、電位振動時の溶解速度にほぼ等しい。電位振動時に電流をカソード方向へ反転すると、電位－時間曲線には水素発生電位へ至るまでの間に電位下降の停滞が見られる。これは、電位振動時に電極表面に存在した酸化層の還元によるものと考えられるが、電位停滞に要した電気量とニッケルの結晶格子定数から算出したニッケル原子の表面密度とを比較すると、酸化層の量は mono-layer 以下（酸化層中のNiをII価と仮定）となる。また、この電気量は電位振動中の定電流還元開始時の電位と関係があり、電位の上昇中、下降中にかかわりなく電位が高いほど電気量は大きい。電位振動の原因については、1）酸素発生による拡散層の乱れ、2）表面酸化層の絶縁破壊とその修復、3）溶出Ni^{++}の塩の析出と溶解、4）Ni^{++}のアクセプターとなる化学種の消費と溶液中心部からの供給、などの諸説がある。[2] また、界面における物質移動過程を中心に水銀電極における還元反応に見られる電流振動を説明しようとした報告もある。[3] 上記の実験結果より、ニッケル電極の電位振動領域において、電極表面には酸化層の存在が認められ、電位振動時の電位が高いほどその量が多くなることから、まず電位振動の原因は、表面酸化層の周期的な生成および溶解と考えてよいであろう。おそらく、電位が上昇しある電位に達するとニッケルの酸化物層中に溶解に対する活性種が生じ、これが酸化物に触媒的に作用して加速度的な溶解が進行するものと考えられる。このことが電位降下をもたらし、酸化層が溶解してこの活性種が消失すると酸化層の成長へ移行して電位の上昇が起り、再び溶解の触媒となる活性種の生成に至ることが、電位振動現象として現われていると考えられる。

文　献

1）大橋邦夫、安達泰久，電気化学，51，161（1983）

2）K. S. Indira, and S. K. Rangarajan, J. Electroanal. Chem., 21, 57（1969）

3）J. Jorne, Electrochim. Acta, 28, 1713（1983）

K. Ohashi, T. Ikezawa, T. Hirai

A 314

水素電極反応に及ぼすハロゲンイオンの効果

大阪市立大学工学部　○池沢泰蔵、大橋邦夫、平井竹次

1目的　水素電極電位における白金電極へのハロゲンイオンの吸着と、これが水素電極反応に含まれる H^+ の放電過程の交換電流、および水素の吸脱着の交換速度におよぼす効果を、電極の界面インピーダンスを測定することにより調べた。

2方法　試験電極には、直径0.5㎜の白金線を、対極には白金黒つき白金円筒電極を用い、H_2SO_4 または $HClO_4$ 1N 水溶液を電解液とし、これにKI, KBr, KCl を添加した。試験電極の前処理として、測定に用いた電解液と同一の溶液（ハロゲンイオン無添加）を一部とり、その中でアノード分極およびカソード分極を繰返し、清浄な表面を得た。インピーダンスの測定にはロックイン・アンプ（NF製）を用い、2Hz～50 kHzの周波数範囲、温度25 Cで測定を行った。

3結果　ハロゲンイオンを含む1N H_2SO_4 溶液において測定されたインピーダンスの一例を図1に示した。インピーダンスの複素平面プロットは、二つの円弧よりなるが円弧の中心は実数軸よりはずれた点にあり、被測定系はいくつかの時定数を含むことを示している。次のTafel,およびVolmer の反応

$$H_2 + 2S^* \underset{}{\overset{v_0}{\rightleftharpoons}} 2S^*Had \quad (1) \qquad S^*Had \overset{i_0}{\rightleftharpoons} H^+ + S^* + e^- \quad (2)$$

に、ハロゲンイオンの吸着反応　$A^- + xS^* \overset{v_{j0}}{\rightleftharpoons} S^*_xA^-ad$　(3)　(A^-：ハロゲンイオン，S^*：吸着点、x：ハロゲンイオン一個が占有する吸着点の数）を考慮し、これらの反応速度式をもとにファラデー・インピーダンスを求め、等価回路表示を行うと、図2に示すものとなる。それぞれの抵抗または容量は、Rc ～i_0、R_1～v_0、R_2～v_{j0}のように交換電流または交換速度と、C_1～Had 、C_2～S^*、C_3～A^-ad のように各表面濃度と関係づけられる。また、σ_{H^+} 、σ_{H_2} およびσ_{A^-}のWarburg インピーダンス係数は添字の化学種の拡散定数と関係づけられる。インピーダンス測定の結果は図2に示す等価回路によく一致した。Cdl、およびRc、R_1から求まるi_0とv_0は、電解液中のハロゲンイオンの濃度の増加とともに減少する。また、R_2、σ_{A^-}、C_3の値から推定される式（3）のx の値はおよそ3であり、ハロゲンイオンはその一個当り三個の水素吸着点を占有していると考えられる。ハロゲンイオンの吸着による水素吸着点の減少は当然i_0、v_0の減少をもたらすに違いないが、残吸着点濃度から吸着ハロゲン濃度を差引いたものとi_0、あるいはv_0とは直線関係になく、ことにハロゲンイオンの吸着量の大きい領域でのi_0、v_0の減少が著しく、Had と A^-ad との間の相互作用がi_0、v_0の減少をもたらすものと考えられる。

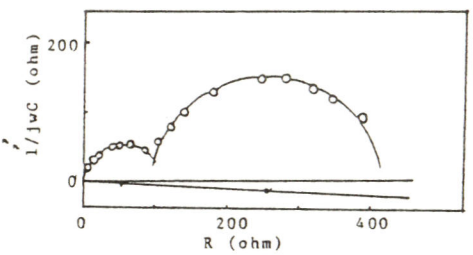


図1　インピーダンス　1N H_2SO_4
KI：1×10^{-3} (mol/l)

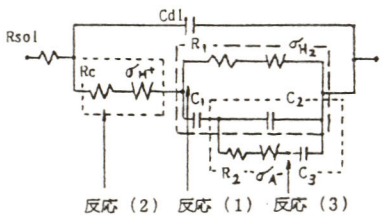


図2　等価回路

T. Ikezawa, K. Ohashi, T. Hirai

A 315

C_1燃料のアノード酸化反応における電極触媒能のUPD高揚に関する考察（5）

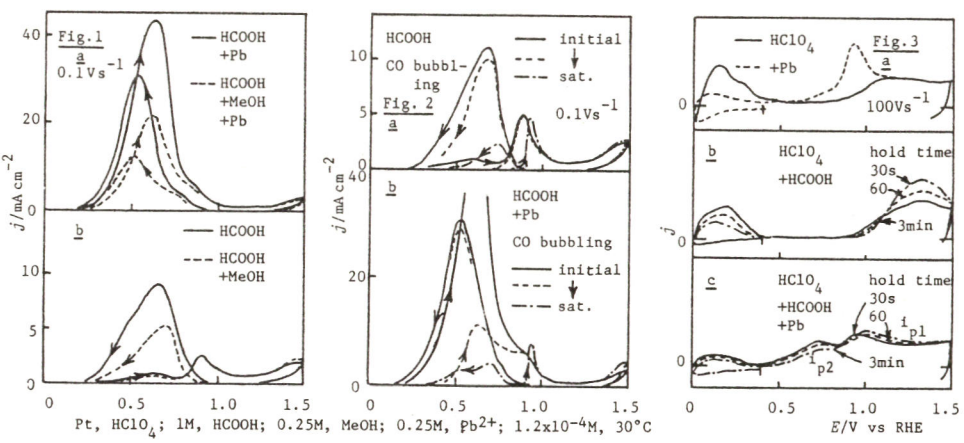
横浜国立大学 工学部

寺崎 達、○神谷 信行

目的　C_1燃料とくにギ酸酸化反応に対するPb^{2+}添加によるUPD高揚について、検討してきたが、（第24回電池討論会等）ここでは、ギ酸吸着種とUPD効果の相互関係から、UPD効果の反応機構の解明の一助とすることを目的とする。

方法　主として平滑白金電極を使用した。基礎液として1M $HClO_4$を用い、目的に応じて0.25M HCOOH、0.25M メタノール、COを添加した。また、ギ酸吸着種の酸化を調べるため、100V／s の走査速度にてボルタングラムを記録し、その形状より検討した。温度は30°Cである。

結果　ギ酸酸化に対するUPD 効果は、図1－a のボルタングラムに示すようにアノード走査におけるピーク電流i_pに対して顕著に現われるが、この溶液にメタノールを添加すると、（図1－b）このi_pは減少した。これは、この電位領域においてギ酸よりもメタノールの方が吸着速度が早く、しかも、ギ酸の方が酸化速度が早いためにi_pが減少したものと思われる。また、ギ酸溶液にCOを溶解させた場合も図2に示すように、COの溶解にともないi_pは減少した。この場合Pb^{2+}を添加しても最終的には、無添加のものとほとんど同じ形となった。30°CにおいてCOが酸化される電位は、約0.9Vであり、0.05Vで電位を折り返しアノード走査を行う間にPb^{2+}、ギ酸、COが電極表面に吸着されるが、COの溶解にともない電極表面上のCOの吸着率が、他のものよりも多くなりi_pが減少するものと思われる。以上のことよりPb^{2+}はCOの酸化に対してUPD効果を示さず、ギ酸酸化に対するPb^{2+}の効果は、別の吸着被毒種との相互作用により生じるものと思われる。次に0.4Vにて電極表面にギ酸を吸着させ、100V／sの走査速度にて0.4→0.05→1.5Vと走査させその間に現われる酸化電流を観測した。ギ酸のみでは、図3－bに示すように0.9V以上の電位において吸着ギ酸の酸化が起こることがわかる。一方Pb^{2+}を添加し、ギ酸、Pb^{2+}同時吸着した場合には、図3－cに示すように0.7、0.9Vにアノードピークが観測された。1M $HClO_4$＋1.2×10^{-4}M Pb^{2+}にて同様の実験を行った場合に、0.9Vにて Pbの溶解にともなうアノードピークが観測された。従って、i_{p1}はPbの溶解電流であり、i_{p2}は、それ以外の吸着物、ここでは、ギ酸吸着物の酸化電流ということになる。Pb^{2+}添加の有無により、図3に示すように、より低電位で酸化されるものを形成するか、あるいは、強固に吸着する被毒種の形成を阻止するという働きがあるものと思われる。



Pt, $HClO_4$; 1M, HCOOH; 0.25M, MeOH; 0.25M, Pb^{2+}; 1.2×10^{-4}M, 30°C

T. Terasaki, N. Kamiya

A 316

電極反応の磁場効果

渡辺　猛、坂田　忠良、谷本　能文
分子科学研究所　中垣　良一、平松　光夫　長倉　三郎

1．ある種の化学反応においては、その反応過程に、磁場が影響を与えることが、研究されている。電極反応の磁場効果についても多くの研究がなされているが、その原因解明が、十分に、なされているとは思われない。

最近、我々が行った、水の電気分解における、酸素・水素発生、あるいは、図1に示すように、金の腐食においても、大きな磁場効果が　見られた。しかし、これらの反応過程は　複雑であるので、今回は、主に $K_4Fe(CN)_6$ の酸化過程を例に、磁場の電極反応に与える影響について、詳しい実験、考察を行ったので、報告する。

2．電解セル，電極は　全て、磁極の中に配置した。電極の片面は、エポキシ樹脂で絶縁されており、作用極に　Au、Pt、C等を、対極に Pt を、参照電極には、飽和甘こう電極を使用した。通常、支持電解質濃度　0.1 M、電解質濃度　0.01 M　の水溶液を用い、窒素雰囲気下、ポテンシオスタットにより、設定電圧における、磁場あり(H=17 K Gauss)磁場なしでの電流の変化を，磁場に対して、作用極を二種の方向に設置し、測定した。

3．$K_4Fe(CN)_6$ の酸化過程の磁場効果を、詳しく研究するため、ターフェル・プロットをとった。図2の実線は、零磁場において得られた結果である。図2中に示されている電極の配置での磁場効果を、図2の点線で示す。図2の破線は、作用極の方向を180°回転して得られた磁場効果の結果である。これらの結果から、高橋らにより報告されたように*拡散律速域において、磁場効果がみられるのみならず、反応律速域においても　磁場効果がみられた。　またその効果に、作用極の方向依存性が、あることもわかった。一般に、反応律速域において、過電圧 η と、電流 i との間には、$i = i_0 \exp(\beta\eta F/RT)$ の関係がある。反応律速域の直線の傾きが、磁場により　変化していることは、β、すなわち、電荷移動係数が、磁場により影響を受けているように思われる。しかし、(1)、磁場効果に、作用極の磁場に対する方向依存性があること、(2)、磁場効果が、一定になるのに時間が、かかること(10分のオーダー)などから、この考えは、受け入れがたい。i 項には、溶質の濃度項が含まれていることから、磁場と溶液中の電流との相互作用により、電極表面の溶質濃度が変化したことが、磁場効果の原因と考えられる。

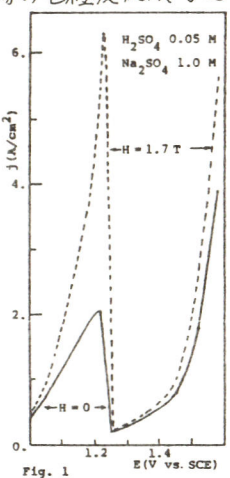


Fig. 1
金極の腐食の磁場効果

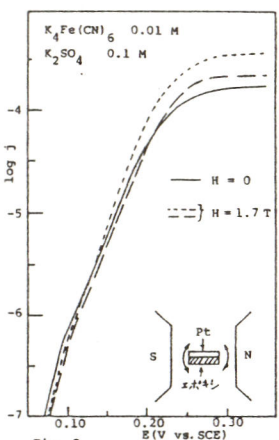


Fig. 2
フェロシアン化カリの酸化における磁場効果

*F. Takahashi, Y. Sakai and T. Tamura, Electrochimica Acta 28, 1147 (1983).

T. Watanabe, T. Sakata, Y. Tanimoto, R. Nakagaki, M. Hiramatsu and S. Nagakura.

A 317

銀電極におけるアンモニアのアノード酸化と光照射の影響

芝浦工業大学工学部

°岡崎伸光、平野克比古、浅見雄作、高木寛一郎

1．目的：前報[1]において演者らは、白金電極におけるアンモニアのアノード酸化時に電極表面に生成したアンモニア酸化中間体が光感応性を有することを報告した。本報告では銀電極を用いアンモニアのアノード酸化を試み、暗時及び光照射下での挙動を比較検討した。

2．実験：電極には 0.5mmφ 銀線を用い支持塩として1M-KOHを含んだ水溶液中で酸化水銀電極を基準として電位を設定した。光源には 500W キセノンランプを用いた。

3．結果：各アンモニア溶液中におけるI－E曲線(暗時)をFig1に示した。アンモニア添加にともないAg2O及びAgO生成に相当するアノードピーク電流(aI,aII)は増加した。したがって、これら酸化銀存在下でアンモニアの酸化が起こることがわかる。AgO領域(0.65V)における大量電解の結果主生成物としてN_2が副生成物としてNO_2^-が検出された。またAg^+の溶出も確認された。

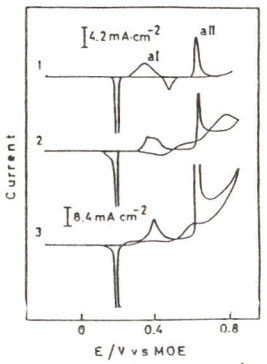


Fig.1 I-E curves v= 1mV·s⁻¹
(1) 1M KOH
(2) 0.3M NH_3

次に光照射下での挙動について調べた。Ag2Oは半導体的性質を有することが知られている。Fig2に示したようにAg2O領域において光照射するとアノード光電流が生じた。アンモニアを含まない場合この光電流は時間とともに急速に減衰するのに対し、アンモニア溶液中では光電流の減衰はゆるやかであった。支持塩水溶液中での光電流の減衰は光生成したhole.とアンモニアとの反応によりoxide/electrolyte界面にAgO層が生成するためと報告されている[2]。したがってアンモニア溶液中では光照射によりAgO層が形成されにくいことが推測される。アンモニア電解に及ぼす光照射の影響をTable 1に示した。暗時ではAg2O領域(0.55V)においてNO_2^-は生成されないにもかかわらず、光照射下ではこの電位においてNO_2^-の生成が認められた。Table 1の結果からは、Ag2O層への光照射によりAgOが生成していることが推論される。Fig.2及びTable 1からは一見矛盾した結果が得られたが、(1)式に示した反応を仮定したならば、この現象は説明される。

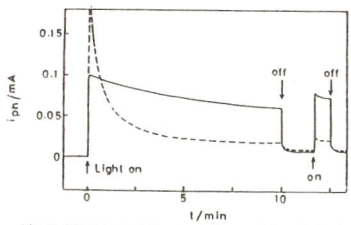


Fig.2 Photocurrent-time relations of Ag electrode in 1M KOH(----) and 0.03M NH_3+1M KOH(——) at; 0.55V. A = 0.14 cm^2.

Table 1 Effect of illumination on the electrolysis of ammonia at Ag electrode

solution conposition	potential V vs MOE	illumination	NO_2^- μmol
0.01M NH_3	0.55	350<λ<800nm	2.70
0.3M NH_3	0.55	none	0
0.01M NH_3	0.65	none	2.10

charge passed = 30 C

$$AgO + NH_3 \xrightarrow{fast} Ag(or\ Ag_2O) + Intermediate$$

1)岡崎、平野、浅見、高木，電気化学協会第50会大会講演要旨集，P138 (1983)

2)R.Memming, F.Möllers, and G.Neuman., J. Electrochem. Soc., 117, 451 (1970)

N.OKAZAKI, K.HIRANO, Y.ASAMI, R.TAKAGI.

A 318

機能性ミセルの静的パラメータと酸化還元挙動

東京工業大学工学部

°星野勝義，佐治哲史，藤平正道，青柳茂

（目的）界面活性剤にプローブを共有結合させたいわゆる機能性ミセルの研究は、主として光化学の分野で多く行なわれているが、電極活性部位を有する活性剤の電気化学的研究例はない。我々はこの機能性ミセルの考えをさらに発展させ、ミセル自身を酸化還元することにより、その集合・離散が人為的に制御できることを見出したので以下に報告する。

（実験）Dodecyl dimethyl (ferrocenylmethyl)ammonium bromide ($FeC_{12}DA^+Br^-$) は、次の方法により合成した。

$$H_3C-\overset{CH_3}{\overset{|}{N}}-CH_2-Fc + CH_3(CH_2)_{10}CH_2Br \xrightarrow[2h]{60^\circ C} Fc-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\overset{+}{N}}}-(CH_2)_{11}-CH_3\ Br^- \quad (FeC_{12}DA^+Br^-)$$

拡散係数 D_{app} の測定及び電極反応の検討には、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。吸光度は日立 220 型分光光度計により、粘度ウベローデ粘度計を用いて測定した。なお、すべての測定は窒素雰囲気下25°Cで行なった。

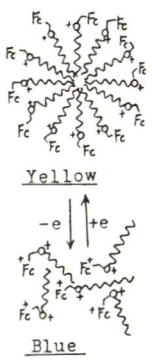
（結果と考察）測定された $FeC_{12}DA^+Br^-$ の物理化学的性質を Table 1 に示す。ミセル形成濃度領域にある 2 mM $FeC_{12}DA^+Br^-$ 溶液を用いて測定した $FeC_{12}DA^+$ ミセルの拡散係数は、$0.90\times10^{-6}\ cm^2s^{-1}$ であった。この溶液を電解、あるいは $Ce(SO_4)_2$ による酸化で活性剤のジカチオン（$Fc^+C_{12}DA^+$）を生成し、拡散係数を測定したところ $5.6\times10^{-6}\ cm^2s^{-1}$ なる値が得られた。この値が $FeC_{12}DA^+$ モノマーの拡散係数 $5.0\times10^{-6}\ cm^2s^{-1}$ と一致することから、$Fc^+C_{12}DA^+$ は全てモノマーになっていることがわかる。このことは Fig.1 に示す様に、redox 反応を利用して活性剤ヘッドグループの電荷を変えることにより人為的にミセル化を制御できることを示すものである。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.2 の電子スペクトルで裏付けられた。すなわち oil orange ss を可溶化した $FeC_{12}DA^+$ ミセル（Fig.2A）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 oil orange ss を放出する（Fig.2B）。次に、この溶液にヒドロキノンを加えると、$Fc^+C_{12}DA^+$ の還元により $FeC_{12}DA^+$ ミセルが再形成され、oil orange ss の可溶化が再現される（Fig.2C）。この現象は、従来からの反応の場としての機能すなわち試薬濃縮機能の他に試薬放出という新しい機能をミセル系が備えたことを意味するものであり、反応開始剤への応用等が期待される。

Table 1 Physicochemical properties of the $FeC_{12}DA^+$ monomer and its micelle in 0.2 M Li_2SO_4 aqueous soln. at 25°C

cmc/mM	0.75
Aggregation number[a]	61
Radius of micelle[a]/cm	23×10^{-8}
10^6D_M[b]/cm^2s^{-1}	0.90
10^6D_m[c]/cm^2s^{-1}	5.0

a Determined by diffusion-viscosity method
b Diffusion coeff. of $FeC_{12}DA^+$ micelle
c Diffusion coeff. of $FeC_{12}DA^+$ monomer

Fig. 1



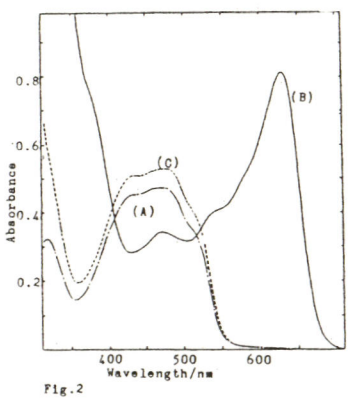


Fig.2

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

A 319

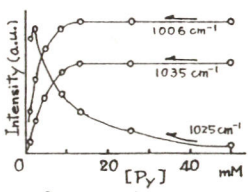
銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトル
(4) 1025 cm^{-1} バンドの挙動

立教大学理学部　鈴木雅博、斎藤宏、池澤泰成、戸田源治郎

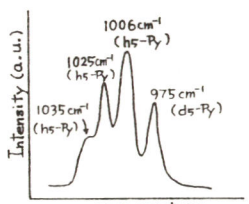
《目的》銀電極上に吸着したピリジンのSERSスペクトルにおいて、ある条件下では1025 cm^{-1}バンドが現われることがある。この1025 cm^{-1}バンドの電極電位による影響はFleischmann ら[1]によって報告された。更にCooneyら[2]は、銀電極上に吸着した銀-ピリジン錯体の振動であると推定している。そこで今回は、1025 cm^{-1}バンド強度の電極電位依存性及び溶液中のピリジン濃度依存性について更に詳しく調べ、このバンドは銀電極上に吸着した銀-ピリジン錯体による振動であると考え、錯体の吸着状態について検討した。

《方法》Oxidation-Reduction Cycle (ORC) は +200 mV (vs.SCE) で3秒間酸化し-400 mVで還元した。SERSスペクトルは銀電極に電位をかけた状態で測定した。溶液中のピリジン濃度変化は、セルから溶液を半分抜き取り、支持電解質水溶液を同量加えるという操作によって行った。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(6328Å)を用いた。

《結果》ピリジン(h_5-Py)存在下でORC(還元測定電位-400 mV)を行うと1025 cm^{-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[3][図1]。尚、1006 cm^{-1}、1035 cm^{-1}バンドは吸着ピリジンの骨格伸縮振動である。またD化ピリジン(d_5-Py)の場合、ピリジンの1006 cm^{-1}バンドに対応するバンドは975 cm^{-1}に、1025 cm^{-1}バンドは985 cm^{-1}に現われる。一方、ピリジン50 mM存在下でORC(還元測定電位-400 mV)を行ない、ORC後にD化ピリジンを加え全ピリジン濃度を100 mMにする。その後0.1M KCl水溶液で希釈するとORC時に存在しているピリジンの1025 cm^{-1}バンドは出現するが、ORC後に加えたD化ピリジンの985 cm^{-1}バンドは出現しない[図2]。以上のことより、銀-ピリジン錯体はORC時に生成されると考えられる。

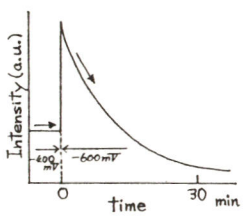


[図1] (測定電位 -400 mV)



[h_5-Py] = [d_5-Py] = 0.78 mM
(測定電位 -400 mV)
[図2] SERSスペクトル

次に、0.1M KCl水溶液で希釈し、1025 cm^{-1}バンドが強く現われた所で電位を-400 mVから-600 mVに変えた時のこのバンド強度の時間変化を調べた[図3]。始めの急な立ち上がりは電位を変えたことによる吸着錯体の散乱断面積の増加と考えられる。以後ゆっくりと下がるのは、この電位ではSERSに活性なサイトが失活していくためと推定される。



[図3] 1025 cm^{-1}バンド強度の時間依存性

以上の様なORC時に生成された錯体の性質及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, 273 (1980)
(3) 池澤、斎藤、鈴木、戸田　電化、'82 秋季大会 AG211 (東京)

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

A 320

電極被覆ビピリジン誘導体錯体膜での電荷移動反応

東京農工大工　°小山 昇，大坂武男，後河内透

1. 目的　我々はこれまで，"高分子膜被覆電極"の電極反応に関し、膜中での電荷移動過程(i)はFickの拡散則に，また電極／膜界面での不均一電子移動過程(ii)はButler-Volmer式に従うことを明らかにし，さらに(i)の見かけの拡散係数(D_{app})，(ii)の標準速度定数(k^0)および移動係数(α)は，膜内の活性種濃度，支持電解質やポリマーの種類に依存すること，$\log k^0$と$\log D_{app}$との間に直線関係が成り立つことなどを報告してきた。[1-5] 本報告では、ポリ(4-ビニルピリジン)(PVP)膜に固定したbathophenanthroline disulfonate (bp) 錯体およびビピリジン錯体について(i)および(ii)の過程をノーマルパルスボルタンメトリー(NPV)，ポテンシャルステップクロノアンペロメトリー(PSA)等で検討した結果について述べる。

2. 方法　実験および結果の解析方法は前報[1-5]と同じである。

3. 結果　PVP-$Fe^{II}(bp)_3^{4+}$被覆炭素(BPG)電極を酸性水溶液(pH 1.5)およびアセトニトリル溶液(AN)中に浸し、$Fe(bp)_3^{4+/3+}$の酸化還元反応に対するサイクリックボルタモグラム(CV)を得た。そのピーク電流値(i_p)は，走引回数と共に増加し20～30分後に定常状態に達した。膜内の電気化学的に活性な$Fe^{II}(bp)_3^{4+}$の濃度(Γ_{Fe}^{obs})は同じであっても，水溶液中でのi_pはAN中でのそれよりも約3倍大きい(Fig.1)。このことは$Fe^{II}(bp)_3^{4+} \rightarrow Fe^{II}(bp)_3^{3-}$の酸化反応に対するPSA測定の結果にも反映されている(Fig. 2)。AN中では0.5～3.6msの時間にわたってi-$t^{-1/2}$プロットは原点を通る直線となり、(i)の過程はCottrell式に従う。他方、酸性水溶液中で得られたi-$t^{-1/2}$プロットはこれと著しく異なり、電流値が大きくまた原点を通る直線にならない。前者のD_{app}は$1.6\times10^{-10}cm^2s^{-1}$でありNPVより求めた$2.1\times10^{-10}cm^2s^{-1}$と一致した。後者のそれは$i$-$t^{-1/2}$プロットを直線と仮定すれば$(1.9)\times10^{-7}cm^2s^{-1}$となる。AN中ではPVPと$Fe^{II}(bp)_3^{4+}$との*hydrophobic interaction*，水溶液中ではPVPH$^+$と$Fe^{II}(bp)_3^{4+}$との*electrostatic interaction*により$Fe^{II}(bp)_3^{4+}$は膜中に固定されている。この結果として，両溶液中におけるPVP膜-$Fe^{II}(bp)_3^{4+}$高分子錯体のモホロジーや膨潤状態の違いがD_{app}に反映されていると考えられる。酸性水溶液中での"異常な"i-$t^{-1/2}$プロットは①膜厚が有限であるため，用いた時間スケールでは(i)の電荷移動過程が有限拡散になっていることや、②電荷の拡散過程への泳動の寄与等を示唆していると考えられる。

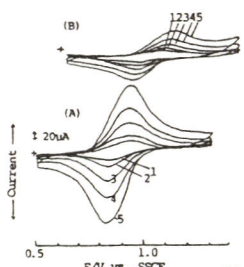


Fig.1

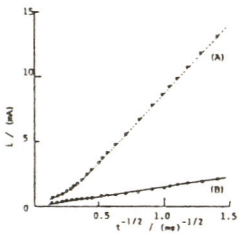


Fig.2

Fig.1. Cyclic voltammograms for the $Fe(bp)_3^{4-/3-}$ couple confined in the PVP films coated on BPG electrodes in (A) 0.2 M CF_3COONa solution (pH 1.5) and (B) 0.2 M CF_3COONa acetonitrile solution. $\Gamma_{PVP} = 2.8 \times 10^{-7}$ mol·cm^{-2}. $\delta = 4.3 \times 10^{-5}$ cm. $\Gamma_{Fe}^{obs} = 1.8 \times 10^{-8}$ mol·cm^{-2}. Scan rate : (1) 10, (2) 20, (3) 50, (4) 100 and (5) 200 mV·s^{-1}.

Fig.2. Cottrell plots for the oxidation of $Fe(bp)_3^{4-/3-}$ confined in the PVP films coated on BPG electrodes in (A) 0.2 M CF_3COONa (pH 1.5) solution and (B) 0.2 M CF_3COONa acetonitrile solution. Potential step : + 0.5 → + 1.3 V vs. SSCE. Other experimental conditions are the same as in Fig.1.

1) N.Oyama,et al.,Denki Kagaku,51,91(1983), 2) K.Sato,et al.,Bull.Chem.Soc.Jpn.,56,2004(1983), 3) N.Oyama, et al.,J.Am.Chem.Soc.,105,6003(1983), 4) N.Oyama,et al.,J.Phys.Chem.,submitted, 5) T.Ohsaka,et al., Bull.Chem.Soc.Jpn,in press.

N. Oyama, T. Ohsaka, T. Ushirogouchi

A 321

五酸化バナジウムの電極挙動（20）
Li^+ および H^+ イオンの固溶侵入反応

慶應義塾大学　理工学部
°杉浦英太郎，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　　五酸化バナジウム（V_2O_5）は，非水溶液中のLi^+のインターカレーションを起こす[1]が，水溶液中でも H^+ イオンの固溶侵入をともなう類似の放電反応を起こす[2]ことが知られている。そこで本研究においては，V_2O_5のカソード還元にともなうLi^+と H^+の固溶侵入過程を，単結晶電極を用いて詳細に比較，検討することを目的とした。

2．方法　　試料電極はV_2O_5単結晶の（010）面を用いて作成した。この場合，物質移動のフラックスは層面に対して垂直となる。$LiClO_4$の1mol・dm^{-3} 炭酸プロピレン溶液または pH2の緩衝性水溶液を電解液とした。測定は主として定電流カソード分極法で行ない，分極化およびその後の開回路下での電位の経時変化などを測定した。

3．結果　　図1に示したように，放電時のクロノポテンショグラムは非水，水溶液中とも一般に多段型を示した。そこで，V_2O_5結晶内への固溶侵入過程を検討するため，以下では放電条件をすべて第1過程内にとどめるよう設定し，定電流断続放電法[2]を用いて，試料中の M（＝Li^+ or H^+）の含有率x を徐々に増加させながら，その組成の固溶体 $(MV^{4+})_x V^{5+}_{(2-x)} O_5$ 中における Mの拡散係数D_Mなどを求めた。Li^+の場合，可逆電位と xの関係は，Nernstの式を満足した。

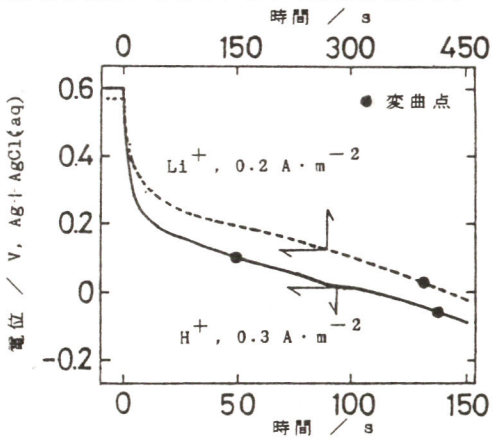


図1　クロノポテンショグラム

回復時の電位と$t^{-0.5}$の関係の例を図2に示した。直線の傾きは D_{Li}の平方根に反比例し，xの増加とともに D_{Li}が増加していることがわかる。

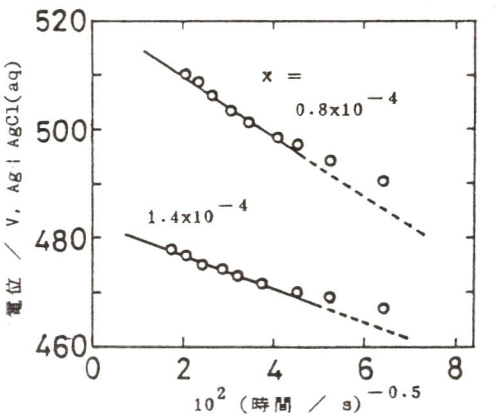


図2　回復電位の経時変化

これらの結果を比較し，非水，水溶液中の場合についてのV_2O_5中へのLi^+と H^+イオンのインターカレーション過程の相違を検討した。この結果，同一の x値で拡散係数を比較すると，$D_{Li} < D_H$ であると判断され，これは結晶内でのイオン半径の違いによるものと推論された。

＜文献＞
1) M. S. Whittingham, Prog. Solid State Chem. 12, 41 (1978)
2) W. Weppner et al., Ann. Rev. Mater. Sci. 8, 269 (1978)

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

A 322

電気伝導性ガラスの電気化学的研究（3）

$V_2O_5-TeO_2$系電子伝導性ガラスの水溶液中での電極挙動

慶應義塾大学　理工学部

°竹井勝仁，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　　本研究では，遷移金属酸化物を成分とする電子伝導性ガラス[1]の典型例として$V_2O_5-TeO_2$ 2元系ガラスをとりあげ，その水溶液中での挙動を明らかにすることを目的とした。本報告では，電極相内の物質移動過程が重要な役割を演ずると予想されるH^+イオンのインターカレーションをともなうカソード還元反応の可能性を検討した結果を中心に述べる。

2．方法　　試料ガラスはV_2O_5とTeO_2の特級粉末を等モル混合・溶融し，これを急冷して作成した。これを厚さ約 1mmの円板状に切断し，金を真空蒸着してオーミックコンタクトを形成した。電解液にはBritton－Robinson緩衝溶液を用い，通常の装置によって自然浸せき電位の測定，定電流カソード分極下の電位の測定などを，窒素雰囲気下，25°Cで行なった。

3．結果　　自然浸せき電位は，長い場合 3hrにわたって経時変化を示した。その定常値をpHに対して図１に示した。電位は，ほとんどの場合溶液のかくはんや空気の導入によって貴方向に移動し，溶存酸素還元反応が局部カソード反応として関与するものと推定されたが，V_2O_5あるいはTeO_2の関与する固相酸化還元反応の電位，またはこれらの溶解イオンの酸化還元電位に近い値として整理することができた。

定電流カソード分極時およびその後の開回路時の電位の経時変化の一例をiR降下を補正して図２に示した。これらの経時変化は，固相内でのH^+イオンの拡散を前提とする式[2]を用いて解析することができたが，とくにpH≧10では試料ガラスの溶解によると考えられる影響が認められた。

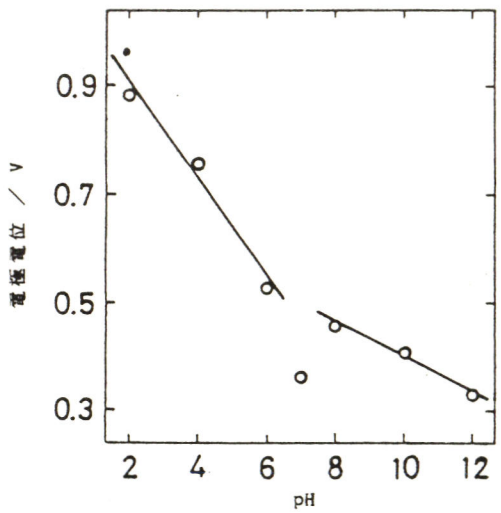


図１　自然電極電位

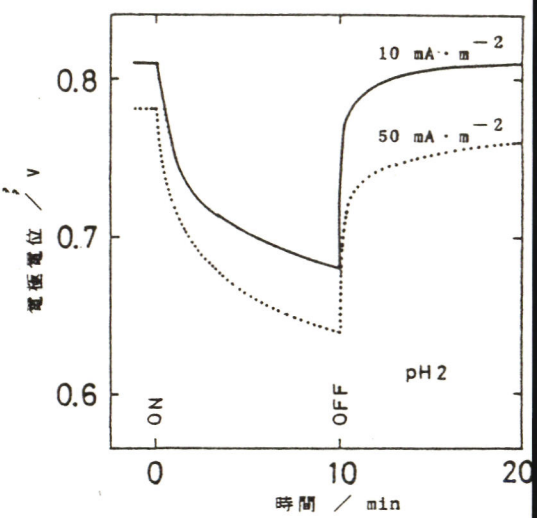


図２　定電流分極時の電位変化

1) L.Murawski et al., J.Non－Cryst.Solids 32, 91 (1979)

2) F.Kornfeil, J. Electrochem. Soc. 109, 349 (1962)

K. Takei, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

A 323

炭素繊維電極へのアニオンのインターカレーション

（豊橋技科大）°前田康久，稲垣道夫

1. 目的　電解による黒鉛層間化合物の生成は，二次電池反応として利用しうる点で注目される。本研究では黒鉛化された炭素繊維のアノード酸化によるアニオンのインターカレーション挙動を，電極の持つ黒鉛化度の相違と関連させて明らかにすることを目的とした。

2. 方法　1500～3000°Cの温度領域で熱処理され，異なる黒鉛化度を有した6種類のメソフェースピッチ系炭素繊維を電極とし，強酸中で電解を行ない，各電極における分極挙動を比較検討した。また電解後の炭素繊維に対し，X線回折，SEM，およびXMAによる残存元素の分析を行なった。

3. 結果　黒鉛を濃硫酸中でアノード分極すると，$C_x + HSO_4^- + 2H_2SO_4 \rightarrow [C_x^+ HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4] + e$ により HSO_4^-, H_2SO_4 の黒鉛層間へのインターカレーションがおこる。図1は3000°Cにて加熱処理された電極での，98% H_2SO_4 中，0～1.4V (vs. SCE) の電位領域におけるサイクリックボルタモグラムである。1回目の電位走査では+1.10V, +1.40Vにアノード電流ピークが，またそれに対応するカソード電流ピークが+0.45V, +0.83Vにみられた。2回目以後の電位走査では，ほぼ定常的な電流－電位曲線が得られた。+1.10Vおよび+1.30Vに電位を保持し，60分間電解した後のX線回折により，それぞれ第2次ステージおよび第1次ステージ構造と推定される黒鉛－硫酸層間化合物の回折パターンが得られ，2つのアノードピークは，ステージ次数の異なる層間化合物の生成によるものであることが示唆された。また酸素発生がおこる+2.3Vまでの電位走査にて，+2.10Vにもアノード電流ピークが観測された。図2は1回目の電位走査におけるアノード電流の立ち上がり電位(E_{onset})と，電極の加熱処理温度の関係を表わしており，加熱処理温度が高くなるほど即ち黒鉛化が進むほど，より卑な電位を示した。図3は2回目の電位走査にてアノードおよび対応するカソード電流ピークを与える電位(E_a, E_c)を加熱処理温度に対してプロットしたものである。E_cは，加熱処理温度が低くなるにつれ，より卑な方向へシフトしており，黒鉛化度の大きい電極ほどデインターカレーションがおこりやすいものと考えられる。現在，過塩素酸との反応についても検討中である。

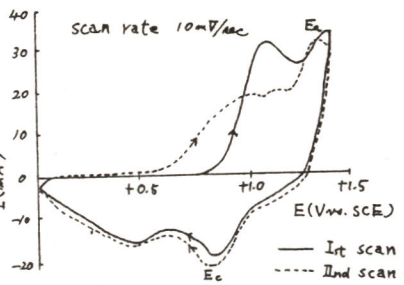


図1. サイクリックボルタモグラム

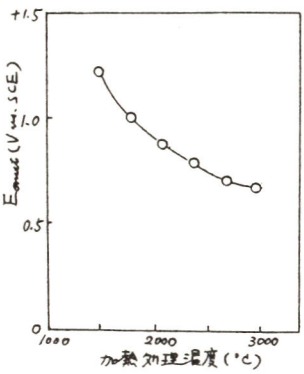


図2. E_{onset} の加熱処理温度依存性

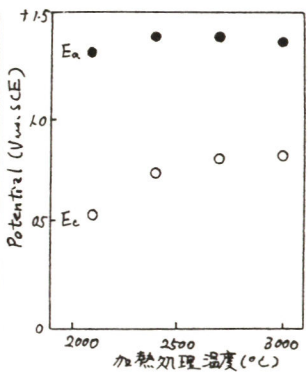


図3. E_a, E_c の加熱処理温度依存性

Y. Maeda, M. Inagaki

A 324

水溶液系のグロー放電電解におよぼす気体雰囲気の効果

青山学院大理工

°神崎 愷，平部 昌弘，松本 修.

1. グロー放電電解における生成物の収量は、一般にファラデーの法則から期待される値より大きく、7equiv./Fにおよぶこともある。これは電荷移動反応以外に電場で加速された正イオンのエネルギー移動反応によるものと考えられる。他の因子として圧力、基質濃度、電流密度などが明らかにされている。一方気体の種類による影響は酸素の存在による間接的な効果以外はこれまで報告されていない。本研究は、この気体の種類による影響つまり放電状態の収量に及ぼす効果を詳しく調べることを目的とする。

2. 硫酸水溶液を電解液とし、雰囲気をヘリウム、アルゴン、窒素、水素に変えてグロー放電電解を行ない、化学分析により収率G(x)を求めた。また各気体について発光スペクトルおよび複探針法による放電の電子エネルギー、イオン密度の測定を行なった。実験条件は、セル内圧力50 Torr，電流75mA，気体流量3ml/s，液温3°～8°Cとした。

3. 液温を下げ水蒸気分圧を下げた条件下での放電の様子は気体の種類によって著しく異なり、液温を上げ水蒸気分圧が上がるとその相違は見られなくなった。これに対応した放電の電子エネルギー(kT_e)およびイオン密度(n_i)の測定結果を図-1に示す。図-1からわかるようにイオン密度は気体の種類により大きな変化は見られないが、電子エネルギーは、液温が低いときは気体の種類によって異なり、液温が上昇するとその相違は見られなくなった。このことから、液温が低いとき放電は流入気体が支配的であり、これが収率に影響を与えることが期待される。表-1に水蒸気分圧を下げた条件下で硫酸水溶液のG.D.E.の酸化収率を示す。放電状態から期待したように気体の種類によって$G(H_2O_2)$，$G(H_2SO_5)$，$G(T_{otal})$は大きく異なり、たとえばアルゴンとヘリウムの$G(H_2O_2)$は約2倍もの差が見られる。$G(H_2S_2O_8)$は収率が低く気体の種類による比較はできなかった。

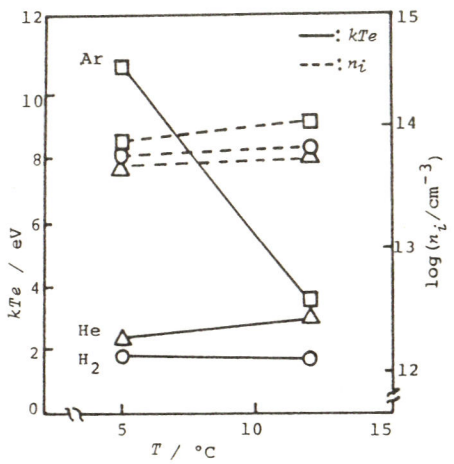


図-1 電子エネルギーおよびイオン密度

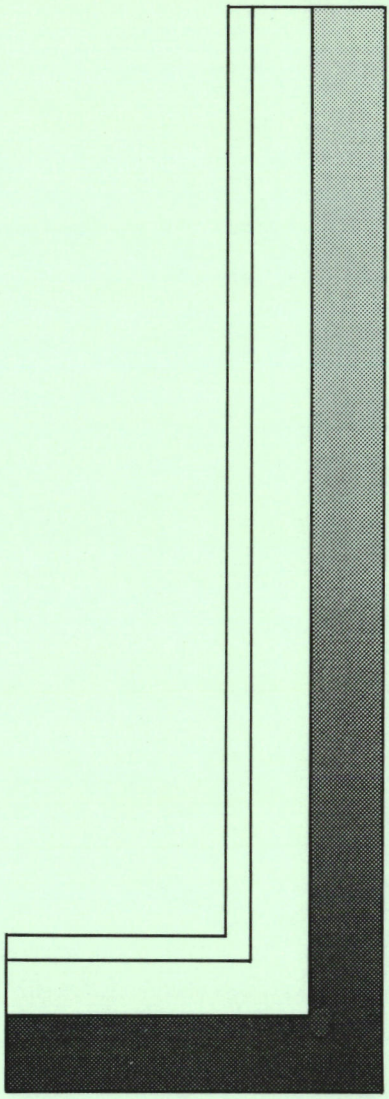
本研究により気体雰囲気を変えると酸化収率が変わることが明らかとなった。各雰囲気中での反応機構の差、放電状態と収率との定量的な関係などは未だ明らかではないが、アルゴン雰囲気で放電電圧が異常に低いこと、ヘリウムにおける高いイオン化電圧および準安定状態は表における収率と定性的には一致しているように見える。

表-1 硫酸水溶液のG.D.E.による酸化収率

Gas	$G(H_2O_2)$	$G(H_2SO_5)$	$G(H_2S_2O_8)$	G(Total)*
He	1.34	1.45	0.35	3.14
Ar	0.61	1.04	0.31	1.95
H_2	1.23	0.95	0.30	2.23

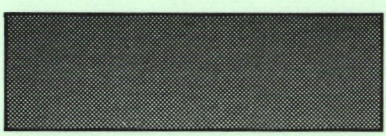
* $G(Total) = G(H_2O_2)+G(H_2SO_5)+G(H_2S_2O_8)$

Y. KANZAKI, M. HIRABE, O. MATSUMOTO



第１日　S4-1～S4-3
　　B101～B122
第２日　B201～B214
第３日　B301～B324

B　会　場



B101

PySSPy 修飾電極を用いたチトクロムCの熱力学パラメーターの測定

(熊本大工) ○谷口 功, 衛藤敬基, 井関正博, 山口博子, 安河内一夫

1 近年、生体関連巨大蛋白質の固体電極上での速い電子移動反応が注目されている。演者らは Bis(4-pyridyl)disulfide (PySSPy) を金電極に吸着させた PySSPy 修飾電極上でチトクロムC (Cyt c) の酸化還元波が測定できることを報告した[1]。この電極は種々の温度条件下でも安定であり、例えば従来 Mediator を用いて測定されてきた Formal potential ($E^{0'}$) の温度変化はこの電極を用いて i-E curve を測定するだけで容易に検討できる。本研究では PySSPy 修飾電極の特性を明らかにするとともに、応用の一つとして種々の pH 条件下で Cyt c の酸化還元反応の熱力学パラメーターを求めた。

2 Cyt c は Sigma 社 (Type III, horse heart) のものをカラムクロマト法 (Whatman CM-32) で精製し、Ultrafiltration を用いて透析・濃縮した。PySSPy 修飾電極は既報[1]の方法で作製し、リン酸系緩衝溶液 (pH 6~8)、必要に応じて B&R 緩衝溶液を用い、支持塩として 0.1 M $NaClO_4$ を含む溶液中で Cyclic voltammogram を測定した。Cyt c の $E^{0'}$ の値は Cyt c の酸化・還元ピーク電位の中点の値とした。

3. PySSPy 修飾金電極は pH 5.5 以上の溶液中で安定な Cyt c の Redox 波を示す (Fig. 1)。ピーク電位中の Scan rate 変化から PySSPy 修飾電極上での Cyt. c の電子移動速度定数は、ca. 5×10^{-3} cm/s でほぼ可逆な voltammetric 応答を示す。またピーク電流値より算出した拡散係数 (1×10^{-6} $cm^2 s^{-1}$) や $E^{0'}$ の値 (0.012 V vs.SCE, pH=7.0 25°C) は Cyt c のそれらの文献値[2]とよく一致する。$E^{0'}$ は、Cyt c の酸化体が還元体よりもかさ高いため高温になるにつれて陰電位シフトする。中性溶液中では Mediator 存在下 OTTLE を用いて $E^{0'}$ の温度変化が測定されている ($\Delta S_{rc} = -14.9 \pm 1.2$ e.u.)[3]が、本研究でも同様の値 ($\Delta S_{rc} = 12.3 \pm 0.5$ e.u.) が得られた。さらに興味あることに酸性、中性溶液中では $E^{0'}$ は測定温度範囲 (5~55°C) で一様に変化するのに対してアルカリ性溶液中では $E^{0'}$ の温度変化は 40°C 付近を境とした biphasic な挙動を示し、この変化は温度変化に対して可逆である。この挙動は、Cyt c の Vis. および Raman スペクトル測定結果から、Heineman らの報告[4]にある ClO_4^- の効果の場合とは異り (ClO_4^- による水の構造変化) Cyt c 自身の構造変化に基づくものと考えられる。

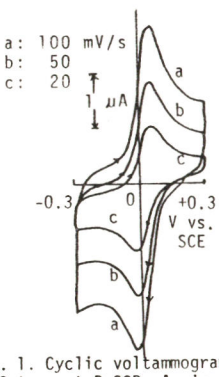


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Cyt. c at PySSPy-Au in a phoshate buffer soln (pH, 7)

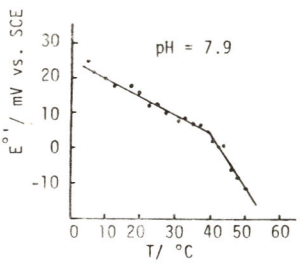


Fig. 2. The temperature dependence of the redox potential of Cyt. c

References: 1) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 131, 397 (1982); J.C.S. Chem. Commun., 1032 (1982).
2) A. Ehrenberg, Acta Chem Scand., 9, 538 (1955); ibid., 11, 1257 (1957): F. W. Fawkridge and T. Kuwana, Anal. Chem., 45, 1021 (1973).
3) V. T. Taniguchi, Pure & Appl. Chem., 52, 2275 (1980).
4) W. R. Heineman et al., Bioelectrochem. Bioenerg., 5, 196 (1978).

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

B102

P.G.電極に吸着したミオグロビン及びヘモグロビンの電気化学的挙動

(熊本大工) °梅北 和英、宮田英治、山口 博子、谷口 功、安河内 一夫

1 生体内で酸素の運搬や貯蔵の役目をするヘモグロビン(Hb)やミオグロビン(Mb)は、一般の電気化学的手法で酸化還元行なうことは困難である。しかし、固体電極上に吸着したHbやMbは、電極と直接電子授受を行なうことができる。電極に吸着した蛋白質は、生体内で荷電膜上に存在する蛋白質のモデルとも考えられる。そこで本研究では、電極上に吸着したMbやHbの電気化学的挙動の検討を行なった。

2 吸着したMb及びHbの電気化学的挙動は、主にCyclic Voltammetry(CV)法により検討した。W.E.としては、pyrolytic graphite(P.G.)電極を水(pH 7.0)または40%有機溶媒を含むMb及びHb水溶液に一時間浸し吸着させ、これらをMb coat P.G.、Hb coat P.G.電極として使用した。

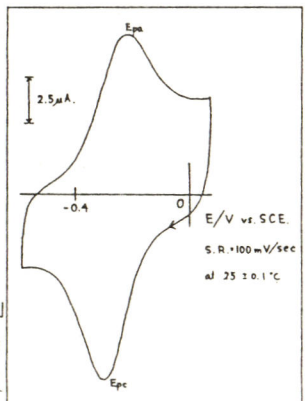


Fig. 1 CV at Mb coated P.G.E. in a phosphate buffer soln. (pH 7.0)-0.1M $NaClO_4$

3 40% AcOHを含むMb水溶液から作製したMb吸着P.G.の、リン酸緩衝溶液(pH 7.0)中でのC.V.波形をFig.1に示した。吸着したMbの酸化還元電位はpHに依存し、酸性側では28 mV/pH、アルカリ性側では60 mV/pHの割合で陰電位シフトして行き、CVのピーク面積から算出したMbの吸着量は、40層程度であった。ここで、この膜中での電子移動は、この電位掃引速度に対しては、充分に追随できるものと考えられる。さらに、銅の電着挙動や、種々の化学種の電極反応から、このMb吸着層での電子移動には、膜中のchannelを通しての電子移動の他、Cytochrome Cの場合の様に膜を介しての電子移動も存在することが明らかになった。なお、Hbを吸着させた場合も、ほぼ同様な結果が得られた。

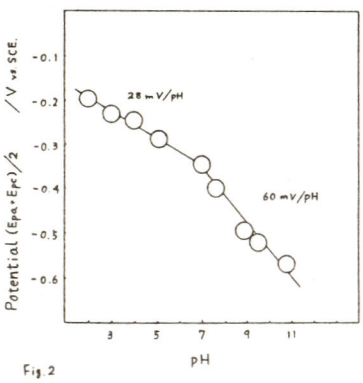


Fig. 2
Potential (Epa+Epc)/2 in B&R buffer soln. at Mb coated P.G.E. SR: 100 mV/sec. at 25±0.1°C.

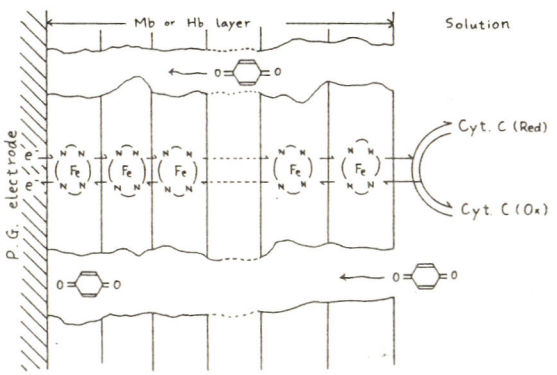


Fig. 3 Schematic illustration of electron transfer.

K. Umekita, E. Miyata, H. Yamaguchi, I. Taniguchi, K. Yasukouchi.

B 103

銀電極上に吸着したチトクロムc3のSurface Enhanced Raman Scattering (SERS)

横浜国立大学 工学部

川崎由明, 小林勝義, 仁木克己

〔目的〕 ラマン分光法を用いた金属表面に吸着した分子に関する研究（SERS）は、近年、急速に発展してきている。そこで、この手法を用いて銀電極上に吸着したチトクロムc3（cyt. c3）のヘム環境を調べ、同時に、銀電極上でのcyt. c3の電気化学挙動との対比を行なうことを本研究の目的とした。

〔実験〕 JASCO R-800を使用し、Ar^+レーザー、514.5 nm（≈100 mW）を励起光とし0.6 μMの溶液から銀電極上に吸着したcyt. c3のヘムに関するラマンスペクトル（1000～1700 cm^{-1}）を測定した。このラマンスペクトルを帰属するため、0.3 mMのcyt. c3溶液の共鳴ラマンスペクトルを測定した。溶液種cyt. c3還元体は、ヒドロゲナーゼと水素を用い生化学的に得た。以上、測定に使用した溶液は30 mMリン酸緩衝溶液で、pHは7.1とした。

〔結果〕 cyt. c3溶液における酸化体、還元体のラマンスペクトルは、Fig. 1. (A), (B)に、銀電極上のSERSスペクトルはFig. 1. (C), (D)に示すとおりである。各々の電極電位は-0.2 V, -0.8 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl)である。さて、溶液種cyt. c3の酸化体還元体のOxidation and Spin-State Marker Bandsと各電位でのそれらを比較すると以下のようなことが推定される。(Table 1.) 吸着したcyt. c3のラマンシフトと溶液種のそれらは大方一致しているが、高波数側にシフトしている。特にBand Ⅳはポルフィリンの$\Pi^*(e_g)$軌道へ電子が局在化するほどその振動数が高くなること[1]が知られており、吸着したcyt. c3のヘムは、これに該当していると考えられる。現在、吸着分子と電極との相互作用に関する具体的な議論は不可能であるが、その相互作用が高波数側へのシフトの原因といえよう。また、Band Ⅰ, Ⅳにおいて、-0.2 Vでは1650, 1390 cm^{-1}に、そして-0.8 Vでは、1625, 1375 cm^{-1}に各々認められ、吸着したcyt. c3は電極表面で酸化還元されることを示唆する。

1) T. Kitagawa et al., J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 5169-5173

Table 1. Comparison of oxidation and spin-state marker bands of cyt.c_3 in solution and at a Ag electrode

Band	ferri cyt.c_3 in solution	cyt.c_3 at Ag -0.2 V	ferro cyt.c_3 in solution	cyt.c_3 at Ag -0.8 V
I	1642	1650	1625	1625
II	1578	1580	1545	1565
III	1500	1505	1498	1500
IV	1380	1390	1365	1375

Frequencies are in cm^{-1}

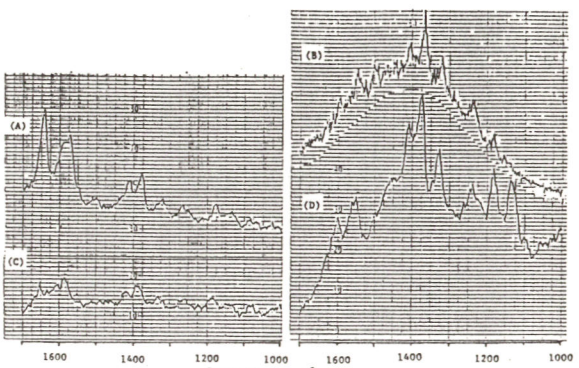


Fig.1 Resonance raman spectra and SERS spectra of cyt.c_3
(A) and (B) : ferri and ferro cyt.c_3 in solution
(C) and (D) : cyt.c_3 adsorbed from a 0.6uM solution at -0.2 V and -0.8 V vs. Ag/AgCl sat KCl

Y. Kawasaki, K. Kobayashi, K. Niki

B104

チトクロムC3の酸化還元電位について

横浜国立大学　工学部

西村直樹，小林勝義，仁木克己

［目的］　チトクロムC3（CytC3）は1分子中に4個のヘムを持つ電子伝達タンパク質である。当研究室では硫酸還元菌Miyazaki（DvM）のCytC3で種々の研究がなされてきた。本研究では、DvM·CytC3とアミノ酸配列が13%異なっている硫酸還元菌Hildenborough（DvH）のCytC3を用いて、各ヘムの酸化還元電位をボルタンメトリーにより決定し、構造との関連をDvMCytC3と対比しながら検討した。

［方法］　DvHCytC3 0.5～1.0mgを0.03Mリン酸緩衝液（PH5.1～8.7），0.025Mホウ酸緩衝液（PH9.9，10.8）に溶かして試料とし、パルスポーラログラフィーを測定した。

［結果］　DvH CytC3もDvMCytC3と同様に水銀電極上で可逆的に電子授受反応を行うことが、Scan-reversalポーラログラフより確認された。

微分パルスポーラログラフィーの60個の電位，電流値をもとに，1電子4段階酸化還元反応の理論式を用いて，4つのヘムの巨視的酸化還元電位が求められた。またヘム1，ヘム2は非等価で相互作用をもたず，ヘム3とヘム4は等価で相互作用をもつことが，巨視的酸化還元電位の挙動とCytC3の立体構造から推定されている。この仮定のもとに各ヘムに対応する微視的酸化還元電位が決定される。

ヘム3とヘム4間の巨視的電位差は、DvMで18mV DvHで8mV（PH7，25°C）しか離れていない。これは2つのヘムが等価で相互作用のない場合の約30mVに比べて小さく、この事はヘム3，ヘム4間にattractiveな相互作用があることを示している。これはヘム4に配位するヒスチジンのイミダゾール環とフェニルアラニンのベンゼン環，さらにヘム3のピロール環がほぼ平行であり、かつそれらの距離が4Å以内であることから フェニルアラニンを介する π－π相互作用によるものと考えられる。（図1）　図2に微視的酸化還元電位のPH依存性を示したが，ヘム1とヘム2は2つの菌でその影響をほとんど受けていない。ヘム3とヘム4はDvHで大きな変化がみられ、それらの相互作用はPH7付近で大きく，酸性側，アルカリ性側で小さくなる傾向を示している。（$e_1^\circ, e_2^\circ, e_3^\circ, e_4^\circ$はヘム1,3,4,2にそれぞれ対応している）

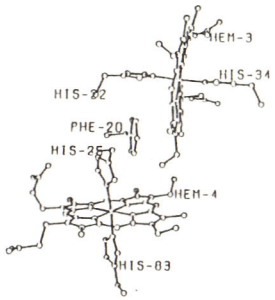
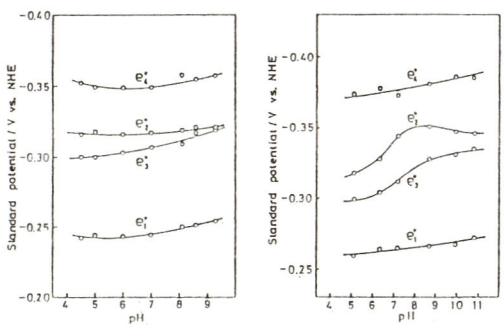


図1．ヘム3とヘム4の立体配置



DvM CytC3　　DvH CytC3

図2．微視的酸化還元電のPH依存性

N. Nishimura，K. Kobayashi，K. Niki

B 105

ポリピロール膜中へのポルフィリンのドーピングと酸素還元反応

(大阪大学工学部) 池田修, 岡林克明, 吉田直嗣, 田村英雄

1. 目的　導電性ポリマーであるポリピロール中にドープされた金属ポルフィリンの酸化還元挙動と酸素の還元反応機構との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 方法　金属ポルフィリンにはアニオン基をもつ水溶性の tetrasodium *meso*-tetrakis (4-sulfonatophenyl)porphyrin の金属錯体 (M-TPPS$_4$; M: Co, Fe, Mn) を用いた。金属ポルフィリンのポリピロール膜中へのドーピングは 1×10^{-3} mol dm^{-3} M-TPPS$_4$ と 5×10^{-2} mol dm^{-3} ピロールを含む水溶液中に金電極を浸しアノード分極することにより, ポリマー膜の析出と同時に行った。得られた"ポルフィリン-ポリピロール膜"(以後, P.P.P.膜と略称)中における金属ポルフィリンの酸化還元挙動を可視光吸収スペクトルから追跡するために, 膜の析出は石英板上に蒸着した金の薄膜(約200Å)上で行った。P.P.P.膜上での酸素の電解還, ならびに反応機構の解析にはそれぞれ電位走査法, 回転リング-ディスク電極法を用いた。電解液には 0.05 M H_2SO_4 (pH=1.7) と 1-エチルモルフォリン緩衝液(pH=7.0)を用いた。

3. 結果　Co-P.P.P膜の in-situ 可視光吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。Co-P.P.P.膜電極の電位を +0.5 V から −0.5 V (vs. SCE) まで 0.1 V づつ変化させると, 膜中に含まれる Co-TPPS$_4$ の Soret 帯吸収極大が 433 nm から 421 nm にシフトし, Co(Ⅲ) が Co(Ⅱ) に還元され, 膜中において Co-TPPS$_4$ はレドックス反応を示すことが明らかとなった。膜の電位を Co(Ⅱ) の生成電位に保持したまま酸素を吹き込むと Co(Ⅲ) のみのピークしが認められなかったことから, Co(Ⅱ) から O_2 への電子移動は非常に速いものと考えられた。他方, 酸素還元の回転リング-ディスクボルタモグラムにおいて, Co-P.P.P.を被覆した金ディスク電極で還元電流が流れ始めると同時に白金リング電極で過酸化水素の酸化電流の流れることが確認された。捕捉率からディスク電極での電流の約60%が過酸化水素の生成に消費されていることが分った。これらの結果と, 酸素還元の電流の立上り電位と Co(Ⅲ) が Co(Ⅱ) に還元され始める電位とがほぼ一致することから次の反応機構が考えられた。

$$\text{Co(Ⅲ)-TPPS}_4 + e \longrightarrow \text{Co(Ⅱ)-TPPS}_4$$

$$\text{Co(Ⅱ)-TPPS}_4 + O_2 \longrightarrow \text{Co(Ⅲ)-TPPS}_4\text{-}O_2^{\cdot-}$$

$$\text{Co(Ⅲ)-TPPS}_4\text{-}O_2^{\cdot-} + 2H^+ + e \longrightarrow \text{Co(Ⅲ)-TPPS}_4 + H_2O_2$$

一方, Fe-P.P.P. 膜上では, 回転リング-ディスクボルタモグラムより部分的な酸素の水までの4電子還元の起っていることが示唆された。

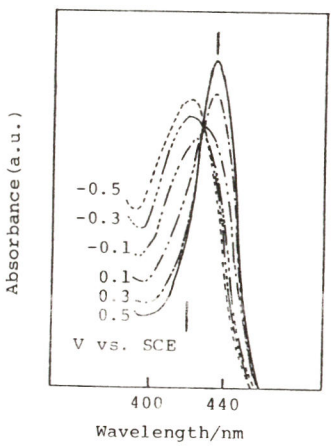


Fig. 1 Change in the *in-situ* visible spectra of Co-P.P.P. film electrode immersed in N_2-saturated 0.05 M H_2SO_4 with applied potential.

O. Ikeda, K. Okabayashi, N. Yoshida, H. Tamura

B106

水銀電極上における種々のタンパク質の電気化学挙動

横浜国立大学 工学部

古川光正，小林勝義，仁木克己

〔目的〕 一般に，タンパク質は水銀電極上に強く吸着する．ジスルフィド結合を含むタンパク質では，水銀電極上において-550 mV（以下，vs. Ag/AgCl）近辺（pH 7）に吸着種の酸化還元波が見られる．一方，チトクロム c_3（cyt.c_3）では，cyt.c_3の吸着種を介して水銀電極とcyt.c_3溶液種との可逆的な電子授受反応（D.vulgaris 宮崎（D.v.M）では，E°=-498 mV）が行なわれる．本研究では，水銀電極上に吸着したタンパク質に注目してその電気化学挙動を検討した．

〔実験〕 cyt.c_3（D.v.M.），cyt.c_3（D.v. Hildenborough），インシュリン（porcine panereas），RNase-A（bovine pancreas），リゾチーム（egg white），BSA，を0.03 Mリン酸緩衝溶液（pH 7）に溶かしたものを試料として，フィルム・トランスファー法を用いたHMDE上でのサイクリックボルタンメトリーの測定を行なった．

〔結果〕 ジスルフィド結合を含むタンパク質溶液（インシュリン，RNase-A，リゾチーム，BSA）のサイクリックボルタンメトリーの-550 mV付近のピーク電流と電位走査速度とが比例していることからも，これらが吸着種の酸化還元によるものであると考えられたが，さらに，これらの吸着種だけの緩衝溶液中におけるサイクリックボルタンメトリーの結果と比較した（表.1.）

次に，種々のタンパク質を介してのcyt.c_3（D.v.M.）溶液種と水銀電極との電子授受反応について検討した．すなわち，異種タンパク質が吸着した水銀電極上でのcyt.c_3（D.v.M.）溶液のサイクリックボルタンメトリーの測定を行なった（表2）．その結果，cyt.c_3（D.v.H.），インシュリン，RNase-Aの吸着した電極上ではcyt.c_3（D.v.M）の酸化還元の両波が見られた．特に，cyt.c_3（D.v.H）の介在する場合には，本来のcyt.c_3溶液のサイクリックボルタモグラムと差異は認められなかった．それに対して，リゾチーム，BSAの吸着した電極上では還元波だけしか見られなかった．

表1．ジスルフィド結合を含むタンパク質のサイクリックボルタンメトリーの結果

タンパク質	溶液		吸着種のみ	
	Epc	Epa	Epc	Epa
	mV			
インシュリン	-555	-520 -425	-550	-520
RNase-A	-585	-575	-565	-530
リゾチーム	-570	-545	-520	-510
BSA	-550	-525	-535	-510

表2．種々のタンパク質の吸着した水銀電極上でのcyt.c_3（D.v.M）溶液のサイクリックボルタンメトリーの結果（E=-200～-800 mV）

タンパク質	還元波	酸化波
インシュリン	有	有
RNase-A	有	有
リゾチーム	有	無
BSA	有	無
cyt.c_3（D.v.H）	有	有

M. Furukawa, K. Kobayashi, K. Niki

B107

光合成微生物を用いる電池システム

(東京工業大学資源化学研究所) ○梶原一人, 池本尚人, 松岡英明
軽部征夫, 鈴木周一
(三菱電機(株)中央研究所) 前田満雄

1. 目的 近年バイオマスから効率的にエネルギーを回収する方法の検討が盛んに行なわれている。演者らは固定化微生物を利用した生物化学的エネルギー変換システムに関する一連の研究を行なっている。今回は、有機物を必要としない光エネルギー変換システムとして、らん藻(Anabaena sp. N-7363)に着目し、これを用いて水素を光照射下で連続的に生成させるための諸条件について検討した。さらに得られた水素を燃料電池に移送し、これを電気エネルギーに変換した。

2. 方法 光照射下(6000 lux), 25°Cでらん藻をBG-11培地の改良培地で通気培養し、藻体懸濁液5lを得た。ルーカラギーナンゲル中に藻体を固定化した(13kg)。このゲルと窒素化合物を含まない培地10lをアクリル樹脂製の透明なリアクターに入れ、気相を二酸化炭素と窒素の混合ガスで置換した。40時間の前培養後、気相をアルゴンに置換した(図1)。ここで用いたのは前報と同様なリン酸型燃料電池である。生成した水素はガスクロマトグラフィーを用いて分析した。

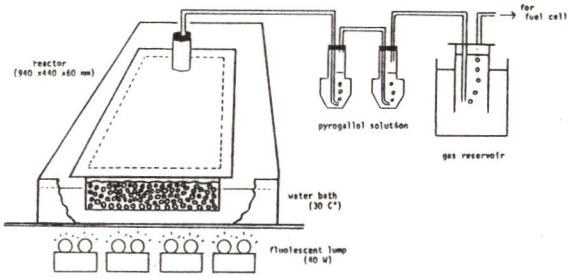


図1. リアクターシステム図

3. 結果 らん藻を含むゲルを入れた3台のリアクターの気相をアルゴンに置換したところ、図2に示すように水素が次々に生成しはじめ、8日間以上水素が連続的に生成した。1分間あたりの水素生成量は0.5-1.1 mlで、水素生成速度は0.034-0.076 μmoles/g.wet gel/時間であった。また、この水素ガスをピロガロールアルカリ性溶液を通した後、リン酸型燃料電池のアノードへ移送したところ図3に示すような電流値および出力値が得られた。すなわち、約3lの水素ガスを3時間にわたって電池に移送したところ、50-190 mAの電流値が得られ、このときの出力は1.5-20 mWであった。

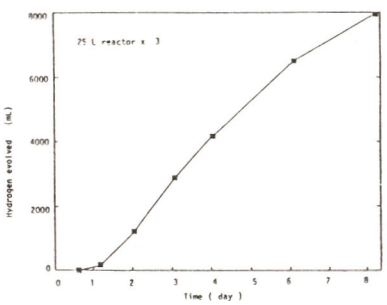


図2. リアクターによる水素生成

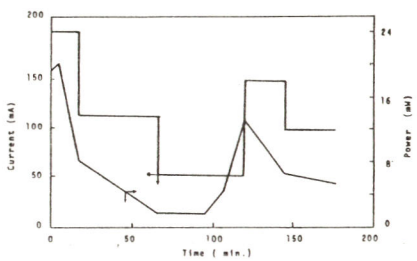


図3. 出力の時間変化

K. Kajiwara, H. Ikemoto, H. Matsuoka, I. Karube, S. Suzuki, M. Maeda

B108

電気パルス刺激を用いる細胞融合法

(東京工業大学資源化学研究所) ○氏谷栄一, 松岡英明, 軽部征夫, 鈴木周一

1. 目的　細胞融合法や形質転換法は、有用生物の育種上きわめて重要な技術の1つとされている。演者らは既に物理的刺激(圧力、電気)を用いて細胞融合を試みている。今回は特に電気パルス刺激に着目して実験を行った。すなわち、誘電分極を利用して細胞同士の凝集を促進させることにより細胞融合の効率化を図ることにした。また高電圧パルスの印加によってDNAの細胞膜透過を誘発し、形質転換を行なわせた。

2. 方法　細胞融合実験には *Saccharomyces cerevisiae* AH22 (a, his, leu P^-) とD13-1A (a, his, trp P^+) を用いた。また形質転換実験には $\gamma_{Rp}7$ をプラスミドDNAとし、その受容菌にはD13-1A株を使用した。両実験とも菌株をYPD培地で培養後、Zymolyase-60000 (酵母細胞壁分解酵素) でプロトプラスト化して用いた。融合実験は、図1に示すキュベット型セルに所定濃度のプロトプラストを加えて混合し、電気パルスを印加した。次にポリエチレングリコール4000 (PEG) を添加し、撹拌しながらパルスを停止した。その後これをアミノ酸を含まない融合用選択培地に重層し、30℃で5～7日間培養後、出現するコロニーを調べた。形質転換実験は、D13-1A株のプロトプラスト懸濁液に γ_{Rp} プラスミドを添加し、電気パルスを印加して行なった。続いてこれをヒスチジンを含む選択培地に重層し、4～5日後に出現するコロニーを調べた。なお、プラスミドの抽出操作や電気泳動による検出方法は常法にしたがった。

3. 結果　まず顕微鏡でパルス印加下の細胞の状態を観察したところ、パルス(強度0.5～1 $KV \cdot cm^{-1}$, 周波数3～10 KHz) の印加条件下で直鎖状に連結する現象がみられた。そこでキュベット型セルにプロトプラスト混合液を入れ、パルス(強度1 $KV \cdot cm^{-1}$, 周波数8 KHz) を印加しながらPEGを添加したところ、凝集率の増大が認められた(図2)。さらにこの懸濁液を融合用培地に重層したところ、PEGのみの時に比べて3～5倍の融合頻度の増加を示した。なお、これらはDNA含量などから両親株の融合体であることが確認された。形質転換実験では高電圧パルス(0～10 $KV \cdot cm^{-1}$) を1回印加した。その結果、10 $KV \cdot cm^{-1}$ で745ケの形質転換体が得られた(図3)。なお、これが $\gamma_{Rp}7$ による形質転換体であることはアガロース電気泳動のプラスミド検出によって確認された。

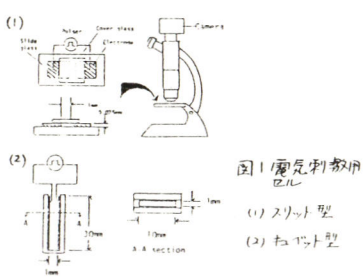


図1 電気刺激用セル
(1) スリット型
(2) キュベット型

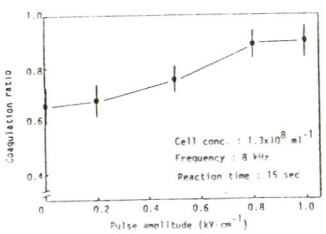


図2. 凝集率とパルス強度との関係

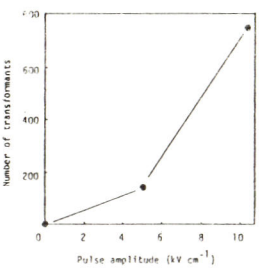


図3. 形質転換体数とパルス強度との関係

E. Tamiya, H. Matsuoka, I. Karube, S. Suzuki

B109

細胞中に存在するCoAの電極反応

東京農工大・工学部　°松永是，南波洋一，中島壽昭

1．細胞内においてCoAは補酵素として数多くの酵素反応に関与している。例えば、呼吸系においてはアセチルCoAとして解糖系からクエン酸回路への導入，脂肪酸合成におけるアシル基転移反応，脂質代謝などに利用される。すでに演者らは、細胞－電極間電子移動反応に関与する電極活物質が細胞内のCoAである事を明らかにした。そこで今回は、この細胞中に存在するCoAの電極反応についてサイクリックボルタメトリーを用いて検討した。

2．4,4'-ビピルジル修飾グラファイト電極はBPG電極を100 mMの4,4'-ビピルジル溶液中に含浸し、吸着固定化する事により調製した。12時間好気的に培養したSaccharomyces cerevisiaeを集菌後、0.1Mリン酸緩衝液(pH7.0)に懸濁し任意の濃度の細胞懸濁液を調製した。この懸濁液を25ml H型セルに入れ、作用電極としてBPG電極、対極には白金線，参照電極には飽和甘コウ電極（SCE）を用い、サイクリックボルタメトリーにより0～1V vs SCEの範囲でi-E曲線を測定した。細胞内CoAの測定はホスホトランスアセチラーゼによる酵素分析法により行った。

3．5 mMのCoA溶液についてサイクリックボルタメトリーを用いてi-E曲線を測定すると、0.65 V vs SCEにピーク電流があらわれた。このCoA溶液についてピーク電位とpHの関係を検討したところ、pH5.5～8.5の間では傾きは60mV/pHとなり、この範囲においてこの電極反応は、2電子反応であることが示された。次に、4,4'-ビピルジル修飾グラファイト電極を用いた場合CoAのピーク電流は通常のBPG電極に比べて約50％増加した。次にSH基を有するアミノ酸であるシステインについて同様に4,4'-ビピルジル修飾グラファイト電極を用いた場合、ピーク電流は約20％増加した．しかし、NADHではピーク電流の増加は見られなかった。これらの事から、4,4'-ビピルジルはSH基の関与する電極反応において電子移動反応の中間体として作用するものと推察される。また、CoAのSH基をアセチルホスフェイトを基質としてホスホトランスアセチラーゼによる反応を行いブロックしてしまうと、ピーク電流はほとんど得られなくなった。このことから、CoAの電極反応はSH基によるものである事が示された。次に、BPG電極及び4,4'-ビピルジル修飾グラファイト電極を用いて、S.cerevisiaeの細胞懸濁液について電位走査を行ったところ、0.74 V vs SCEに特異的な電流のピークが得られた。また、超音波細胞破砕器を用いて細胞の細胞壁を超音波処理した場合、細胞自体のピーク電流は超音波処理した時間に比例して減少し、そのかわり溶液中に細胞壁から溶出した電極活物質のピーク電流値（0.65V vs SCE）は増加した。この電極活物質を含む上清液について、ホスホトランスアセチラーゼによる酵素分析法によりその中のCoA量を測定したところ、ピーク電流から推定されるCoA量とほぼ一致した。細胞壁より溶出したCoAも上記CoA溶液と同じ様に、0.65V vs SCEでピーク電流が得られた。また、4,4'-ビピルジル修飾電極を用いると得られる電流値はBPG電極に比べて約55％増加した。

T.Matsunaga, Y.Namba, T.Nakajima

B110

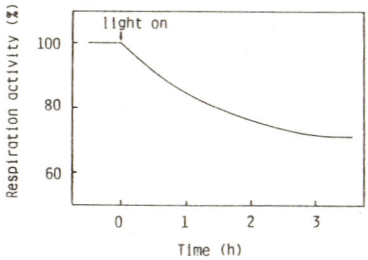
光半導体 微粒子による細胞活性の制御

東京農工大・工学部　°松永是，友田隆造，南波洋一

1. TiO_2など光半導体微粒子を利用した光触媒反応は、水の光分解による水素発生など種々の反応に応用されている。すでに演者らはSaccharomyces cerevisiaeを用い、細胞壁に存在するCoAが細胞－電極間電子移動反応を媒介することを明らかにした。[1,2] さらに、この細胞壁に存在するCoAを電極で反応させることにより、細胞の呼吸活性を制御できる事を明らかにした。そこで、今回はTiO_2半導体微粒子に光を照射する事により、この光触媒反応を利用し、電極を用いずに直接光で細胞の呼吸活性を制御する事を試みた。

2. 光触媒としてはTiO_2粉末（日本アエロジルP_{25}）に白金ブラックを10wt%担持し用いた。12時間好気的に培養したS.cerevisiaeを集菌後、0.1Mリン酸緩衝液（pH7.0）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、この細胞懸濁液にTiO_2/ptを10g·l^{-1}の濃度で加えた。これをメンブランフィルター上に吸着固定化し、酸素電極上に装着した。これをグルコースを含む0.1Mリン酸緩衝液(pH7.0)に挿入し光照射を行った。光照射は500Wのリフレクターランプを用い、細胞の呼吸活性は酸素電極の電流減少値から測定した。

3. S.cerevisiaeについて、細胞中に存在するCoAを電極反応させる事により細胞の活性が制御される事が示された。そこでまず、CoA溶液にTiO_2/pt微粒子を懸濁させ、3時間光照射した後CoA量を測定したところ光を当てないものに比べて約20%減少していた。この事から、TiO_2/pt微粒子に光を照射することによりCoAが反応することが示された。酸素電極上にTiO_2/pt微粒子とS.cerevisiae菌体を装着し、菌体の呼吸活性を測定した時、その活性は菌体のみの場合とほとんどかわらなかった。次に光照射を行うと呼吸活性が約30%減少した。光照射を中止すると、呼吸活性は再び増加し初期活性に戻った。次に、菌体のみを電極上に装着し同様に光を照射したところ、呼吸活性の増減は全く見られなかった。そこで、この酸素電極の電流応答について次の様な検討を行った。TiO_2/pt微粒子のみ酸素電極上に装着し光を照射したところ、わずかに電流の減少が見られた。これは溶液中に酸素が存在する場合、水分解の逆反応が起こりTiO_2上で酸素が還元され消費された為と思われる。またTiO_2/pt微粒子光触媒反応によるグルコースの消費は認められなかったので、グルコース濃度の減少に伴う菌体の呼吸速度の減少は起こっていないと考えられる。以上の事から、TiO_2/pt微粒子の光触媒反応により細胞内のCoAが酸化され、細胞の呼吸活性が減少した為であると結論できた。



Regulation of respiration activity.

1) T.Matsunaga and Y.Namba, Anal, Chem. (in press).
2) T.Matsunaga and Y.Namba, Anal, Chem. Acta (in press).
3) 南波，松永，電気化学協会 秋季大会要旨集，p171 (1983).

T.Matsunaga, R.Tomoda, Y.Namba

B111

シナプス前膜モデルによるケミカルコミュニケーション

筑波大学物質工学系 相澤益男, °篠原寛明, 白川英樹

1. 神経伝達など生体内情報伝達の特徴であるケミカルコミュニケーションを人工系で実現することは、バイオエレクトロニクスの重要な課題である。演者らは共役系高分子膜がカチオン性あるいはアニオン性神経トランスミッターを電気化学的に貯留し、また放出することができ、神経シナプス前膜モデルとなり得ることを報告した。本報ではポリピロール膜を用いたシナプス前膜モデルの特性を明らかにし、シナプス前膜モデルによるケミカルコミュニケーションの可能性を検討した。

2. Pt板あるいはPt蒸着ガラス基板上にポリピロール薄膜を形成してシナプス前膜モデルとした。薄膜はピロール, Bu_4NClO_4 を含む CH_3CN 溶液中で 1.0V vs. Ag/AgCl 定電位電解酸化を行って合成した。膜厚は500分子層程度に制御した。ホウ酸緩衝液(pH 9.0)中、ポリピロール膜の電位をポテンシオスタットで制御し、神経トランスミッターの取り込み、放出を検討した。本報ではアニオン性神経トランスミッターであるグルタミン酸, アスパラギン酸, α-アミノ酪酸, グリシンなどのアミノ酸(pI<9)を用いた。電圧パルスの印加に伴なう放出電流はシグナルレコーダーを用いて記録し、放出されたアミノ酸はフルオレサミンけい光法を用いて定量した。

3. 10mMグルタミン酸を含む0.2Mホウ酸緩衝液(pH9.0)中で−0.4～0.6V vs. Ag/AgClでポリピロール薄膜のサイクリックボルタンメトリーを行うと、−0.2V付近より正でグルタミン酸の取り込みを示す酸化電流が、一方負方向への走査時には放出を示す還元電流が観測された。図1はポリピロール膜を−0.4Vから0.3Vへ設定した際のグルタミン酸の取り込み電流を示す。このグルタミン酸を取り込んだポリピロール膜をグルタミン酸を含まない緩衝液中へ移し、自然電位から−0.4Vへ電位設定し放置した後、液中のグルタミン酸を定量して電気放出を確認した。またグルタミン酸を含む緩衝液中で0.15Vでグルタミン酸を取り込んだポリピロール膜を1ms間0.1Vへ電位ステップさせた。図2にこの負電圧パルスの印加に伴なうグルタミン酸の放出電流を示す。神経での活動電位に相当する電気パルスの刺激によりポリピロール膜から貯留されていた神経トランスミッターが放出されることが示された。ポリピロール膜はグルタミン酸以外にも上記アニオン性神経トランスミッターを電気化学的に貯留し、パルス放出できることが示された。これらシナプス前膜モデルの特性からケミカルコミュニケーションの可能性を示す。

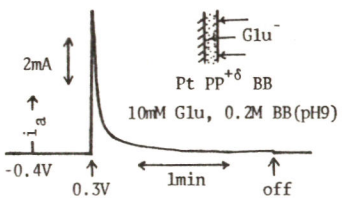


Fig.1 Electrochemical incorporation of glutamic acid.

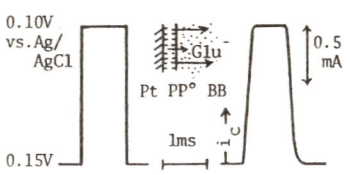


Fig.2 Electric stimulated release of glutamic acid.

M.Aizawa, H.Shinohara, H.Shirakawa

B112

酵素反応における活性種の生成とその電気化学的検出

筑波大学 物質工学系 °碇山義人，相澤益男

1、酸素の還元過程で生成する非常に反応性の高い還元分子種（スーパーオキシドラジカル，過酸化水素，ヒドロキシルラジカル）は生体成分の非特異的酸化を伴ない，いわゆる酸素毒性の原因ともなっている。一方，生体はこれらの活性種を防御反応に利用（食細胞など）したり，あるいは逆に酵素的に解毒している。解毒に際してはカタラーゼやスーパーオキシドディスムターゼ（SOD）等が主たる役割を担っている。

演者らは，酵素反応に伴なって生成される活性分子種の動態を種々の方法で検討してきている*。前報**では，活性分子種の検出法として回転電極が有効であることを示した。本報ではキサンチンオキシダーゼ（XOD）やペルオキシダーゼ（POD）等を近傍に局在させた回転電極により，活性分子種の検出が可能となることを示す。

2、活性分子種を生成する酵素としてグルコース酸化酵素，XOD，PODに着目した。これらの酵素は，それぞれ過酸化水素，スーパーオキシドラジカル，有機ラジカルを生成することが知られている。これらの酵素をセルロースアセテート膜を用いて回転電極（北斗電工製）近傍に局在化した（Fig. 1）。なお活性種の同定には酵素（カタラーゼあるいはSOD）を用いた。対極として白金板（1×2 cm^2），参照電極として銀・塩化銀電極を用いた。

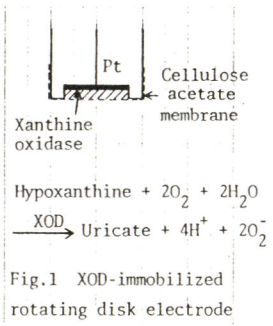


Fig.1 XOD-immobilized rotating disk electrode

3、キサンチン酸化酵素（XOD）をディスク電極近傍に保持させた回転白金電極では，ヒポキサンチン添加に伴なってFig. 2に示すボルタムグラムが得られた。すなわち，0.6 V（vs. Ag/AgCl）近辺に酸化波が認められた。この酸化波はSODをXOD中に共存させると消失した。この結果は，XODの酵素作用によって生成されたスーパーオキシドラジカルが有機ラジカル分子種を非酵素的に生成したことを示唆している。本報では有機ラジカル分子種を生成することが知られているペルオキシダーゼ反応で得られた結果を含めて，活性分子種の挙動について検討を加える。

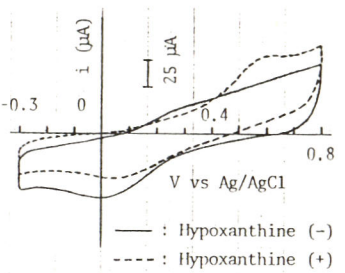


Fig.2 Cyclic voltammogram of XOD-immobilized RDE before and after substrate addition.

* Y.Ikariyama, S.Suzuki and M.Aizawa, Appl.Biochem.Biotech., 6, 223-235 (1981).

** 碇山義人，相澤益男，電気化学会関東支部講演要旨集，P147 (1983).

Y.Ikariyama, M.Aizawa

S 4—1

化学修飾電極を用いた有機電極反応

東京工業大学・工学部　藤平正道

1975年Millerら[1]とMurrayら[2]により化学修飾電極の最初の報告がなされて以来、約10年が経過した。その間、電極表面に強吸着ないしは共有結合によってある種の機能性化合物を固定して下地電極にはない新機能を付与したいわゆる化学修飾電極から、さらには機能性高分子でその表面を被覆した高分子機能性電極にそるまで、修飾電極の研究は目覚しい発展を続けている。[3,4] 機能別では、電極触媒、電極の防食、センサー、電解発色および電解発光などの表示素子、選択的電解合成など、多方面で成果があがっている。[5-8] ここでは修飾電極を用いた有機電極反応のうち、主として選択的電解合成と電極表面に固定された有機化合物の電極反応速度について、他の研究者の成果も含め最近の研究を紹介する。

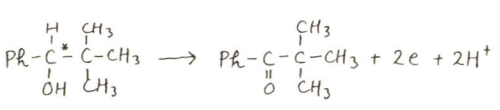
1. 選択的有機電解合成

1.1 不斉電解合成

冒頭のMillerらの報告[1]以来、修飾電極による不斉電解合成は多くの研究者の関心を集めてきたが、ごく最近になって飛躍的な進展がみられた。まず第一は下地電極材料の検討である。従来、不斉還元用電極としては炭素修飾電極が用いられていたが、この電極上での水素化の電極反応機構はECEC機構と考えられ、したがって不斉誘導をもたらすプロトン化反応は必ずしも電極表面のみではなく、電極表面に施された不斉反応場の影響のない反応層内でも進行してしまう。単分子層的な修飾電極でこの問題を解決するためには、水素化が電極表面のみで進行するいわゆる水素活性な電極材料を用いればよいことになる。すなわち水素活性な電極表面に還元吸着した活性な水素原子が基質を攻撃するため[9]、この種の電極では表面の不斉反応場の影響を強く受け高い光学収率(OY)が期待される。演者らはこうした予想のもとに、すでに接触水素還元で高いOYが報告されている[10]光学活性酒石酸で修飾したラネーニッケル(RNi)粉末を電極として、OYは最高で9%とそれほど高くはないが2-アルカノンを還元して対応するアルコールを約70%の電流効率(CE)で得た[11]。ただし接触還元では約30%のOYが得られている。長らは更に上記の低いOYの原因を探るために、接触還元で62%のOYが報告されているアセト酢酸メチルを基質として、同じ酒石酸修飾RNi粉末電極による不斉電解還元を詳細に検討した[12]。OYに影響を及ぼす因子として、i)修飾法、ii)プロトン源、iii)電解時間、iv)電解電流、v)温度、vi)電解質、vii)RNi粉末量と粉末との電気的接触に用いたニッケル平板電極の面積の以上7項目の最適条件を求め、最終的に約30%のOYで、しかもCE70~75%、化学変換は副生成物のない100%という高い効率で、対応する3-ヒドロキシ酪酸メチルを得ている。第二の注目すべき改良としては野中らによる高分子被覆電極の不斉電解合成への応用がある。上述したように水素不活性な電極を用いた場合には、プロトン付加反応は電極表面外の反応層でも起こるので、不斉の場はある程度の厚みを持つことが必要となる。このような厚みの効果も手伝ってか、彼らは、下地電極として水素活性な白金以外に、グラファイトや鉛などの水素不活性な電極を用いた場合にも、それらの表面をポリアミノ酸で

M. Fujihira

被覆することにより、最高40%以上のOYで不斉還元[13]が、また最高93%のOYで不斉酸化[14,13]が可能なことを示した。この時、膜の溶出や剥離がOYの低収率の原因となりうるので、密着性を向上させるために、金属素地面をまず密着性の良いポリピロール[14,13]で被覆し、その上に不斉誘導機能を有するポリ-L-バリンで被覆したり、ポリアクリロイル-L-バリンメチルエステルを共有結合でグラファイト表面に共有結合させることも試みている[16]。彼らは更に、上記2重構造を有するポリ-L-バリン被覆電極を用いてエナンチオマー区別電解酸化にも成功している[17]。すなわち2,2-ジメチル-1-フェニル-1-プロパノール(1)ラセミ体を対応するケトン誘導体(2)に酸化する際、1の光学異性体の酸化速度に差が生じ、R-(+)-1が優先的に酸化され、S-(-)-1が43%のOYで未反応物として回収された。



1.2 その他の選択的電解合成　上記のi)立体選択性の他に、修飾電極に期待される選択性としては、ii)基質選択性、iii)部位選択性、iv)反応選択性などが挙げられる[8]。このうち基質選択性に関しては、2種以上の基質を含む溶液中の1つの基質のみを選択的に電解する必要があり、その方式としては、被覆膜などの選択的透過性を利用する、活性化過電圧に差をつけて定電位電解する、という2つが考えられる。選択透過性は例えば、a)イオン交換膜では基質の電荷、b)疎水性液体膜では親水性・疎水性の差、c)分子ふるいでは分子の大きさや形の差、などにより達成される。特に有機化合物の基質に対しては、b)、c)の方法が有効である[18-21]。部位選択性反応としては、シクロデキストリン(CD)存在下、アニソールの次亜塩素酸による塩素化がパラ位に選択的に起こることが知られていたが[22]、CD修飾電極あるいは電解液にCDを添加することにより、電気化学的にもパラ位に選択的に塩素化反応が進行することが明らかとなった[23-25]。反応選択性に関しては、ごく最近の長らによる共役不飽和カルボニル化合物の電解還元における炭素-炭素二重結合の選択的電解水素化の例が挙げられる。彼らは陰極としてPd-C、Pt-C、あるいはRNiを、プロトン源としてカルボン酸やフェノールを用い、電極材料や電解液の液性と2-シクロヘキセン-1-オンの還元選択性との関係を検討し、RNi-フェノール系、Pd-C-フェノールあるいは一水系で100%の選択率でシクロヘキサノンを得ている[26]。

2. 電極表面に固定された有機化合物の電極反応速度

電極表面にある種のレドックス中心を固定して、これらを介して溶液内の基質を修飾がない場合よりも容易に酸化ないしは還元する、いわゆる電子移動触媒反応は、有機電解合成において活性化過電圧を低下させる必要がある場合に極めて有効である。ここでは表面のレドックス中心の触媒活性とそれ自身の電極反応性が重要な因子となるが、特に電極反応性について二三の例を紹介する。

文献. 1) JACS, 97(1975)3549. 2) Anal Chem., 47(1975)1882. 3)「高分子機能電極」学会出版センター(1983). 4) Murray, "Electroanalytical Chemistry" ed. Bard, Marcel Dekker, Vol13(1984). 5)化学増刊86, 化学同人(1980). 6)長, 電化, 49(1981)380. 7)野中, 膜, 8(1983)278. 8)化学工業, 32(1981)186. 9)Chiba et al. Bull Chem. Soc. Jpn., 56(1983)716. 10)Fujihira, Yokozawa, Kinoshita, Osa, Chem. Lett., 1982, 1089. 10)Izumi, Angew. Chem. internat. Ed., 10(1971)871. 12) Yokozawa, 修士論文, 東北大学(1984). 13)Nonaka et al., JACS, 105(1983)3630. 14) Komori, Nonaka, JACS, 105(1983)5690. 15) ibid., in press. 16)野中ら 電化82秋要旨, p165(1982). 17)Komori, Nonaka, Chem. Lett., in press. 18)藤平ら, 日本化学会秋要旨(1982)III 19) 電化83秋要旨(1983)3.20) Anal. Chem., 53(1981)722. 21) J. Electrochem. Soc., 129(1982)1681. 22)Breslow et al. JACS, 91(1969)3085. 23)Matsue, Fujihira, Osa, J. Electrochem. Soc., 126(1979)500. 24) Bull. Chem. Soc. Jpn., 52(1979)3692. 25) J. Electrochem. Soc., 128(1981)1473. 26)第5回エレクトロオーガニックケミストリー討論会, 長・福沢・山田(1984)

S 4—2

半導体電極上での有機電極反応

（熊本大 工）　谷口 功

1. はじめに

太陽エネルギーの有効利用の観点から半導体光電極反応の研究が活発に行われてきた。近年この半導体光電極反応を利用した新しい可能性の1つとして有機合成化学的応用が期待されている。すなわち、太陽エネルギーの化学エネルギーへの変換に当り、従来の研究の大半は水の分解、水素発生を中心に考えられてきたが、半導体電極反応をさらに積極的にOrganic chemicalsの合成に利用しようというものである。現在のところ、有機電解合成の立場から注目される反応は未だ極めて少いが、今後の研究が期待される領域である。そこで本講演では、半導体電極を1つの"機能性電極"と考え、有機電極反応、特に合成化学的応用について、演者らの研究を含めてこれまでの研究の概要と今後の可能性についての私見を述べたい。

2. 半導体電極系を用いた有機電極反応 —— 半導体電極の機能性とその利用 ——

半導体電極を1つの機能性電極と考え、通常の金属電極上での反応との相違を期待する場合、光励起下の半導体上で生じる反応としての特徴や半導体自体の電極材料としての特徴などを考える必要がある。Morrisonは[1]、光励起下での半導体上での反応が特異性を有する根拠として(i)半導体のバンド構造による反応特異性、(ii)Current doubling, hole injection等による多電子反応の可能性、(iii) Hot electron, hot holeによる高い反応性などを考えている。現状では、これらの特徴が充分生かされた有機電解合成反応系が見出されているとは言い難いが、一般にn-型半導体の強い酸化力、p-型半導体の強い還元力（Valence band, Conduction band 位置のため）を利用した反応が報告されている。この場合、反応に特異性がない場合でも、バイアス下での光電極反応を用いて目的反応が生ずる電位がEnergy savingの方向にシフトする。Bardらは[2]、水溶液中での酢酸の酸化反応（photo-Kolbe反応）がn-TiO_2電極を用いて、Pt電極の場合に比べて2V以上の電位シフトのあることを示した。陰極反応ではCO_2の還元が代表的である。Halmann[3], Inoueら[4]はp-GaP電極等を用いてHCHO, MeOHを得た。一方、演者ら[5]は非水溶媒中、p-CaTe電極を用いて、Energy saving的にCOが効率よく得られることを報告した。Bradleyら[6]もNi錯体を触媒としてp-Si上でMeCN-H_2O系混合溶媒からCOの生成を報告している。

一方、反応自身の特異性という観点からは、半導体粉末懸濁系での光電気化学的触媒反応の研究が優勢である。この場合、光エネルギーのみを使用した簡単な電解系で、反応場（電極面積）の飛躍的増大が可能で、しかも酸化反応と還元反応の両者が1つの半導体粉末粒子上で生ずることを利用した特異性（逆反応が起これば欠点にもなる）が期待できる。Bardら[7]は、n-TiO_2粉末系を用いてアンモニアおよびCO_2からアミノ酸を合成した。さらにn-TiO_2の強い酸化力を利用してカルボン酸のphoto-Kolbe反応（この場合CH_4生成）[8]芳香族難酸化性物の酸化分解およびフェノール類の合成[9]を報告している。Schwarzelら[10]

もbiomass起源のカルボン酸のphoto-Kolbe反応を検討している。Tokumaruら[11]はオレフィンからカルボニル化合物、エポキシドの生成を示した。Fujihiraら[12]は、半導体粉末上で酸化および還元反応が同一粒子上で生じることを巧みに利用してベンゼン・トルエンのヒドロキシル化が高い光量子収率で生じることを示した。演者ら[13]は半導体粉末存在下でのアニソール・キシレン等のヒドロキシル化をγ線照射下での反応と比較検討した。Foxら[14]も最近オレフィンやアミンの酸化，1,2-ジカルボン酸の脱カルボキシル化を検討している。

これまでに述べた研究は光励起下での半導体の特徴を利用するものであるが、金属電極との反応性の相違は、半導体を用いた暗時の電解反応（例えばn型半導体を用いた還元反応）においても検討する必要があろう。CO_2の還元反応に対するn-TiO_2の有効性が論争されており[15,16]，Freseら[17]によってn-GaAs上での反応も検討されている。しかしこの種の研究は未だ極めて少く、またこの場合、光電極反応に比べて大きな電流値も得られることを考えれば、CO_2の還元に限らずn型半導体を用いた有機化合物の還元反応が今後もっと検討されてよい。半導体の固定されたエネルギーレベルや反応物の吸着挙動の相違などが半導体を用いた電極反応の特異性を期待させる。半導体のバンド位置の重要性は、目的反応の選択性に影響する。演者らはメタノール中でのアニソールの臭素化においてn-TiO_2を用いた場合に生じる溶媒の酸化をα-Fe_2O_3を用いて抑制し、効率よくアニソールを臭素化した。[18]

半導体光電極反応の特徴を生かした有機合成反応を検討する一環として、演者らは光照射下での反応であることに注目し、光化学的反応の特異性を加味することを考えた。この場合、半導体光電極反応を用いて電位的なsavingを得るとともに半導体に吸収されなかった光を有効に利用することができる。この考えの下に、MeCN中でアニソールの臭素化をn-TiO_2電極とPt電極を用いた場合を比較検討し、生成物のp-/o-比が両電極の間で異ることを示した。[19] さらに最近、光照射下でのBr_2から$Br\cdot$の生成を利用してO_2存在下でキシレン・トルエンからアルデヒド類が生成することを示した。[20] この場合、n-TiO_2電極を用いればPt電極では得られないフタルアルデヒドの生成も認められた。

3．まとめ

以上、演者の経験に基づいて、半導体電極の有機電極反応への利用について断片的に述べたが、今後半導体上での新しい電極反応系が見出されるために必要と考えていることをまとめると、(i)半導体の特徴（光励起下での反応の特徴および材料的特徴）を生かした反応の検索、(ii)半導体を用いた暗電極反応の検討、(iii)光化学反応の特徴を組み合せた反応の特異性の利用、(iv)電極表面への触媒の付与などによる高次機能化、などである。

References: 1) Electrochemistry at Semiconductor & Oxidized Metal Electrodes, Plenum, (1980). 2) J.A.C.S., 99 (1977) 7729 3) Nature, 275 (1978) 115. 4) Nature, 277 (1979) 637. 5) J. Electroanal. Chem., 157 (1983) 179; ibid., 157 (1983) 399; Electrochim. Acta, (1984) in press. 6) J.C.S. Chem. Commun., (1983) 349. 7) J.A.C.S., 101 (1979) 3127. 8) J.A.C.S., 100 (1978) 2239, 5985. 9) J.P.C., 84 (1980) 3207; ibid., 85 (1981) 218. 10) Extended Abstracts for Electrochemical Soc. Meeting, San Francisco (1983) No 513. 11) tetrahedron lett., 21 (1980) 467. 12) Chem. Lett., (1981) 1053; J. Electroanal. Chem., 126 (1981) 277; Nature, 293 (1981) 206; Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 (1982) 666. 13) Submitted. 14) Ref. 10, No 509. 15) J. Electroanal. Chem., 145 (1983) 449. 16) J. Electroanal. Chem., 145 (1983) 457. 17) Private Commun., see also Ref. 10, No 517. 18) Manuscript in preparation. 19) J. Electroanal. Chem., 134 (1982) 191. 20) Manuscript in preparation see also abstracts of this meeting No B-205 and of 5th Electroorganic Chemistry Meeting, No 9.

I. Taniguchi

S 4−3

有機電極反応を利用した機能性電極の作製

広島大学　工学部　　佐々木　和夫

迂闊にお引き承けしたものの、標記演題にこだわっていては責めを果しかねるので、標題の前半は無視し、後半はポリマー被覆電極の意と勝手に解釈して話を進める。

ポリマー被覆電極についてまとめると、つぎのような採り上げ方となるだろうか。

1．何故ポリマー極に興味をもつのか（動機，目的）

2．どんなものがあるのか（種類）　　3．どんな性質があるのか（用途，物性）

4．なにが起きているのか（電導機構）　　5．どうして作るのか（原料，製法）

以下この順に概説する。

1．必ずしも成功した例が多いとは言えないのにPolymer coated ElectrodesとかRedox polymer electrodesとかに関する報文が急増している。その理由を一言で言えば、なにか新らしいものはないかと言うヤミクモな欲望にあるのではないか。色々とヤミクモにやっているうちに、少しづつ判って来て、それなりに方向性（可能性）が少しづつ形を整えて来つつあるのが現状だろう。

可能性：応用面に限れば、二次電池，標示素子，各種センサー，防蝕（特に光半導体），電極触媒。おそらく、ヤミクモであった頃のネライは最後にあげた電極触媒として可能性追求にあったと思うが、この可能性に対する回答が一番おくれている。永遠の可能性かもしれない。

2．i) ポリアセチレン，ポリピロール（チオフェン，フラン，インドールetc異節5員環），ポリアニリン（フェノール，チオール）。これらはいずれもポリマー自体が電気伝導性をもつ。だから、或る条件では基板金属の援けがなくても電解反応の電極として機能し得る。

ii) 各種の合成高分子の膜内に何らかの方法で、電荷移動のための活性中心をとりこむ。例えば、ポリビニルピリジン膜へ、物理的化学的に各種の金属錯イオンを固定し、これをredox sitesに使う（小山氏他）。この方法は、本質的に基板金属を要する。

iii) i)とii)にまたがるものもある。例えばポリフェニレンはそれ自身半導性だが、carbonを混入して電導度を高めたポリマー粉末を加圧成形したペレットをそのまま電極に使用する。ポリアニリン（より正確にはグラファイト）と同様に、各種の陰イオンの挿入・脱離が電気化学的に可逆的に行なわれる。

3．ポリピロールを例にとろう。このものは酸化状態で黒，還元状態で黄の色変を示すから標示素子としての可能性がある。又、酸化状態で電導性，還元状態で絶縁性になるから整流作用がある。酸化反応により膜内にアニオンをとりこみ、還元により放出するから、二次電池の陽極として使える。若干性質に相違はあっても、ポリアニリン，ポリフェニレンなども同じような性質をもつ。アニオンのとりこみは酸塩基反応による部分もある。

4．ここで採りあげるようなポリマー電極は、いずれも溶液中のredox coupleの反応に忠実なi-E応答を示す。膜内にredox系を固定した膜では、そのredox系のi-E応答を示す。

膜をつけた場合、電荷のやりとりはどこで、どんな経路で行なわれるのだろうか。基本的なプロセスは、以下の三つで、そのいずれも実在すると思われている。

i) 膜内又は膜内細孔を溶質が拡散透過して、極膜界面に至り電子移動する。

ii) 膜内の活性点を電子がhopping電導し、膜/液界面で電子移動する。

iii) 両方の効果が現われ、膜の内部で電子移動反応が行なわれる。

例外が出る可能性は勿論あるが、今までのところポリマー内の電子輸送は隣接するredox sites間の電子self exchangeと考えられている(hopping mecha)。Redox sitesは固定された錯体のような明白なredox coupleであったり、ピロールやアニリンではN原子の酸化還元反応である。この機構のkineticな特徴は、電子輸送が見かけ上Fickの拡散則に従うことである。酸化還元は対イオンの拡散と連動するからであろう。もう一つはsitesは酸化(還元)されるから、膜内への対イオン,共イオンの取りこみや排除があることである。電子拡散の拡散係数は測定された殆んどの例で$D_E \fallingdotseq 10^{-10}$ cm·s^{-1}。これに対し、膜内での基質のD値は、ポリマーの性質や基質分子の大小で大幅に変動する。

5. なにからどうして作るのか。これが本来の安河内教授からのご命令と思うので最後に触れておく。

予め合成したポリマーが、溶媒可溶であればポリマー溶液を電極面にスプレーして溶媒を乾燥除去すれば簡単に被覆極が得られる。手軽な上に多様なポリマー材料が使えるので広く使われる方法である。ポリマーとして代表的なのは4-ビニルピリジンポリマー(Anson)ポリスチレン類(大概、TTFや、ビオローゲンなどを置換したり共重合させて使われる)。

電極基材を、プラズマ重合の反応系に入れ基材の表面にポリマーを沈着させる方法もある(Murrayなどのポリビニルフェロセン極)。

電解法で直接電極をポリマー被覆することは、実は特殊な反応でも何でもない。電極被覆は有機電解にはむしろ付きものであって、厄介者扱いである。THFやアセトニトリルのようなものまでが数十測の厚みに成長する。

ポリアニリンに関する研究の歴史は永い。アニリンを酸化重合してアニリン黒を作ることから始まっている。Buvet(1968)は過硫酸酸化で作ったポリマーをペレットにして、これで電池を製っている。陰イオンの挿入脱離はすでに知られていた。電解重合を本格的に行なったのはDuboisで、アセトニトリル溶液から析出する膜は$5\times10^{-13}\ \Omega^{-1}$cm^{-1}の絶縁体と報じている。73年にはBreitenbachが、ポリアニリン被覆電極上にAg^+のメッキをするなど電気化学挙動の検討が始まったが、この物の高い電導性を強調したのはDiaz('80)が初めてであろう。アニリンの酸水溶液を定電酸化すればアノードが被覆されるが、同時に溶液内に多量に沈殿する。アノード電位を或る電位幅で繰り返し走査すれば膜だけが成長する。

ピロールの電解重合に関する前史は不明だがIBMのグループが80年代初頭から多くの報告を出している。一般にPt上に電析されるが、Au, SnO_2, In_2O_3, graphiteでもよい。電析した膜内には必ず陰イオンの挿入があり3~4個のモノマー単位に1個のX^-が入る例が多い。ポリインドールでは$(M)_2^+X^-$だとされている。膜のredox状態によってもこの比は変る。2,5位に側鎖をもつピロールは重合しない。構造ははっきりしていないが2,5位でつながった線状ポリマーとされている。N-置換基をもつものは重合するが電導性は低い。

B113

チトクロムcの酸化還元波測定用修飾電極

（熊本大工）°井関正博，谷口功，山口博子，安河内一夫

1 生体内電子伝達体である チトクロムc（cyt. c）は，元来生体内においては可逆な電子授受を行なう電子伝達酵素であるが，従来電気化学的には不活性で，通常の固体電極では電気化学的応答は得られなかった。しかし最近，それ自身は電極反応不活性である電子移動促進剤（promoter）を用いることによって，固体電極上での速い電子授受反応が可能になってきた。本研究では，cyt. cの電極との電子伝達の促進は，promoterとcyt. cのどのような相互作用によるものかを分子レベルで解明することを目的とし，promoter修飾電極の特性について検討した。

2 promoterの電極への吸着状態は，SERS（Surface Enhanced Raman Scattering）法によって検討した。SERS測定用金電極は，ガラス板に金を真空蒸着し，その上に塩化金水溶液から金を電着して作製した。cyt. cは，カラムクロマトにより精製した。cyt. cの電気化学的挙動は，主にCyclic Voltammetry（CV）を用いて調べた。

3 promoterとして現在知られているものに，4,4'-Bipyridine（Bipy）[1]やBis(4-pyridyl) disulfide（PySSPy）[2]などのPyridine系化合物がある。これらのpromoterの電極への吸着状態を知るためSERスペクトルを測定した（Fig. 1）。この粉末のRamanスペクトルおよびSERスペクトルの比較から，BipyはピリジンNの環のN原子で，またPySSPyはS原子で金電極に吸着していると考えられる。さらにcyt. c測定用promoterとしてPyridine系化合物の他にPurine，Adenine，6-Mercaptopurine（6-SH-Pu）などのPurine系化合物を有効であることが明らかになった。特に6-SH-Puは，PySSPyの場合同様，修飾電極の作製が可能である。Fig. 2に6-SH-Pu修飾電極を用いて得られたcyt. cのCV波を示した。さらにSERS法によって，これらのpromoterとcyt. cの相互作用についても検討している。

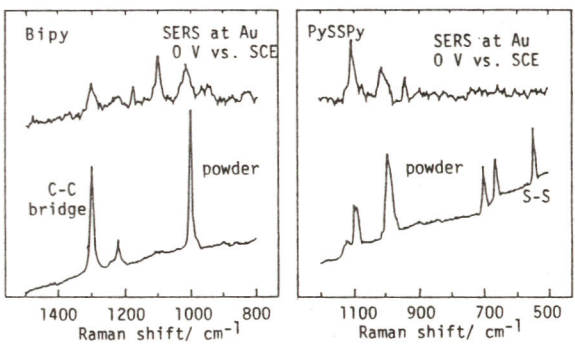


Fig. 1. Raman and SERS spectra of Bipy and PySSPy

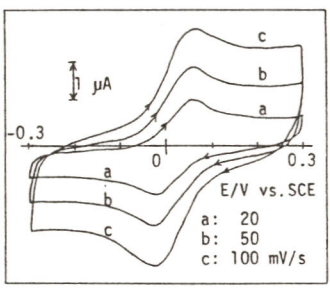


Fig. 2. Cyclic voltmmograms of 0.38 mM Cyt c at 6-mercaptpurine modified gold electrode

References

1) H.A.O. Hill et al., J. C. S. Chem. Commun., 1977, 771; J. Am. Chem. Soc., 101, 4461 (1979): I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 131, 397 (1982).

2) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 140, 182 (1982); J. C. S. Chem. Commun., 1982, 1032.

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

B114

アニリン誘導体の電解酸化により作製した修飾電極の電気化学的挙動

広島大学　工学部　　木谷　晧、°矢野　潤、佐々木和夫

アニリンを電解酸化することによって得られるポリアニリンは、電気伝導性ポリマーで酸化還元され、それに伴い色変化を呈することが知られている。[1] 演者らは、先にいくつかのアニリン誘導体の電解を試み、ポリアニリンと類似の性質を有するポリマーフィルムが得られないかどうか調べた。得られた生成物は、(1)レドックス反応を呈するフィルム　(2)レドックス反応を呈さない電気伝導性フィルム　(3)絶縁性フィルム　(4)可溶性生成物　に分類できた。[2] 今回演者らは、(1)にポリアニリン、(2)にポリ(N,N-ジメチルアニリン)、(3)にポリ(o-クロロアニリン)を代表として用いて、いくつかの溶存レドックス種についてのリスポンスを調べたので報告する。

それぞれのフィルムを修飾した電極は、先に述べた方法[2]で調製した。ボルタモグラムなどの測定は、参照電極にSCEまたは硫酸第一水銀電極を用い、白金線(S= ca. 0.3 cm²)を、対極とそれにフィルムを修飾したものを動作極として行った。

まず、カテコールの酸化還元反応においては、ポリ(o-クロロアニリン)については、酸化還元波がみられなかったが、Fig. 1 に示すように、ポリアニリン、ポリ(N,N-ジメチルアニリン)については、それぞれカテコールのレドックスが観測された。ポリ(N,N-ジメチルアニリン)は、白金電極を用いたときより可逆性が悪くなったが、ポリアニリンでは可逆性が向上するとともに、ピーク電流の増大が認められた。

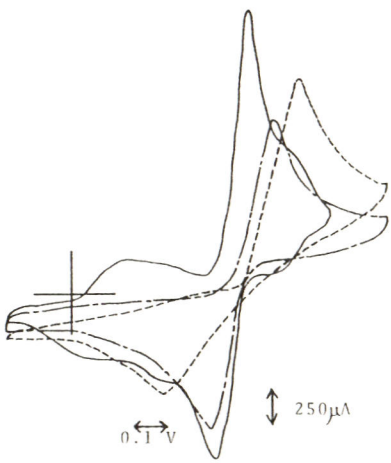


Fig.1　Cyclic voltammogram of 10mM catechol in 0.1M sulfuric acid solution:
(——·——):bare Pt
(————):polyaniline
(--------):poly(N,N-dimethyl aniline)

つぎに、それぞれの修飾電極について、Cu^{2+}/Cu 系、Ag^{+}/Ag 系でのレドックスを調べた。Cu^{2+}/Cu 系では修飾電極の使用可能な電位領域で、リスポンスはみられなかったが、−0.2 V (vs SCE) に保持すると銅を付着させることができた。Ag^{+}/Ag 系ではいずれの電極においても、銀の析出・溶出がみられた。

その他、いくつかの溶存レドックス系についても電気化学的挙動を調べた。なお、ポリ(N,N-ジメチルアニリン)については、アニオン種のとり込みに関しても検討した。

1) A.F. Diaz and J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111, 111 (1980)
2) A. Kitani, J. Yano and K. Sasaki, *Rev. of Polarog.*, 29, 59 (1983)
A. Kitani, J. Yano, K. Sasaki

B 115

ELECTRODE REACTIONS OF SOLUBLE REDOX SPECIES AT AN ELECTROACTIVE SURFACE-MODIFIED GLASSY CARBON

°Rafael E. VASQUEZ, Akira KITANI and Kazuo SASAKI

(Faculty of Engineering, Hiroshima University)

Electrocatalytic reactions are an important designed application of surface-modified electrodes. Coating of electrode surfaces with electroactive polymers has been used to increase the rate of certain reactions. The present work reports on attempts to use electrodeposited films on glassy carbon for the electrocatalysis of ascorbic acid (AA).

A Tokai glassy carbon (GC-20) of geometric area 0.073 cm^2 was employed in $HClO_4$, H_2SO_4 or Britton & Robinson buffers. Hydrazobenzene, aniline and a number of aniline derivatives were used as starting materials of films which were electrodeposited on glassy carbon by continuosly cycling the electrode potential between anodic and cathodic limits which comprised all the electrochemical reactions initiated by the oxidation and/or reduction of the respective depolarizers. The electrochemical response of the surface-modified electrodes varied with the amount of electrodeposited substance. The films exhibited cyclic voltammograms characterized by a single and highly symmetrical redox couple. The surface standard potential of this couple, E°', decreased by 57 mV/pH unit over a pH range from 0.75 to 9.00. These films were susceptible of further transformation since, after numerous scans in a medium free of depolarizer broadening of the peaks and formation of new signals were observed in their cyclic voltammograms. The electrocatalysis of ascorbic acid was influenced by the thickness as well as the chemical state of the electroactive films. The overvoltage for the oxidation of AA was reduced some 100-200 mV with the catalytic efficiency ranging from 40 to 60 %. The practical use of these films is limited by their relatively fast desorption. Experiments are under way to increase the life time as well as the number of immobilized catalytic centers.

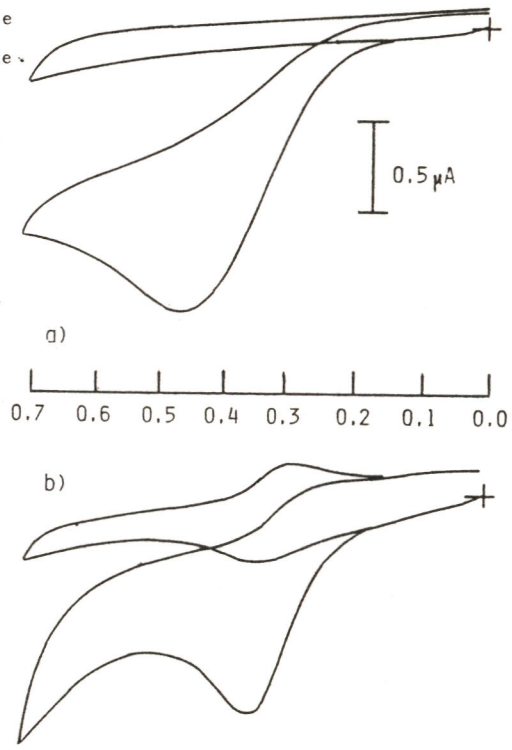


Fig. 1 Catalytic oxidation of 0.5 mM ascorbic acid by electrodeposited films on GC-20. a) Unmodified, b) Modified electrode. Scan rate 10 mV/s, pH 3.0. T= 25 °C.

B 116

金属ポルフィリンを含む高分子修飾電極の酸素還元反応

（早稲田大学理工学部）　逢坂哲彌，西川雅夫

（日本女子大学家政学部）　中村節子，○中村美知子，伊藤佳代子，丹羽早恵子

1．目的　酸素還元反応に触媒活性を有するＣｏＴＳＰ（cobalt-tetrasulfonate phthalocyanine），ＣｏＴＰＰＳ（cobalt-tetrasulfophenyl porphine），ＦｅＴＰＰＳ（iron-tetrasulfophenyl porphine）の活性および安定性の向上を目的として、ポリアニリンならびにポリピロールにこれらをドープした修飾電極を作製し、その酸素還元反応を単独に溶解した場合と比較検討することを目的とした。

2．実験方法　電気化学的測定は主としてＲＲＤＥ法を用い、ＲＲＤＥとしてはグラッシーカーボンディスク白金リング電極を使用した。ポリアニリン修飾電極は、アニリン0.1 mol・dm^{-3}，金属ポルフィリン１×１０$^{-3}$ mol・dm^{-3}を含む酢酸酸性溶液中から電解酸化重合することにより作製した。ポリピロール修飾電極は、ピロール0.1 mol・dm^{-3}，金属ポルフィリン１×１０$^{-3}$ mol・dm^{-3}を含むメタノール溶液中から電解酸化重合することにより作製した。

3．結果　図１はＣｏＴＳＰをドープしたポリアニリン修飾電極のＲＲＤＥ法による酸素還元反応の結果を示す。ディスク電流の立ち上がりとともにリング電流も同時に立ち上がっており、酸素は過酸化水素までの２電子反応により還元されていることがわかる。これは測定溶液に溶解させた場合と一致した結果となった。またポリアニリン修飾電極は電位走査を繰り返しても比較的安定な挙動を示し、ＣｏＴＳＰがポリアニリン皮膜中に強く固定化されていることが推察される。

図２は、ＣｏＴＳＰをドープしたポリアニリンおよびポリピロール修飾電極の酸素還元反応の結果を測定溶液に溶解させた場合と比較している。ポリアニリン修飾電極では約１５０ｍＶ，ポリピロール修飾電極では約４５０ｍＶ　立ち上がり電位がアノード側に移行し、明らかに活性の向上が認められた。さらにポリピロール修飾電極では高過電圧領域においてディスク電流の増加とリング電流の減少が見られ、過酸化水素がさらに水まで還元される４電子還元反応が促進されていることが明らかとなった。高分子修飾電極によるこのような活性の向上は、酸素分子への電子移動の円滑化に起因していると思われる。

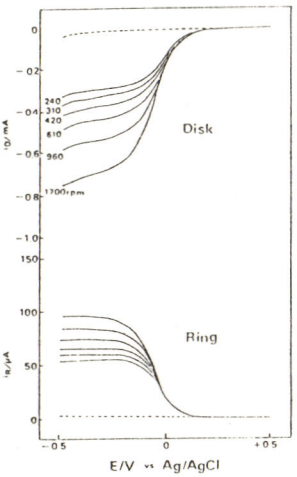


Fig.1 I-E curves for oxygen reduction in 0.05M H_2SO_4 on CoTSP doped polyaniline electrode (scan rate: 10mV/s)
——— under O_2 atmosphere
------ under N_2 atmosphere

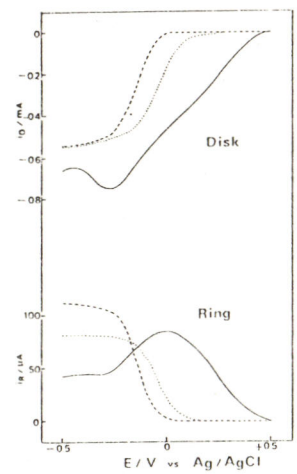


Fig.2 Comparison of RRDE results in 0.05M H_2SO_4 (scan rate: 10mV/s, rotating rate: 960rpm)
——— CoTSP doped polypyrrole electrode
——— CoTSP doped polyaniline electrode
------- $5x10^{-4}$M CoTSP sol.

T．Osaka, M.Nishikawa, S .Nakamura, M.Nakamura, K.Ito, S .Niwa

B117

キラルなポリマー被覆電極上におけるエナンシオマー区別反応－動力学的電解光学分割－

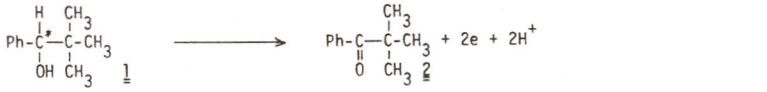
○小森哲夫・野中勉・渕上寿雄

東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻

1．ポリマー被覆電極は高選択的な有機電解反応のための電極として優れた機能を発揮しうるものと期待されており[1]、キラルなポリマー被覆電極を用いる不斉電解還元[2-5]および不斉電解酸化[6,7]においてそれぞれ最高43%および93%という高い光学収率が得られたことを報告した。これらの反応がプロキラルな基質分子の還元・酸化によるエナンシオマー選択反応であり不斉合成の範疇にあるのに対して、本研究ではキラルな基質分子のラセミ混合物をエナンシオマー区別的な電解反応によりアキラルな生成物に変換することを試みた。エナンシオマー区別的な電解反応についてはこれまで全く報告がなく、またエナンシオマー区別性が十分高ければ動力学的光学分割法としての用途をもちうるものでもある。

2．本研究ではモデル反応として、キラルなアルコールのラセミ混合物の相応するアキラルなカルボニル化合物へ電解酸化反応をとりあげた。アルコールの$n\text{-}Bu_4NBF_4$ / AN中での酸化電位が高く（≈2.8V vs. Ag^+/Ag）、既報[6,7]で調製法を開発したPtを素地電極とした各種のキラルなポリマー被覆電極では耐久性に問題があったので新にPbO_2を素地とした被覆電極を調製して用いた。詳細は既報に類似しているので省略するが、次の3種（A，B，C）の型の被覆電極を用いた。電極Aは単にポリマー溶液中に浸漬して被覆したものであり、電極Bはまず電解酸化重合によりポリピロールを被覆し、その上にキラルなポリマーを浸漬被覆した2層構造のものである。電極CもBと同様の構造であろが、ポリピロールを素地上に共有結合鎖により強固に被覆した点で異なるものである。

3．電解結果の一例として、アルコール(1)のラセミ混合物を0.5 w/v %のポリ（L－バリン）CF_3COOH溶液に浸漬して調製した電極を用いて得られた結果を下表に示す。



Type of electrode	Charge passed	Recovered 1[a]		Oxidation rate ratio of R-1 to S-1	Yield[b] of 2
		Recovery	Optical purity		
A	96500 C mol^{-1}	78%	10%	1.13	59%
B	96500 C mol^{-1}	69%	20%	1.63	77%
C	96500 C mol^{-1}	62%	31%	2.13	92%
C[c]	96500 C mol^{-1}	60%	38%	2.70	95%
C	96500 C mol^{-1}	52%	43%	1.71	67%

a) The absolute configuration of excess enantiomer was S. b) Based on 1 consumed.

c) The electrode was recoated when 48250 C mol^{-1} of charge was passed.

参照文献 1) 膜, 8, 278 (1983). 2) JACS, 105, 3630 (1983).
3) Bull.Chem.Soc.Jpn., 56, 2778 (1983). 4) Chem.Lett., 1983, 1033.
5) Chem.Lett., 1983, 1541. 6) JACS, 105, 5690 (1983).
7) JACS, in press.

T. komori, T. nonaka, T. fuchigami

B118

改質Pt-SPEにおけるニトロベンゼン類の還元と反応選択性

京大 工学部　小久見善八・°稲葉 稔・内田雅昭・大橋信一・竹原善一郎

1目的　SPE法電解は、通常の電解法と比較し、溶液に支持電解質を加える必要がない、電極間隔が狭く槽電圧が低くなるなどの利点があり、有機電解合成の工業的応用には有利であると考えられる。一方、SPE電極は電極表面を高分子電解質が覆う形態を持ち、一種の高分子被覆電極であるため、電極反応を受ける場の雰囲気が通常の電解法と異なる。SPE材料として用いられるNafionは親水性であるイオンクラスターと疎水性であるテフロン骨格部分とから成る逆ミセル構造をとっていることが示されている。そのため有機物とNafionとの親水性，疎水性相互作用の影響で何らかの反応選択性を生じることが考えられる。ここでは、ニトロベンゼン類の還元を例として、その反応選択性、さらに電極反応の場，溶媒の影響を調べた。

2.方法　SPEにNafion415を用い無電解めっき法で白金を結合させた。このPt-SPEに種々の方法で銅を電析させたCu,Pt-Nafion415を作製した。両面法あるいは片面法で定電流電解を行い、銅めっき法の影響，溶媒の影響、さらに2種のモノ置換ニトロベンゼンを共存させた系を用い、置換基の影響を検討した。分析にはHPLCを用いた。

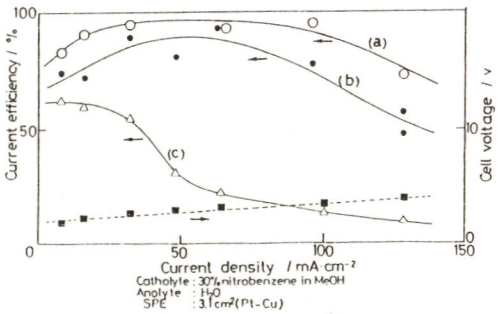


Fig.1 電流密度と電流効率の関係。
((c)→(b)→(a)の順で銅の析出量が多くなる。)

3.結果　Fig.1の(a)では約95%の電流効率でアニリンを選択的に得ることができ、Bamberger型の転移生成物はHPLCでは検出されなかった。また、槽電圧も4V以下で安定していた。

銅を白金の外側に析出させた場合、膜内側に析出させた場合よりも電流効率の低下が見られ、電極反応は膜内側で起こることがわかった。また、陰極液をニトロベンゼン100%にすると電流効率が著しく低下し、溶媒として水との共溶媒が必要であることがわかった。

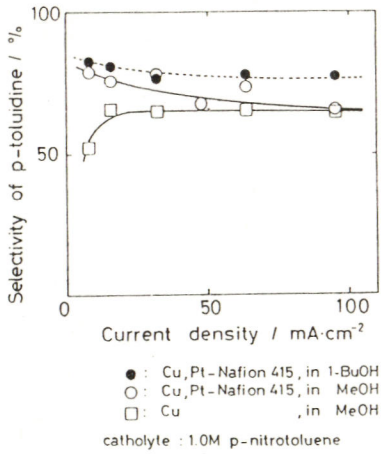


Fig.2 p-ニトロトルエン，p-ニトロフェノール共存系におけるp-トルイジンの選択性

p-ニトロフェノール，p-ニトロトルエンの共存系(Fig.2)，またp-ニトロトルエン，o-ニトロトルエンの共存系の還元では、銅電極を用いた通常の電解法と比較して、どちらもp-トルイジンの選択性が低電流密度で増加し、置換基の疎水性，親水性の影響が生成物の選択性に影響を与えることがわかった。

Z. Ogumi, M. Inaba, M. Uchida, S. Ohashi, Z. Takehara

B119

水及びアセトニトリル中でのチモールの電解酸化

(熊本大工)°吉田貴輝, 藤安毅志, 山口博子, 谷口功, 安河内一夫

1 チモール誘導体は、一般に香料や殺菌剤として有用な物質であり、また他の高付加価値をもつ医薬品などを製造する際の中間体としても重要である。最近、我々はチモール誘導体の合成方法に電解法の導入を試みている。一方、チモール自身の電極反応に関する研究は、Fichter等[1]の簡単な報告があるにすぎない。そこで本研究では、チモール誘導体の電解合成の一環として、チモール自身の電極反応について検討した。

2 実験は、主にCyclic voltammetry(CV)、Potential step cyclic voltammetry(PSCV)、及び定電位電解法を用いて行なった。生成物の定性、定量はガスクロマトグラフィー及びガス/マススペクトルの測定により行なった。

3 水溶液中でのチモールの酸化電位は、溶液のpHに対して-59mV/pHの割合で陰電位シフトし、また酸化電流は、アルカリ性側では酸性側の約半分になっている。これらの事から、チモールの酸化反応は1電子1脱プロトン過程を含む2電子反応であると考えられる。チモールの酸化電位で30秒定電位電解した後、電位掃引して得たPSCVでは、チモールの酸化電位より陰電位側に新しく1対の酸化還元ピークが現われる(Fig.1)。この酸化還元波は、チモキノン(5)/チモハイドロキノン(4)系の酸化還元によるものである事を確認した。PSCVのピーク電流から評価したチモキノンの生成量は、電解電位が1.0V付近から急増する。また、電解中、電極に吸着した物質の分析から種々の二量体を確認した。これらの結果は次式で説明できる(SchemeI)。ここで、(2)から(3)の生成電位は1.0V付近であると考えられ、生じたカチオン(3)は水の攻撃により(4)を生成する。一方、1.0V以下での電解では二量化反応が優勢となる。また、AN溶液でのチモールの電解酸化挙動は、水の場合とは幾分異なっており、合わせて報告する。

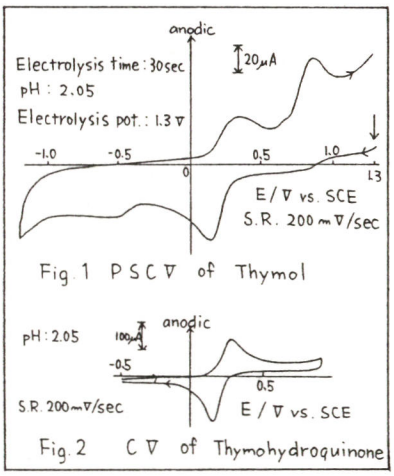
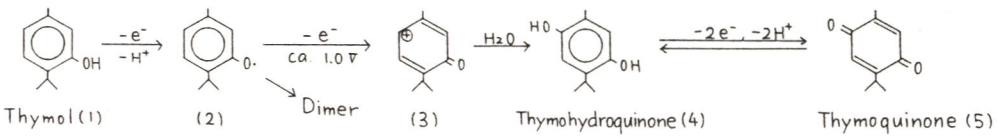


Fig.1 PSCV of Thymol

Fig.2 CV of Thymohydroquinone

Scheme I



Thymol(1) (2) (3) Thymohydroquinone(4) Thymoquinone(5)

1) F. Fichter, R. Stocker, Chem. Ber. Berlin, 47, 2003 (1914).

T. Yoshida, T. Fujiyasu, H. Yamaguchi, I. Taniguchi, K. Yasukouchi

B120

アセトニトリル中における o-フェニレンジアミンの陽極酸化

(熊本大工) ○村上覚，山口博子，谷口功，安河内一夫

[1] アセトニトリル中における o-フェニレンジアミン（OPD）の陽極酸化についての報告は少なく[1]，電解生成物には未だ不明な点が多い。多くの芳香族アミンと同様，活性部位同志のカップリングによる二量体生成が予想されるが，単離確認には至っていない。そこで本研究では，電解生成物を単離確認するとともに，電解条件が生成物に与える影響を検討することにより反応経路を明らかにすることを目的としている。

[2] 実験は主に Pt 電極を用いた CV 法及び定電位電解法で行なった。また生成物の分離，分析にはカラムクロマト法，TLC，HPLC 等を用いた。

[3] Fig. 1 は OPD の電解前後の CV 挙動を示したものである。電解は主に Ia 波の電位（+0.3 V）で行なった。OPD に現われる酸化波は，ピリジン添加により Ia 波が増加し，IIa 波・IIIa 波が消失すること及び，過塩素酸添加により Ia 波が減少し，IIa 波・IIIa 波が増加することより，Ia 波は OPD 自身の酸化波，IIa 波・IIIa 波は OPD のプロトン付加体に基づく酸化波であると考えられる。電解後，生成物の還元波及び酸化波が低電位側に現われた（IVc，IVa）。生成物をTLCにより分離し，主生成物を単離した。得られた生成物のうち，黄色を示すものは分子量 210・融点 265 °C であり，赤外スペクトルの比較から，2,3-ジアミノフェナジンであることを確認した。Fig. 2 はピリジン存在下での OPD 電解後の生成物の HPLC である。Ⓑは 2,3-ジアミノフェナジンのもので最大ピークを示し，電解の進行に伴ない直線的に増加した。またピーク Ⓐ は 1 F/mole 程度通電後現われ，2 F/mole 通電後急激に増加した。Ⓐは低温電解（0 °C 以下）において生成しないことから，電解生成物がさらに後続化学反応により変化したものと考えられるが，詳細については現在検討中である。

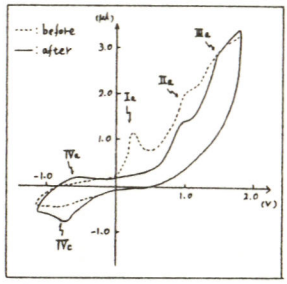


Fig.1 CV of 1mM OPD
(scan rate : 0.2 v/sec)

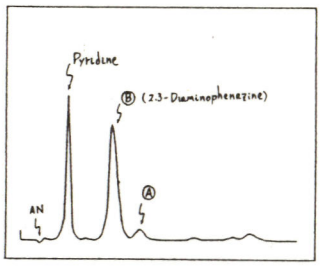
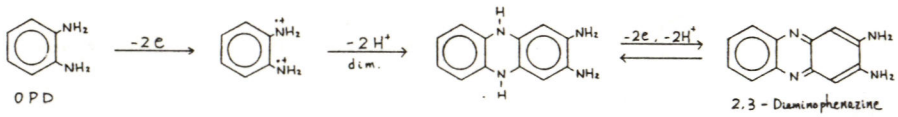


Fig.2 Chromatogram of Electrolyte

OPD の見かけの酸化電子数はクーロメトリーによれば約 2.5 となり，2 電子及び 3 電子酸化反応が併発していると予想される。本実験の主生成物である 2,3-ジアミノフェナジンの生成経路は次のように考えられる。



1) V. Solis, T. Iwashita and M.C. Giordano, J. Electroanal. Chem., 105, 169 (1979)

H. Murakami, H. Yamaguchi, I. Taniguchi, K. Yasukouchi

B 121

p-キシレンの電解酸化による p-トルアルデヒドの合成

(山口大・工) ○松田好晴・木村秀樹
(スガイ化学) 中川勝太・出原正孝

1. 硝酸イオンと酸素存在下で p-キシレン (CH_3-C$_6$H$_4$-CH_3) を電解酸化すると, p-トルアルデヒド (CH_3-C$_6$H$_4$-CHO) と硝酸4-メチルベンジル (CH_3-C$_6$H$_4$-CH_2ONO_2) が生成する.

本研究では, 工業的に利用価値の高い p-トルアルデヒドを高収率で得ることを目的とし, 種々の電解条件が生成物の収率に与える影響について検討した.

2. 中央をガラスフィルター隔膜で仕切ったビーカー型セルを用い, 陽極に白金 (4.34 cm^2), 陰極に黒鉛 (5.1 cm^2) を使用した. 0.6 $mol\ dm^{-3}$ の硝酸塩を含むアセトニトリル電解液を用い, 両極室に 15 ml ずつ入れた. p-キシレンは陽極液に 0.005 mol 加えた. 参照電極には, 飽和甘こう電極または, 銀/塩化銀電極を用いた. なお, 陽極液に酸素を吹込むことにより, 側鎖酸化反応を選択的に進めた. また生成物の分析は, GC法で行なった.

3. まず, 電流-電位曲線を測定した. 電解液中に酸素を供給した場合と, 窒素ガスを供給し脱酸素した場合を比較した. 溶存酸素の存在下では電流密度の低下がみられ, 酸素が p-キシレンの酸化反応に関与していることがわかった. 次に, 定電位電解を行なった. その結果を Table 1 に示す. 酸素を供給した場合, p-トルアルデヒド生成に対する選択率が高くなることがわかった. 次に, 陽極電位の影響を調べたところ, p-トルアルデヒドの生成には最適電位があることがわかり, 以下の実験を 2.1 V (vs. SCE) で行なった. 電解液中の水分量, 電解質濃度, 電解温度, 基質濃度, 電解電気量が, 生成物分布および収率に与える影響を検討した. 電解液中の硝酸濃度の影響を Fig. 1 に示す. p-トルアルデヒドの収率は硝酸銀濃度 0.2 $mol\ dm^{-3}$ から 0.8 $mol\ dm^{-3}$ まではほとんど変化しないが, 硝酸4-メチルベンジルは硝酸銀濃度の増加によって収率が増加することがわかる.

以上の結果をもとに, 反応機構の検討を行なった.

Table 1 Effect of Oxygen on the yield of the products in anodic oxidation of p-xylene

	Yield (%)[a]			Selectivity of p-tolualdehyde (%)
	CH_3, CHO	CH_3, CH_2ONO_2	CHO, CHO	
O_2 bubbling	24.9	16.6	trace	60.0
none	9.0	12.5	5.4	33.0

Anode potential : 2.3V vs.SCE,
Quantity of electricity : 965C,
Electrode : Pt,
Bath temperature : 30°C,
Solution : CH_3CN-$AgNO_3$ (0.6mol dm^{-3}).
a) Based on 0.005mol of p-xylene.

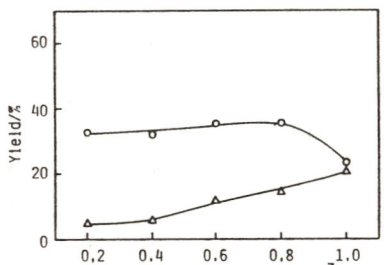


Fig. 1 Influence of $AgNO_3$ concentration on the yield of the products in anodic oxidation of p-xylene.
Solution : CH_3CN-O_2,
Electrode : Pt,
Electrode potential : 2.1V vs. SCE,
Quantity of electricity : 965C,
Bath temperature : 30°C.
(○) p-tolualdehyde, (△) 4-methylbenzylnitrate.

Y. Matsuda, H. Kimura, K. Nakagawa, M. Dehara

B122

二酸化鉛電極上でのシクロアルカノンの電解酸化

広島大学工学部

°羽藤一仁，平野義信，原田純二，九内淳亮，佐々木和夫

1．緒言　シクロアルカノンは，一般に酸化電位が高く，有機電解合成の目的には，不向きとされている。二酸化鉛電極が，有機化合物のアノード酸化において，有効な電極であることは良く知られているが，シクロアルカノンについても二酸化鉛電極を用いれば特異的に酸化可能である．本研究では，主としてシクロヘキサノンのPbO_2電極上での電解酸化について，反応生成物分布及び反応機構について検討した。

2．マクロ電解　電解には，隔膜つきのH型セルを用いた。陽極は，鉛板をあらかじめ硫酸溶液中でアノード分極し，PbO_2皮膜を生成させた。1N硫酸溶液中，シクロヘキサノン(340mM)を，定電流条件下でアノード酸化した．生成物はアジピン酸，δ－およびε－ラクトンと少量のシクロヘキセノンであるが，ε－ラクトンはほとんど生成しなかった。次，生成物に及ぼす電解温度，硫酸濃度，電流密度の効果を検討した．ラクトンについては，これらの効果は，収率，電流効率共に認められなかったが，アジピン酸については認められた。PH調節を行なった場合，生成物の電流効率は，PHの増大と共に減少するが選択率に変化が見られた．さらにアセトニトリルを添加した場合も，選択性の変化が確認できた。また，他のシクロアルカノンとしてシクロペンタノン，シクロヘプタノン，1－メチル－シクロヘキサノン等についても同様の反応を行ない，カルボン酸とラクトンが生成することを確認した．

3．電極の比較及び反応次数に関する検討　6N硫酸溶液中において，シクロヘキサノンの定常分極曲線を，3種の電極を用いて比較検討した．PbO_2電極を用いた場合，明らかに酸化電流が増加し，白金と炭素電極では，ひじょう抑制された．実際マクロ電解を行なうと，予想通り，白金，炭素電極では，シクロヘキサノンは酸化されず，O₂発生が支配的であった．さらに他の金属酸化物である，PtO_2，RuO_2電極を用いても同様であり，シクロヘキサノンの陽極酸化は，電極の種類によって大きく影響されると見られる．

二酸化鉛電極上でのシクロヘキサノンの反応機構を考察する為に，回転円板電極を用いて電流－電位曲線を測定した．酸化電流は，シクロヘキサノン濃度に比例し，電極回転速度に依存しなかった．そこで，この反応は，反応律速と推定される。

一般に，反応律速のアノード反応に関して，次の速度式が成立する．

$$\log i = p \log[C] + q \log[H^+] + (\alpha n F/RT) E + const.$$

そこで，PH一定条件下で，電流とシクロヘキサノン濃度の関係を測定し，両対数プロットを行ない反応次数を求めた。同様にシクロヘキサノン濃度一定，定電流条件下で，電位とPHの関係を求めた．結果として，反応は，シクロヘキサノンについて1次であり，プロトン濃度に関して0次と見積られた．

K. Hatoh, Y. Hirano, J. Harada, A. Kunai, K. Sasaki

B 201

アセトフェノン類およびベンゾフェノン類の電解還元後続反応

(大分大工)○江頭直義，滝田祐作，堀　文昭

1．非水溶媒中における代表的な電解還元後続反応として二量化反応と不均化反応があげられ、またこれ等は有機合成上重要な反応でもある。そこで演者らは基質として標題化合物を選び、CVおよび定電位電解法によりいずれの反応が進行しているかを調べることにより、基質の構造と後続反応との関係を明らかにすることを目的とした。

2．(CV) 作用極はHMDE、対極は水銀プール、参照電極はSCEを使用した。基質は0.1M TBAIを含むDMF溶液で調製した。(定電位電解) 基質0.5g、TBAI 3.0g、LiI 1.0gを含む100mlDMF溶液を電解し、終了後、陰極液を濃縮して生成物をエーテルで抽出した。続いてエーテル溶液をTLC (SiO_2, 酢酸エチル－ヘキサン) で分離し、生成物を単離した。生成物の定量は高速液体クロマトグラフを用いて行った。

3．CVより大部分の基質の第1波電位では可逆な1電子還元過程が生じていた。次に、後続反応を促進させるためにLi^+を添加するといずれも酸化波高は減少した。一方、還元波高について見ると、アセトフェノン類はほとんど変化しないが、ベンゾフェノン類は増加するのが観察された。これより前者は二量化反応、後者は不均化反応が生じていることが示唆される。続いてLi^+存在下で電解を行った結果を表1に示す。アセトフェノン類の大部分は1電子還元生成物であるピナコールを高収率で与えた。また、ベンゾフェノン類はいずれも2電子還元生成物に相当するアルコールを与えた。以上の結果より各基質の後続反応が確かめられた。各反応への選択性を決める因子は基質分子の共役系の長さと立体障害の程度から議論できると考えられる。

表1　基質とその電解生成物

基　質	CV	電解電位(V)	生成物	収率(%)	mp(℃)
アセトフェノン	可逆	−2.10	ピナコール	60	120~122
1−アセチルナフタレン	〃	−1.90	〃	69	58.5~59.5
2−アセチルナフタレン	〃	−2.00	〃	94	60~63
4−アセチルビフェニル	〃	−1.90	〃	90	210~216
9−アセチルアントラセン	非可逆	−1.60	単量体	40	236~238
ベンゾフェノン	可逆	−1.90	アルコール	90	67.0~68.0
4−ベンゾイルビフェニル	〃	−1.80	〃	74	97.0~97.5
2−ベンゾイルチオフェン	〃	−1.70	〃	61	56.5

N. Egashira, Y. Takita, F. Hori

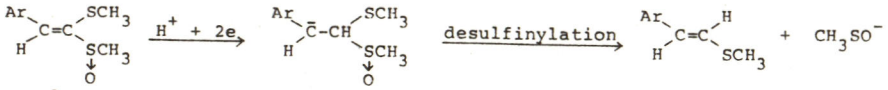
B202

1-メチルスルフィニル-1-メチルチオ-2-アルケン類の電解還元

大阪市立大学工学部　　柳 章　°蘰 敏夫　平井竹次

大阪市立大学理学部　　阿部 恭

目的　標題の化合物（1）の電解還元は下記のように選択的にE-2を高収率で与え、BuLiやLiAlH₄による還元生成物とは大いに異なることを最近報告した。[1]



1　　3　　2

今回は1a（Ar = Ph）の電解還元反応への電極材料、プロトンドナーの種類、Li⁺添加の影響を調べた。また、1b（Ar = t-Bu）の直接および間接電解還元も検討した。

実験と結果　ポーラログラフィー，定電位電解は既報[1]と同じようにしておこなった。ここでの電位はAg / 0.1 M AgNO₃ - CH₃CN 照合電極基準で示す。

1aの電解還元は表に示すように、プロトンドナーとしてフェノールと安息香酸を用いた場合には、E-2a（Ar = Ph）が高収率で得られるが、エタノールやプロトンドナー無の場合には低収率であった。また、E-2a収率へのLi⁺添加効果は認められるがフェノール等のプロトンドナー存在下に比べればE-2a収率は低く、BuLiによる還元の場合のようにZ-2aの生成は認められなかった。E-2a収率への電極材質の影響はほとんど認められなかった。上記式のカルバニオン（3a，Ar = Ph）の存在を検証するために、トルエンスルホン酸エチルの共存下で1aの電解還元をおこなったが、ポジティブな結果は得られなかった。したがって、上記の脱スルフィニル化は非常に速いと考えられる。

過剰のフェノールを含むアセトニトリル中での1bの$E_{1/2}$は-2.90 Vで、1a（$E_{1/2}$ = -2.16 V）に比べ約0.7 Vも難還元であった。1bの定電位マクロ電解をフェノール存在下で実施したが、1aの場合のような対応する2bは得られなかった。ピレン（$E_{1/2}$ = -2.5 V）をメディエーターとする1bの間接電解ではBuLiの場合のようにZ-2bが生成するであろうと考え、間接電解を実施したが、E-2bもZ-2bも得られなかった。

Table.　Controlled potential electrolyses of 1a at -2.3 V vs. Ag/Ag^+ in 0.1 M Bu_4NBF_4 - MeCN

Cathode material	Additive (equiv.)	n-Value	Yield of 2a (%)
Hg	non	1.0	6
	C_2H_5OH (5.0)	1.2	16
	C_6H_5OH (4.1)	3.6	85
	C_6H_5COOH (4.1)	3.8	87
	$LiClO_4$ (2.1)	1.6	17
Pt	C_6H_5OH (4.2)	3.6	86
Pb	C_6H_5OH (4.1)	3.6	85
C	C_6H_5OH (4.0)	2.4	84

1) A.Kunugi, K.Abe, Chem.Lett., 1984, 159

A. Kunugi, T. Hagi, K. Abe, T. Hirai

B 203

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
―銀電極の場合―

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、金電極上でのニトロベンゼンの還元の際に、極限として2つの電極表面の状態がある事を報告した*。電極材料による反応選択性という見地から、今回銀電極の場合について検討した。

〔方法〕 試料溶液は1mMニトロベンゼンを含む0.1 M KOH水溶液である。主にサイクリックボルタンメトリー、回転リング(金)-ディスク(銀)電極法によった。

〔結果〕 銀電極を試料溶液中で酸化還元($Ag \rightleftarrows Ag^{+} + e$)処理した後に記録したサイクリックボルタングラムを図1に示した。金電極で酸化還元処理した後に得られるものより正側に、同様なピークが観測された。また負側には、金電極の場合にはなかった第2のピークが現われた。

前処理として-2.0 V vs SCEに保持する事により水素発生を行った場合も同様であった。前述の前処理をせず、研磨しただけの電極の場合には、第1のピークはより負側であり、第2のピークは出現しない事もあり、再現性の良い結果は得られなかった。

回転電極によるディスクの限界電流の回転速度依存性を図2に示した。第1波はほぼ拡散律速である。第1波の限界電流の電位では、リングを-0.5 V vs SCEに保持した時は、$-i_R/i_D$はゼロであり、-0.2 V vs SCE の時は回転数に依存せず0.2であった。この事から、第1波は金電極を酸化還元処理した場合と同様に4電子還元によるφ-NHOHの生成である事が分る。

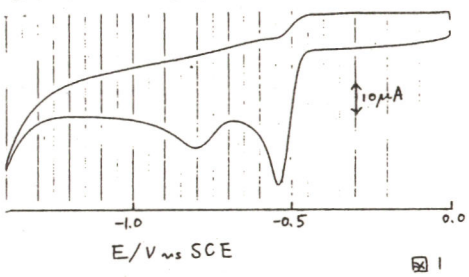


図1

第2波の限界電流の電位では、リングを-0.2 V vs SCEに保持した時$-i_R/i_D$は0.2より小さく、回転数依存性があった。図2に示されているディスク限界電流の回転数依存性とも併せて、第2波は反応律速である事が示唆された。

ディスク電流のi-E曲線を詳細に調べると、上記第1、2波より負側にさらに2段のより低い波が存在する事が分る。リングを-0.2 V vs SCE に保持した時の$-i_R/i_D$の値は、これらの波と共に小さくなる。

同一組成の溶液で、電極材料、前処理*の差により3つの電極反応経路がある事が判明した。

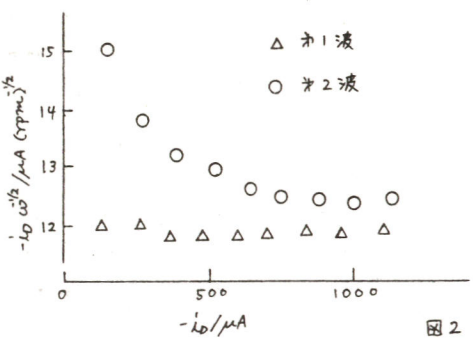


図2

* 西原, 1983年電化秋季大会 C213

C.Nishihara, H.Shindo, J.Hiraishi

B 204

硝酸塩-低級飽和脂肪酸塩混合水溶液の陽極酸化による硝酸エステル生成反応の速度論的検討

東京工業大学 総合理工学研究科

°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

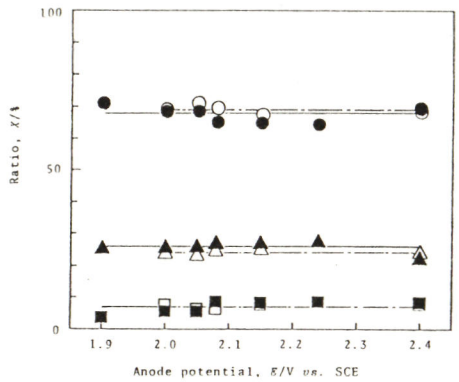


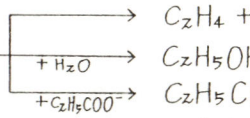
Fig. 1 Relation between anode potential and the ratio of the amount of C_2H_4(Xu), C_2H_5OH(Xa), and $C_2H_5COOC_2H_5$ (Xe) to their total amount in Model (Ⅲ).

Anode : Pt, Temperature : 25°C, (○) ; Xu, (△) ; Xa, (□) ; Xe--------$1MC_2H_5COOK$-$1MC_2H_5COOH$ aq., (●) ; Xu, (▲) ; Xa, (■) ; Xe--------$0.5MKNO_3$-$1MC_2H_5COOK$-$1MC_2H_5COOH$ aq.

（目的） 硝酸塩を含むプロピオン酸塩および酢酸塩水溶液の陽極反応における電解生成物の量比に及ぼす陽極電位、電解液組成の影響について詳細に検討し分岐反応モデルにより速度論的に硝酸エステルの生成経路を明らかにしようとした。

（実験） 硝酸塩-プロピオン酸塩および硝酸塩-酢酸塩の混合水溶液の定電位電解を行なった。陽極としては前者では白金、二酸化鉛、人造黒鉛を、後者では白金をそれぞれ用いた。電解生成物の分析、定量は主にガスクロマトグラフ法によった。

（結果） まず、プロピオン酸塩水溶液の陽極反応におけるプロピオン酸イオン、エチルラジカルの一連の放電反応に基づいて生じるエチルカルベニウムイオンは右のように反応する。



これらC_2H_4、C_2H_5OH、$C_2H_5COOC_2H_5$の生成物間の生成量比は、本実験条件下では電位に依存せず、プロピオン酸塩濃度のみに依存するはずである。さて、この溶液に硝酸塩を添加した系ではこれら生成物の他硝酸エステルが生成することは前報[1]に示した通りであるが、この硝酸エチルの生成が、(Ⅰ) $\oplus C_2H_5 + NO_3^-$，(Ⅱ) $C_2H_5OH + HNO_3$，(Ⅲ) $\cdot C_2H_5 + \cdot ONO_2$ のいずれの反応で生成するかについて検討した。その結果、(Ⅲ)の反応を仮定した場合のみ、C_2H_4、C_2H_5OH、$C_2H_5COOC_2H_5$ の生成物間の生成量比が電位に依存せず、かつ無添加系のそれらの生成量比値と合致した。これをFig. 1に示す。また、この系における硝酸塩あるいはプロピオン酸塩の濃度を変化させた場合、白金の代わりに二酸化鉛および人造黒鉛を陽極に用いた場合、さらに白金陽極を用いた硝酸塩-酢酸塩混合水溶液の場合、いずれでも硝酸アルキルの生成がラジカル反応によるものであることが示された。以上のことより、前報[1]において化学量論的検討により硝酸アルキルモノエステルがアルキルラジカルと硝酸ラジカルとの反応により生成することを推定したが、本研究における分岐反応モデルを用いた速度論的検討からもこの推定の妥当性が確かめられた。

1) 佐藤秀行、佐藤則雄、関根太郎、電気化学、印刷中（1984）

H. Sato , N. Sato , T. Sekine

B205

半導体粉末存在下での芳香族化合物の光触媒ハロゲン化

(熊本大工) ○林田禅昭, 松落一徳, 山口博子, 谷口功, 安河内一夫

[1] 我々は，これまで半導体粉末を光触媒として用いてアニソール及び，トルエンのブロム化を行ってきた。アニソールでは，主生成物がブロム化物であったのに対し，トルエンでは，ベンズアルデヒドが得られた。そこで本研究では，トルエンからベンズアルデヒドの合成の経路を検討するため，半導体電極を用いてブロム化物イオン存在下でのトルエン，キシレンの光電極について検討した。その結果，酸素存在下で興味あるアルデヒド類の合成反応を見出した。

[2] ブロム化剤として，Et_4NBr，支持塩に Et_4NClO_4 を用いて，MeCN 中での電解を行った。作用極には，n-TiO_2 及び，Pt 電極を用いた。光照射用の光源には，250 W 超高圧水銀灯を用いた。電解生成物の分析は，GC 及び，GC/MS 法によった。

[3] Fig.1 に TiO_2 電極を用いて測定した電流－電位曲線を示した。Br^- の酸化波は，白金電極より約 1.2 V 負電位側にシフトしている。Br^- 存在下では，高濃度基質（トルエン・キシレン）存在下でも，酸化電流が小さいのは，いずれの基質もバレンスバンド近傍に酸化電位が在り，反応速度的に，Br^- の酸化が優先しているためである。Scheme 1 には，トルエン及び，o-キシレンからの主な生成物とその選択性を記した。酸素存在下で生成したアルデヒド類は，その生成量から電極で直接酸化生成したものではないことを確認した。白金電極での対照実験等の結果から，本反応は半導体電極上で生成した Br_2 が光照射下で Br^- になり，これが酸素によるアルデヒド類生成を触媒して多量のアルデヒド類が生成する。また o-トルアルデヒドと o-フタルアルデヒドの選択性におよぼす実験条件の影響及び，本反応を半導体粉末懸濁下で行った結果についても合わせて報告する。

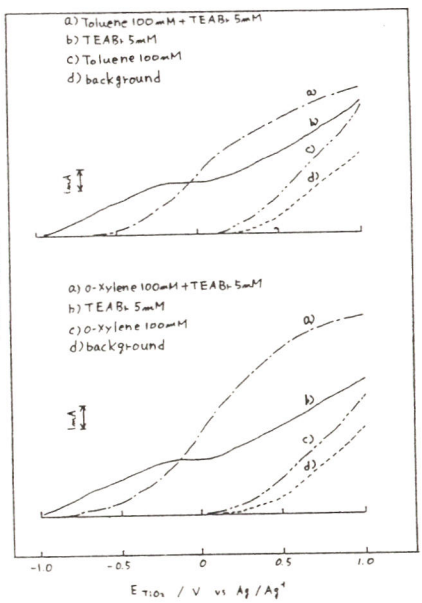
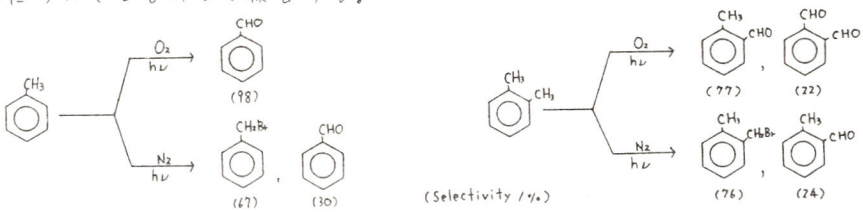


Fig.1 Current-Potential curves
Electrode area : 4 cm²



Scheme 1 Main Products and Selectivity

T. Hayashida K. Matsuochi H. Yamaguchi I. Taniguchi K. Yasukouchi

B206

フェントン試薬による低級脂肪酸の分解Ⅲ

芝浦工業大学工学部，*奈良工業高等専門学校

°山田隆行　平野克也古，浅見雄作，高木亮一郎，*泉生一郎

1〔目的〕 Pt/TiO_2 粉末触媒による低級脂肪酸の光分解（Photo-Kolbe反応）では脂肪酸の decarboxylation が主反応であり，TiO_2 表面上に生成する OH ラジカルが重要な役割を果たすとされている。そこで前回までに OH ラジカル源としてフェントン試薬（$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH$）を用いて酢酸，プロピオン酸と反応させた結果，Photo-Kolbe 反応と同様な気体主生成物が得られたことを報告した[1]。今回はさらに酪酸，吉草酸について フェントン反応と Photo-Kolbe 反応の結果について比較検討を行った。

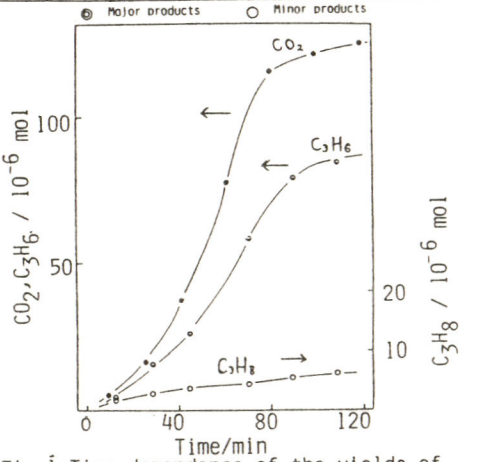
Table-1

		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	C_4H_8	C_4H_{10}	CO	CO_2
Fenton reagent	Acetic acid	◎	—	○	—	—	—	—	○	◎
	Propionic acid	○	○	◎	—	—	—	—	○	◎
	Butyric acid	○	○	○	◎	○	—	—	○	◎
	n-Valeric acid	○	○	○	○	◎	○	○	○	◎
Photo-Kolbe	Acetic acid	◎	—	○	—	—	—	—	—	◎
	Propionic acid	○	—	◎	—	—	—	—	—	◎
	Butyric acid	○	—	○	—	◎	—	—	—	◎
	n-Valeric acid	○	—	○	—	○	—	◎	—	◎

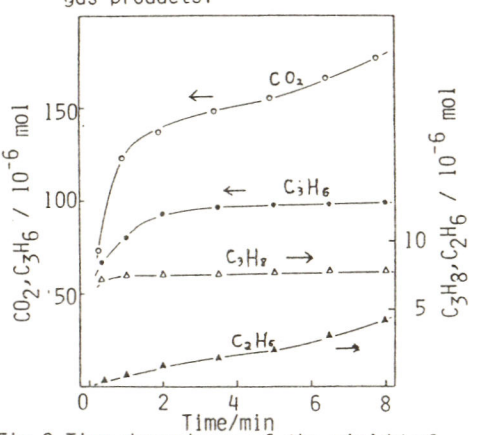
◎ Major products　○ Minor products

2〔方法〕 300 ml 三角フラスコに脂肪酸及び硫酸第一鉄を含む硫酸酸性溶液を約 250 ml 取り，90 分間 He を通じて液中の溶存酸素と気相の空気を置換させた。次に 31%-過酸化水素水を逐次的（0.024 ml/min）または瞬時（3 ml）の2通りの方法で混合し実験を開始した。また Pt/TiO_2 粉末触媒及び脂肪酸 100 ml をセルに入れ，He 置換により溶存酸素を除去後水銀ランプで光照射した。生成物分析は，双方ともガスクロマトグラフで行った。

3〔結果〕 表-1 に光触媒による場合とフェントン試薬による場合の各脂肪酸からの生成気体を示す。酢酸，プロピオン酸からの気体主生成物は，フェントン試薬，粉末触媒ともに類似していたが，酪酸，吉草酸では不飽和炭化水素が主生成気体となった。図-1 は酪酸 1 mol dm^{-3}，硫酸第一鉄 50 mmol dm^{-3}，硫酸 30 mmol dm^{-3} の混合溶液に 31%-過酸化水素水を逐次的に滴下混合した場合の気体生成物の収量を示した。図に示した以外の生成気体はプロパンに対して 10% 以下であった。また図-1 と同組成の溶液に過酸化水素水を瞬時に混合した場合の結果を図-2 に示した。プロピオン酸の瞬時系ではメタンの生成増加が観察されたが，酪酸の場合ではエタンの生成が増加した。



Fig,1 Time dependence of the yields of gas products.



Fig,2 Time dependence of the yields of gas products.

1) 山田ら，'83 電化秋季大会要旨集 (1983)

T.YAMADA　K.HIRANO　Y.ASAMI　R.TAKAGI　I.IZUMI

B 207

光触媒によるオレフィンの光水素添加反応（II）

（東京大学 工学部）°藤嶋 昭．馬場 凉．中林誠一郎．本多健一．

1．目的

半導体光触媒によるオレフィンの水素化反応は，これまでにもPt/TiO_2などを用いた場合について報告されている。我々も，Pt，Pd等の水素生成活性の高い金属のみを担持した半導体粉末光触媒が，必ずしもオレフィンの水素化に最適ではない事を報告した。[1] 今回は，その続報として，担持金属の複合効果について検討した。

2．実験

オレフィンとしては，エチレンを用いた。用いた光触媒は，TiO_2に，Pt，Pd，Cu，Niを各々担持したもの，および，2種の組み合わせである Pd-Ni，Pt-Cu，Cu-Niを担持したものの計7種類である。実験系は，図1の閉鎖循環系を用い，生成物の分析は，四極子MSを用いた。尚，実験の詳細は，前報に準じた。

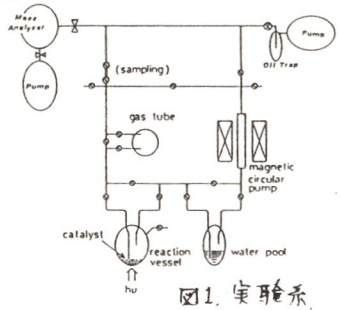


図1．実験系．

3．結果と考察

Pd-Niの様な2種の金属を担持した場合，水素生成活性の高いPdに，水素化に必要な表面吸着したH原子を効率的に供給させ，Niの空d軌道にC=C結合のπ電子を受容することにより，触媒粒子表面でのエチレン濃度を高くさせ，それらの複合効果として，エチレンの水素化に対する選択性と活性の向上が期待され，実験的に図3の様な結果を得た。次に，こうした結果が，2種の金属の複合効果によるものかを検討した。dark下で，$C_2H_4 + H_2$を仕込んだ時，担持金属が，Pd，Ni，Pt-Cu，Cu-Niである場合，いずれもエタンのみ生成し，C=C結合の開裂によるメタンの生成は全く見られなかった。また，$C_2H_4 + H_2O(g)$を仕込み，光照射した場合，Cu，Ni，Cu-Niを担持した光触媒では，エタンの生成は見られず，メタンのみ微量に生成した。Pt-Cuを担持した場合は，メタン，エタンともに生成し（図4），エタンが主成分で，担持金属の複合効果がうかがわれたが，Pd-Niに比べ低活性であった。Cuの酸化状態には問題が残るものの，選択性について複合効果が見られたが，定量的な点については，現在，検討中である。

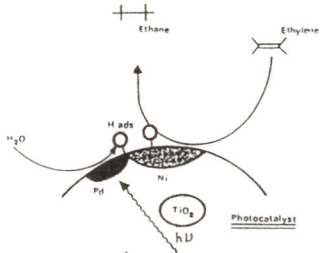


図2．反応スキーム．

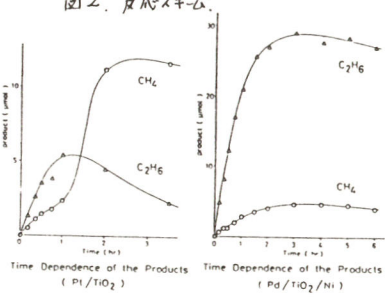


図3．生成物の時間依存性．

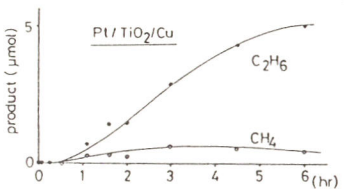


図4．生成物の時間依存性

ref. 1) 藤嶋 他，電化年回大会（1983）E224
A. Fujishima, R. Baba, S. Nakabayashi, K. Honda

B208　乳酸を反応物として光触媒反応した時の生成物の半導体依存性

明星(めいせい)大学・理工学部　°原田 久志・上田豊甫
分子科学研究所　坂田 忠良

1.目的　TiO_2やCdSといった光応答半導体に白金を担持して光触媒をつくり、光照射することにより、有機物を分解することが可能である。しかし用いる半導体により、反応の選択性が異なることがある。例えば酢酸の場合、TiO_2では分解可能であるがCdSでは分解することができない。この反応選択性は酸化反応については、各半導体の価電子帯の位置が異なる為に生ずると思われる。本報告では、半導体としてTiO_2及びCdSを用いて半導体の反応選択性について検討した。反応物としては、同一分子内に水酸基とカルボキシル基をもつ、乳酸($CH_3CH(OH)COOH$)を選んだ。

2.方法　反応容器中に乳酸5ml、水50mlと光触媒300mgを入れ、排気後光照射した。光触媒には、3%Pt/TiO_2及び5%Pt/CdSを用い、1KW Xeランプ(ウシオUXL-1000DO)を照射光源としてミラーを使い、反応容器底部から外部照射した。光照射後、気体生成物は真空ラインを用いたがス圧測定装置及びマススペクトロメーターで分析し、液体生成物はスチームクロマトグラフ(大倉103)及び液体クロマトグラフ(島津LC-4A)を用いて定量した。

3.結果　乳酸の酸化電流立ち上がりさK_2SO_4溶液中で測定すると、+1.0～1.1V (vs. SCE)であり、報告されているTiO_2及びCdSの価電子帯の位置から考えて、充分分解可能である。

各半導体光触媒を用いて光照射を4時間した後の生成物を下表に示す。かなり効率よく分解され、気体生成物としてはH_2とCO_2が検出されたが、Pt/TiO_2ではほぼ1対1で生成するのに対して、Pt/CdSではほとんどH_2のみである。この結果から、Pt/TiO_2では脱炭酸反応が起っているのに対して、

$$CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow CH_3CHO + H_2 + CO_2$$

Pt/CdSでは起っていないことがよくわかる。このことは溶液分析の結果、ほぼ相当量のCH_3CHO及びこれが酸化された酢酸が検出されていることからも明らかである。

一方、Pt/CdSでは、CdSの価電子帯がTiO_2に比べて負である為にCOOHに対する攻撃は起らず、H_2発生とピルビン酸生成の反応が進行している。

$$CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow CH_3COCOOH + H_2$$

表の結果ではピルビン酸の生成量が水素発生量に比べて少ないが、液クロ分析結果では、未知の生成物ピークがあり、ピルビン酸が分解するか又は、ピルビン酸以外のものが生成する反応も同時に起っていることを示唆している。

CdSは光照射により生じた正孔により光溶解することが知られているが、今回は乳酸が還元剤として存在していた為、ポーラロ分析結果ではCd^{2+}はほとんど検出されず(3.65×10^{-6} mol以下)、光溶解と対になったH_2発生は無視できることがわかった。

表　光触媒反応生成物(mmol)

	H_2	CO_2	CH_3CHO	C_2H_5OH	CH_3COOH	$CH_3COCOOH$
Pt/TiO_2	1.21	1.43	1.08	0.047	0.151	—
Pt/CdS	1.20	0.015	—	—	—	0.80

光照射4時間，触媒300mg，乳酸5ml/水50ml

H. Hamda, T. Sakata and T. Ueda

B 209

有機酸の光触媒反応

分子科学研究所　　°坂田忠良，橋本和仁

1. 目的　我々はすでに，有機酸の分解反応において，いわゆるコルベ型反応以外に，水が酸化剤として反応に関与し，水素が発生する経路があることを示した。今回は，このような反応以外に，有機酸の不飽和結合の還元や，ケト酸と NH_3，NH_2OH 等との反応によるアミノ酸合成を試みた。とくに色素あるいは半導体を用いると，Pt等の触媒なしで，可視光で効率よくアミノ酸を合成できることが判った。

2. 実験　種々の色素および半導体を光触媒として用い，不飽和結合の還元およびアミノ酸光合成を行った後，液クロ（島津 LC-4A）あるいは，高速アミノ酸分析計（日立 835形）によって行った。

3. 結果　不飽和結合の還元はとくにマレイン酸からコハク酸を合成する目的で行い，Pt等の触媒を担持しない半導体の方がきれいな反応を行えることがわかった。一方，有機酸の反応で興味あるのはアミノ酸合成への応用である。とくに，乳酸，グリコール酸，フェニル乳酸を用いると，NH_3 と反応して夫々アラニン（Ala），グリシン（Gly），フェニルアラニン（Phe）を効率よく生成することがわかった（表1，反応 2－4）。この場合もPt担持は必ずしも必要でなく，むしろ半導体のみの方が良い。反応(2)の場合，CdS のみで，可視光で～15％の量子効率であった。これらの反応は CdS で高い効率を示すが TiO_2 MoS_2, Fe_2O_3 では悪く，半導体の種類に強く依存する。反応のメカニズムは乳酸を例にとると次のようにイミノ酸（NH_2OH を用いるときはオキシイミノ酸）を経由しているらしい。また，この反応では窒素源として，NH_3 だけでなく NH_2OH でもよい。

$$CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow CH_3COCOOH + 2H^{\cdot} \xrightarrow{NH_3} CH_3C(=NH)COOH + 2H^{\cdot} + H_2O$$
$$\longrightarrow CH_3CH(NH_2)COOH + H_2O$$

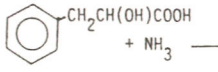
NO_2^-，NO_3^- では効率が悪いか可能である。また表1の4－6の例で示したようにケト酸でも効率よく反応する。この場合，半導体だけでなく，種々の色素を光触媒としても効率よく起る。たとえば反応(5)は Zn TPPS を用いると7時間の光照射（$\lambda > 450$ nm）で1.2 mmol ものグルタミン酸が生成していることがわかった。これらの反応は時反応である Knoop 法に似た点もあることから光 Knoop 法とでも呼べよう。

Photocatalytic Amino Acid Production from Organic Acids and NH_3 (or NH_2OH)　　表1.

1) $CHCOOH \parallel CHCOOH + NH_3 \longrightarrow CH_2COOH \mid CH(NH_2)COOH$　(Asp)

2) $CH_3CH(OH)COOH + NH_3$ (or NH_2OH) $\longrightarrow CH_3CH(NH_2)COOH$　(Ala)

3) $HOCH_2COOH + NH_3 \longrightarrow CH_2(NH_2)COOH$　(Gly)

4)  　(Phe)

5) $HOOC(CH_2)_2COCOOH + NH_3 + 2H^{\cdot} \longrightarrow HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$　(Glu)

6) $CH_3COCOOH + NH_3 + 2H^{\cdot} \longrightarrow CH_3CH(NH_2)COOH$　(Ala)

T.SAKATA and K.HASHIMOTO

B210 光触媒反応と発酵の反応---グルコースとアンモニアからのアミノ酸生成--

（阪大　産研）川合知二，藤井政俊，神戸士郎，中松博英，河合七雄

通常微生物や酵素の働らきによって行なわれているメタン発酵，アルコール発酵，アミノ酸発酵などの発酵反応を無機の光触媒によって行なわせる事ができれば大変興味深い。今回，TiO_2/Pt，CdS/Pt 存在下グルコース，アンモニア水溶液を光照射する事により，アミノ酸さらにはペプチドの様な高次構造が生成すること，さらに酸素存在下では白金が担持されていなくても高収量でアミノ酸が得られる事が判ったので報告する。

（実験および結果）　グルコース（300mg），NH_4Cl（300mg），水（30ml）混合水溶液を作り光触媒（300mg）存在下500W　Xeランプにより２４時間光照射した。　その結果，表に示す様に，グリシン，アラニン，セリンなどのアミノ酸の生成が見い出された。　グリシンが最も多く，アラニン，セリンはそれぞれグリシンに対して４及び２％程度である。TiO_2光触媒は酸化力が強いため，グルコースのC－C結合が容易に切れ易く，最小のアミノ酸であるグリシンを多く生成するものと思われる。　実際，TiO_2より酸化力の弱いCdS/Ptを用いると他のアミノ酸に対するグリシンの割合を減らす事ができる。また酸素存在下では白金なしでも５倍以上の収量増加が見られた。強い紫外線の照射でのアミノ酸の生成が知られているが，光触媒がなければアミノ酸は生成せず，確かに光触媒反応によってアミノ酸が生成していることがわかる。　さらに興味ある事には，無酸素条件下では，アミノ酸より高次構造をもつペプチドが出来ており，加水分解するとその構成成分である種々のアミノ酸が検出された。（表右欄）　この様に，光エネルギーと無機物質により，通常微生物や酵素の行なうグルコースとアンモニアからのアミノ酸生成，ペプチド生成が実現出来ることが判った。

AMINO ACID	Blank		TiO_2/Pt		CdS/Pt		TiO_2 with O_2	
		Hydrolysis		Hydrolysis		Hydrolysis		Hydrolysis
Lys		0.3		0.5	0.3	0.2	0.8	0.8
NH_3								
His				+	+	+	0.4	
TrP								0.3
Arg		0.2		0.4	0.2	+	0.4	0.5
AsP		0.7	+	1.4	0.8	0.6	1.5	1.6
Thr		0.4	+	0.9	0.5	0.4	1.0	1.0
Ser	0.1	0.9	0.7	1.5	1.2	1.1	2.1	2.2
Glu		0.7	+	1.4	0.8	0.6	1.4	1.5
Pro				+	+	+	+	+
Gly	0.2	1.4	36.2	51.9	3.3	3.1	160.5	163.3
Ala	0.1	0.8	1.5	4.0	1.3	1.1	6.5	6.7
Cys				0.2	+	+	1.6	1.7
Val		0.4		0.7	0.5	0.4	0.7	0.7
Met				0.4	+	+	0.8	0.8
Ileu		0.2		0.5	0.2	0.2	0.5	0.5
Leu		0.4		0.8	0.55	0.4	0.8	0.8
Tyr		0.1		0.3	0.2	0.2	0.5	0.3
Phe		0.3		0.3	0.2	0.2	0.5	0.5

表　各条件に対するアミノ酸の生成量

数値100 が3 μmol に対応する。

B 211

n－Siを用いた複合電極系の光電池特性と有機物分解反応

早稲田大学理工学部

○弘田　成弥、林　秦敏、仲森　智博、逢坂　哲彌

1．目的　耐食性向上の目的で、n－Si に Fe_2O_3、RuO_2、Pd、またはこれらを複合化して被覆した電極の光アノードとしての特性を研究してきたが、ここではこれら複合電極の光電池特性と有機物添加効果について検討を加えた。

2．方法　n－Si（抵抗率5～7Ω・cm）上への 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、Pd被覆は真空蒸着法、RuO_2 被覆は $RuCl_3$ の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。光電池の電解液は0．2MKOHを用いレドックス系として $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$、I_2/I^- を添加した。また、有機物としてカルボン酸を0．5M Na_2SO_4 に添加した。対極には白金を用い、光源には500Wキセノンランプを使用した。

3．結果　Fig．1に RuO_2 を被覆した Fe_2O_3／n－Siヘテロ接合電極と、単に RuO_2 をn－Si上に被覆した電極の光電池特性を示す。ヘテロ接合を形成することにより短絡光電流は増大していることから Fe_2O_3、n－Si両方の正孔が効率よく電極表面に到達していることがわかる。しかし、RuO_2／n－Si電極のfill factorが51．46％であるのに対し、ヘテロ接合電極は25．60％と小さいためにエネルギー変換効率は伸びない。これは、Fe_2O_3 膜の抵抗が大きいことによると考えられる。

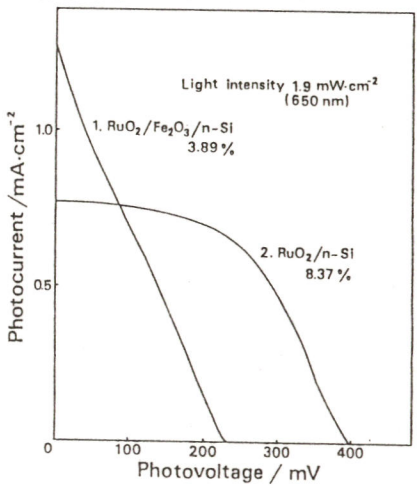


Fig.1 Photocurrent-voltage characteristics
1: RuO_2/Fe_2O_3/n-Si cell in 0.2 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.01 M $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0.2 M KOH.
2: RuO_2/n-Si cell in 1.0 M KI, 0.1 M I_2 and 0.2 M KOH.

次に有機物としてカルボン酸を添加すると、飽和光電流が増加することが観測された。Fig．2にシュウ酸を添加した Fe_2O_3／n－Si電極における電流－電位曲線を示す。シュウ酸添加0．1Mで飽和光電流は1．62倍に増加し、すでに報告したアルコール系[1]よりも著しい増加効果がみられる。

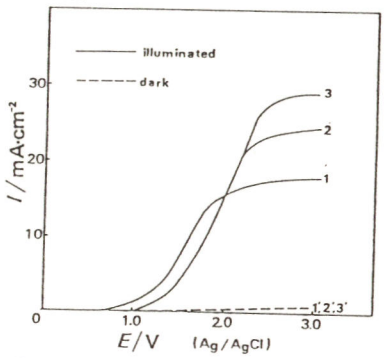


Fig.2 Effect of $(COOH)_2$ on photocurrent at Fe_2O_3/n-Si electrode in 0.5 M Na_2SO_4. $(COOH)_2$ concentration; 1: 0 M, 2: 0.05 M, 3: 0.10 M.

1）北山博嗣、江尻清美、弘田成弥、逢坂哲彌、電気化学、51、408（1983）
N．Hirota、T．Hayashi、T．Nakamori、T．Osaka

B 212

光触媒による水性ガス反応

北海道大学 触媒研究所
○山口経一，佐藤真理

序．水性ガス反応は一般に，高温に熱した石炭と水蒸気との反応により製造される。

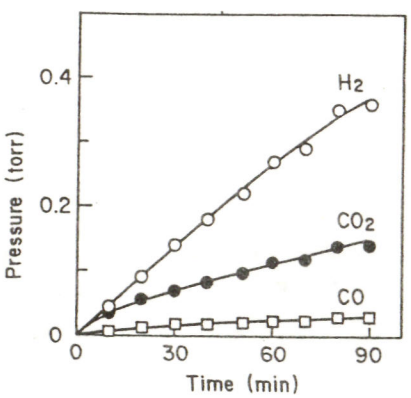
$$\begin{cases} \text{水性ガス主反応} & C + H_2O = H_2 + CO, \quad \Delta G = 100\,kJ\,mde^{-1} \quad (1) \\ \text{水性ガス副反応} & C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2, \quad \Delta G = 63\,kJ\,mde^{-1} \quad (2) \end{cases}$$

光触媒において，活性炭と水とから反応(2)が起こることは既に報告されており，その量子収率は室温で約2%である。我々は，量子収率をさらに高めること，および光エネルギー変換効率の高い反応(1)の選択性を高めることを目的に，種々の光触媒を用いて水と活性炭との反応を行なった。

実験．反応気体積207mlの閉鎖循環系で行なった。触媒0.3gと活性炭粉末を混合し，石英製の反応器の底に均一に広げ，室温で真空排気した後に水蒸気を導入した。反応器は水浴に浸され，一定温度に保たれた。光源には500Wの超高圧水銀灯を用いた。生成気体の分析は質量分析計によった。

結果．触媒は，水素還元した酸化物半導体粉末（TiO_2のアナターゼおよびルチル，$SrTiO_3$上に金属（PtおよびRh）を光電着して調製した。調製時に用いた有機物が触媒中に残留しているおそれがあるので，まず水単独で反応を行なった。CO_2がほとんど生成しなくなり，水分解が起こるようになった後に活性炭を加えて反応を行なった。ルチルおよび$SrTiO_3$は水分解活性をもつが，活性炭を加えても水性ガス反応はほとんど起こらなかった。一方，アナターゼは水分解にも水性ガス反応にも活性であった。

担持金属がPtのとき，生成物は主としてH_2とCO_2である。反応系中の水蒸気圧を20 torrから1 torrに下げても反応速度はほとんど変化しない。さらに水を導入し，液相で反応を行なうと主生成物はH_2とO_2に変化し，水素生成速度は低下する。水単独の反応の場合，触媒をNaOHで被覆すると水分解速度は著しく上昇するが，水と活性炭との反応にはその効果はみられない。水性ガス反応に加えて水分解が起こるだけである。自由エネルギー変化からみれば，水分解よりも水性ガス反応の方が起こりやすいにも拘わらず，条件次第で水分解が起こるということは，固体粉末である活性炭と水との反応が難しいことを示している。その理由のひとつとして，活性炭と触媒との間の接触が悪いことが挙げられよう。



Rh/TiO_2（アナターゼ，Fuji Titanium）上での水性ガス反応（水蒸気圧約20 torr）

図はRhを担持した触媒上での反応を示す。生成物に若干のCOがみられる。PtとRhとでは反応の選択性が多少異なるようである。

K. Yamaguti, S. Sato

B213

光触媒反応を利用したTiO_2粉末の光浮遊選鉱

(名工大・東大工)°加藤民彦・藤嶋昭・前川悦朗・本多健一

1. 目的

TiO_2表面に光励起したときに生じる正孔は非常に反応活性であり，TiO_2表面を撥水性処理した有機物を分解できる。演者らはすでにTiO_2表面をジメチルジクロロシランで化学修飾したTiO_2電極上で水が分解してO_2を発生するときに修飾した有機物も分解してTiO_2表面は親水性化したことを報告した。本報ではこの現象をTiO_2粉末に応用して半導体粉末の光浮遊選鉱の可能性を検討した。たとえば撥水性にして水面に浮遊させたTiO_2粉末を光照射して親水性化し水に沈ませることにより光触媒能の良いTiO_2粉末を選ぶ方法を検討した。

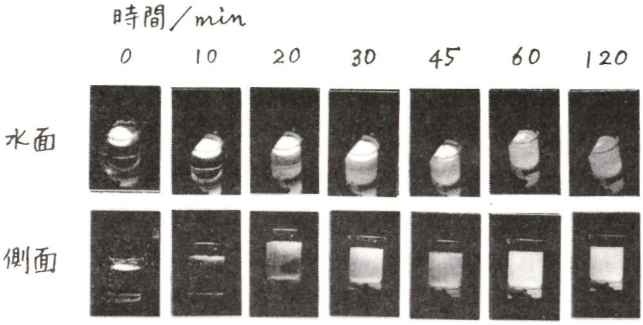
2. 方法

100mlビーカーに水100mlを入れた水面にTiO_2表面をメチルトリクロロシランで化学修飾した撥水性TiO_2粉末100mgを浮遊させた。500W超高圧水銀灯の全波長光を水面に上方から照射した。光触媒反応で水に沈んだTiO_2と水面に残ったTiO_2を沪別し乾燥して秤量した。

3. 結果

試料A（和光ルチル）の撥水性化物は光照射時間120分間後全部浮遊したままであった。試料B（和光アナターゼ）の撥水性化物は表に写真で示したように光照射により水に沈み光浮遊選鉱が可能であることがわかった。B撥水性物は光照射前全部水面全面に広がって浮遊していたが光照射10分後白い雲状になって沈み始めた。60分後大部分水に沈んだ。水面全面の浮遊物は60分後一部分に浮遊するのみになり120分後微量になった。浮遊した撥水性TiO_2が光照射で沈んだ率を光浮遊選鉱率として光照射時間との関係を図に示した。撥水性試料AとBをそれぞれKI水溶液に浮遊させて光照射し生じたホールの反応性を比較した。このときにAもBも化学修飾有機物の分解をおこさなかった。AよりBの水溶液の方が濃い黄色に着色してBの光触媒能が大であることを示した。AとBを1:9の比に混合した撥水性試料の光照射の結果を図に示した。AとBの混合物から光浮遊選鉱によりBを選ぶことが可能であることがわかった。

表 試料Bの光浮遊選鉱



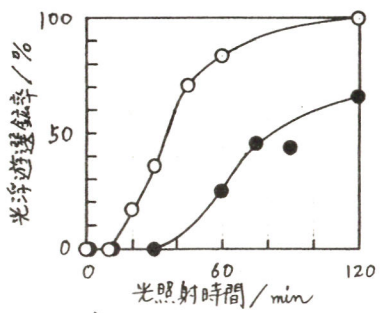


図 試料Bの光浮遊選鉱
○：試料Bのみ浮遊
●：AとB混合試料を浮遊

T. Kato, A. Fujishima, E. Maekawa, K. Honda

B214

n型酸化チタン／水溶液界面に於ける光によって生成する表面準位に対する溶液種の効果

東大生研

○相樂隆正，會川義寛，鋤柄光則

1. 目的 我々は先に，n型酸化チタン／水溶液界面に於て光により表面準位が生成することを報告したが，この表面準位は酸化チタンの表面の酸性水酸基 OH_a^- が光生成正孔により酸化された $O_a^{2-/-}$ 準位であり，そのエネルギー ε_{ss} は伝導帯端の下 1.47eV にあり，pH＝0.4での最大密度は $6.5\times10^{13}cm^{-2}$ であった。この表面準位は光生成キャリアの表面再結合中心として働き，暗状態で伝導帯電子を捕獲して消滅する。本報告では，この表面準位の挙動に対する溶液のプロトン濃度の影響及び還元剤添加の効果を検討することを目的とした。

2. 方法 酸化チタンには真空還元してn型としたドープ密度 $5\times10^{18}cm^{-3}$ の単結晶を用い，(001)面を水溶液と接触させた。測定系はこの $n\text{-}TiO_2$ ／水溶液界面を作用極とする光電気化学三極セルとし，参照極及び対極には銀／塩化銀及び白金板電極を用いた。溶液には1 mol/l の $HClO_4$, $NaClO_4$, $NaOH$ の混合水溶液，又は燐酸塩水溶液を用いた。又，還元剤には Cl^-, Br^-, Fe^{2+}, Mn^{2+} 等を用いた。界面への光照射には 500W Xe ランプ光を分光した350nmの単色光を用いた。測定中は窒素を溶液中に通気した。

3. 結果 光照射によって生成した表面準位は，電極電位をカソード掃引する際のカソード電流ピーク i_w によって消滅し，その電荷量は表面準位密度に対応する。十分なアノード分極下で生成する表面準位密度は光強度の増加とともに飽和するが，その値は溶液のpHには依存しなかった。又この i_w のピーク電位は，$pH<pH_{pzc}$ ではフラットバンド電位に対して変化しなかったが，$pH>pH_{pzc}$ では負側へシフト（$-25mV\ vs\ V_{fb}/pH$）した（図1）。さらに再結合電流 i_r 及び電子占有表面準位消滅に対応する電流 i_c（図2）のピーク電位は等しく，かつ両者とも i_w のピーク電位と同様なpH依存性を示した（図1）。この i_c の減衰の時定数はpHの増加とともに増加した。以上の結果より光照射により OH_a^- から生成する表面準位 $O_a^{2-/-}$ の数はpHに依存しないこと，又，i_c がプロトン捕獲反応であろうことがわかった。しかしながら図1に示した i_w, i_r, i_c のピーク電位のpH依存性については未だその原因は不明である。又，$\varepsilon^0_{redox}>\varepsilon_{ss}$ なる還元剤を溶液に添加すると，i_w, i_r, i_c いづれも消失し，光照射下でも再結合が起きないことがわかった。

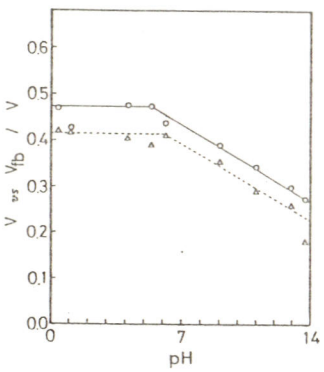


図1．i_w のピーク電位（—○—）と，i_r 及び i_c のピーク電位（---△---）のpH依存性

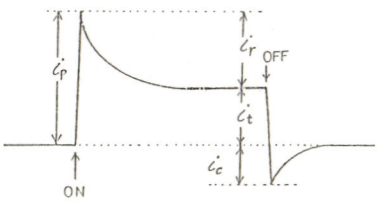


図2．光電流の過渡応答

T. Sagara, Y. Aikawa, M. Sukigara

B 301

複合系半導体光触媒の設計

大阪大学産業科学研究所　○神戸士郎、藤井政俊、川合知二、河合七雄

目的）TiO_2 や CdSなどの光触媒では固定されているバンドギャップや伝導帯・価電子帯の位置を自由に変化させることができれば、それらの活性に及ぼす効果を系統的に調べることができる。　これまでに、Cd(S,Se) 固溶体の Se/S 比を変えて価電子帯の位置を徐徐に動かし水素発生に及ぼす効果を明らかにした。　今回は (Zn,Cd)S 固溶体の陽イオン置換の効果を明らかにするために、Zn/Cd 比と水素発生の関係、Pt担持の効果を調べたので報告する。

方法）　硫酸カドミウムと硫酸亜鉛を所定の比で水溶液とし、これに硫化水素ガスを導入し (Zn,Cd)S として共沈し３５０℃で２時間加熱した。　光触媒としては (Zn,Cd)S とそれに13wt% 白金をメノウ乳鉢で混練したものの二種類を使用した。　結晶構造はＸ線回折で、フラットバンド電位はスラリー電極法で、バンドギャップはＰＡＳでそれぞれ測定した。　水素発生は、３００mgの光触媒、水２０ml、メタノール２０mlを封入し脱気後５００W Xe ランプで光照射し行った。

結果）試料は全組成領域で高温型と低温型とが共存し、Zn 量が減少するに従って結晶性が向上する。　この試料を用いたZn/Cd 比と水素発生の量子効率の関係は、白金を担持したものと未担持のものでは全く異なっていた（図１，図２）。　白金を担持しない場合、Zn/Cd 比が増加すると量子効率も大きくなるのに対し、白金を担持した場合は、Zn/Cd 比が大きくなると逆に量子効率は小さくなる。　光照射下における(ママ)フラットバンド電位は、各光触媒の吸収光量が同じであれば、ZnS の方が CdSより負の位置にあったので、白金を担持せず過電圧の大きい場合はフラットバンド電位が水素発生効率を決めると考えられる。

一方、白金を担持すると水素発生の過電圧が律速ではなくなり、その組成依存性はバルクの状態、つまり結晶構造－高温型と低温型－あるいは結晶性などによると考えられる。また白金担持の効果は、粒子のフラットバンド電位が水素発生レベルに近く過電圧が律速になっているものほど増加する。

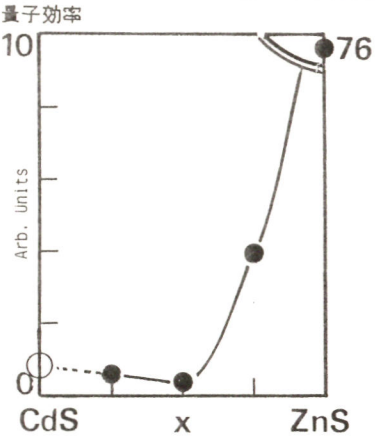


図１　$(Zn_x, Cd_{1-x})S$に対する水素発生量子効率の依存性

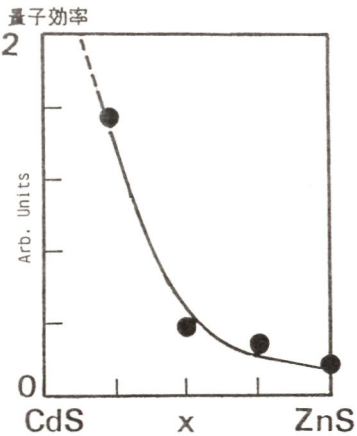


図２　$(Zn_x, Cd_{1-x})S$ / Pt に対する水素発生量子効率の依存性

S. Kambe, M. Fujii, T. Kawai, S. Kawai

B 302

半導体微粒子の光触媒活性と電子物性（II）

大阪大学　産業科学研究所　　藤井政俊・川合知二・中松博英・河合七雄

序　微粒子半導体光触媒の水素発生活性は、電極の物性だけでは説明できず、微粒子の光照射下での電子のエネルギーの測定値によりはじめて整理できることを前回報告した。今回は、(1)光照射により粒子内に蓄積した電子が水素発生ではなく、溶液中のH^+の粒子内への取り込みに用いられ、色が顕著に変化する例が見つかったので報告する。また、(2)微粒子の電子のエネルギー測定で得られる光誘起電流に着目し、光触媒を光エネルギーの化学エネルギー変換物質としてだけでなく、電気エネルギー変換物質として用いる可能性を探った。その結果 CdS/Pt で大きな電流が観測されたので、これについても報告する。

実験　（１）水、有機物（エタノール、酢酸、ギ酸）の混合溶液にWO_3微粒子を懸濁し 500W Xe光を照射する。発生した気体はガスクロマトグラフで分析・定量し、微粒子は粉末X線回折法により分析した。　（２）前回と同様のスラリー電極法を用いた。電流値はポテンシオスタットにより一定バイアス下で測定した。

結果・考察　（１）WO_3バルクのフラットバンドポテンシャルは、約 +0.3 V (vs.NHE) であり、前回報告した電子蓄積効果を顕著に示すIn_2O_3とほぼ同じである。ギ酸溶液中にWO_3微粒子を入れ光を照射すると、In_2O_3の場合と異なり水素発生は見られず、粒子は黄色から濃青色に変色し、同時にCO_2が発生する。CO_2の発生は、WO_3内に生成した正孔によるギ酸の酸化を示し、変色はタングステンブロンズ(H_xWO_3)の形成を示していると考えられる。X線回折法により濃青色に変化した微粒子を分析した結果 H_xWO_3 ($0.15<x<0.23$) のパターンと一致し、又発生したCO_2の総量からギ酸の分解によって生成したHを算出するとWO_3粒子にたいし 0.17mol% であった。これから、光照射によって粒子中に生成した電子が溶液中のH^+を粒子内に取り込み H_xWO_3 を形成し、変色させていることがわかった。この現象は、光インフォメーションストーレッジなどに応用できると思われる。（２）表２にバイアス +0.4 V(vs.Ag/AgCl) 下における種々の条件下での光誘起電流値を示す。TiO_2単独に比べ TiO_2/Pt の方が電流値が大きくなっているのは、TiO_2から直接電子が移るだけでなく、発生した水素から再び電子が電極に移るためと考えられる。CdS/Ptは可視光を利用でき、高い水素発生活性を示すエタノール塩基性溶液を用いると、 12mA という大きな光誘起電流が観測された。この様な光誘起電流と水素発生をうまく組合わせると、光触媒を用いて光エネルギーを電気・化学エネルギーに変換できると思われる。

Table 1. The colour change of WO_3 in the presence of various organic substances. 500 W Xe-Lamp irradiation.

Particle	Solution	Irradiation	Colour
WO_3	H_2O	—[a]	—[b]
WO_3	H_2O	*hv*	—[b]
WO_3	aq. $MeCO_2H$	*hv*	—[b]
WO_3	aq. EtOH	—[a]	—[b]
WO_3	aq. EtOH	*hv*	Dark green
WO_3	aq. HCO_2H	—[a]	—[b]
WO_3	aq. HCO_2H	*hv*	Dark green
WO_3/Pt	aq. HCO_2H	—[a]	Green
WO_3/Pt	aq. HCO_2H	*hv*	Deep blue

[a] Dark. [b] No colour transformation.

Table 2.

cat.	red.	I/mA
TiO_2	EtOH	0.009
TiO_2/Ag		0.006
TiO_2/Pt		0.5
CdS/Pt	HCOONa (pH9)	3
	EtOH (7)	0.1
	EtOH (14)	12
	Na_2S (13)	0.6

M.Fujii, T.Kawai, N.Nakamatsu, S.Kawai

B 303

光触媒反応における表面の効果 — 光デポジション法によるPtの析出形態と光触媒活性

（阪大　産研）* 中松博英，川合知二，是枝淳夫，河合七雄

半導体光触媒では、酸化・還元反応が1つの粒子表面上で同時に進行するので、還元反応の場であるPt粒子の光触媒表面での分散及び接合の状態は光触媒活性に大きく影響すると考えられる。又、光触媒調製に用いられる光デポジション法は、セラミックス粒子への機能の付加などの応用が検討されており、光デポジション法による金属の析出形態及び接合状態の観察及びコントロールは重要である。　今回、光デポジション法によりTiO_2表面上に析出させたPt粒子の形態を電子顕微鏡で観察した結果、用いる還元剤の種類を変えることにより析出形態をコントロールできることがわかった。これら光触媒を用いて反応活性との関連を調べた。

実験　TiO_2（片山化学特級，粒径1μm以下）表面に、K_2PtCl_6溶液から1wt%のPtを析出させた。光源のXeランプの光量を減衰させて、1～2時間でPt析出による黒化が始まるようにした。

結果と考察　写真に示すように、光デポジション時の還元剤をEtOHとしたとき粒径が1～4nmのPtが密に存在し、MeOHでは、10nm以上に成長したものが多く、Pt粒子間の距離が大きいことが特徴である。CH_3COOH > MeOH, i-PrOH > EtOHの順にPt粒径と粒子間隔が小さくなり、Pt粒子の分散が良かった。粉末の色もこの順序で黒く、Pt粒子の分散度と対応していると考えられる。この順序でPt析出速度が大きく、還元剤の酸化電位の順序と関連すると考える。光量やK_2PtCl_6の濃度を変えたが、還元剤を変えたときほどの大きな変化ではなかった。

マイクロビーム（<5nmφ）の電子回折を見ると、析出した10～30nmのPt粒子は単結晶であり、TiO_2結晶と一定の方位関係を保って成長していた（写真2）。PtとTiO_2の接触角は小さく、密着性の高い接合をしていると考えられる。

表に示すように、PtとTiO_2の重量比は等しくとも、光デポジション時の還元剤の種類によりH_2発生速度は3～10mlh^{-1}と大きく異なる。EtOHの場合はPt分散度が高いにもかかわらず、分散度の最も低かった熱還元の場合と同程度である。Ptの粒径やPt粒子間の距離が適当なものが光触媒活性が高いと考えられる。

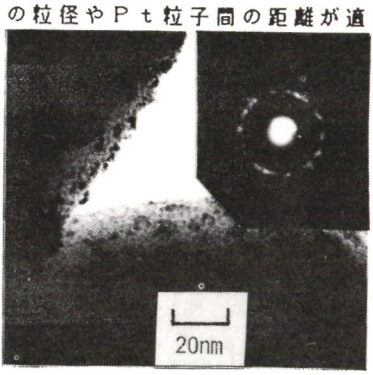


写真1　EtOHを用いて析出

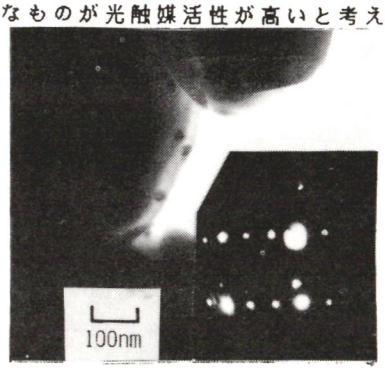


写真2　MeOHを用いて析出

表

還元剤	H_2/mlh^{-1}
EtOH	3.0
i-PrOH	8.2
MeOH	7.3
CH_3COOH	10.8
熱還元(HCOOH)	2.9

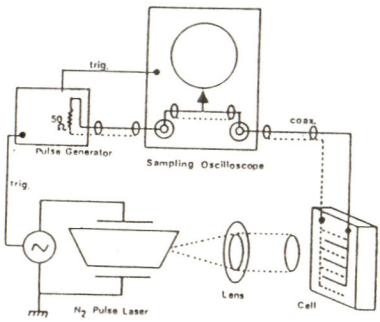
B 304

T.D.R.法による光触媒反応の検討（II）

（東京大学工学部）○中林誠一郎 藤嶋昭，本多健一

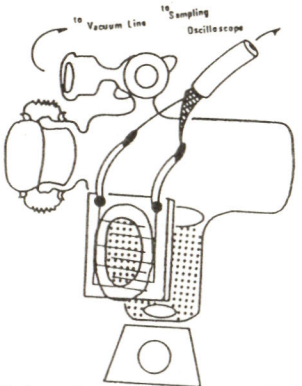
1．目　的． 溶存酸素を除いた状態で，T.D.R測定が可能な反応容器を工夫し（図.2），おもに，EtOH中にケン濁したTiO2（P-25，エアロジル）粉末上で進行する光触媒過程について検討した。

2．方　法． 図1に，以前より使用しているT.D.R測定系の概略を示す。測定法の詳細については，既報なので（電化．1983，秋，筑波）詳しくは述べない。おおまかにいって，T.D.R測定とは，光触媒反応の進行に伴なって変化する触媒粒子ケン濁系の誘電物性をIn-Situに測定することによって，反応の進行にともなって触媒粒子中に単一電荷が貯えられてゆく様子を調べる手法である。

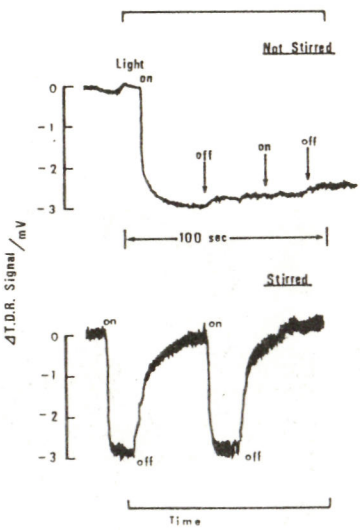


【図1．T.D.R.測定系概略】

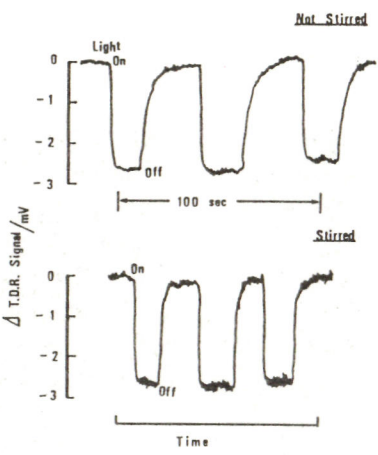
3．結　果． 脱酸素下のEtOHの中で安定にケン濁しているP-25に，紫外線を照射した際に表われるT.D.R信号の変化を反応時間に対して記録した。図3は，その典型例である。T.D.R信号の変化は，光励起を開始した後，10秒程なで飽和に達し，溶液を静置している限り光励起を停止した後も，少くとも50秒以上はほぼ一定の値を保つ。さらに，図3(上)に示したように，この飽和条件のもとで光励起をおこなっても，有意な信号変化は観測されない。一方，溶液を磁気カクハンしながら，同上の測定をおこなうと，図3(下)に示した様に，光励起を止めるとT.D.R信号はBack Groundへ回復する。図4は，同上の測定を酸素共存下でおこなった結果である。以上，いつくかの実験結果を考え合わせると，溶液中に，電子受容体である酸素分子が含まれない場合には，触媒粒子の帯電が長時間続く事が考えられる。



【図2．閉鎖型 T.D.R. Cell】



【図3．O2 free T.D.R 測定】



【図4．O2共存下 T.D.R 測定】

S. Nakabayashi. A. Fujishima.
K. Honda.

B 305

ローダミンBによる分光増感光電流の再検討。－基板半導体の影響。

（東京大学工学部）中尾正史・伊藤公紀・渡辺 正・本多健一

1．電気化学的分光増感の反応機構を議論する際に，基板となる半導体の特性，特にそのドナー濃度が反応のメカニズムに影響することはすでに知られているが，詳細な検討はなされていない。本発表では，一連にドナー濃度を変化させた基板による分光増感光電流の量子収率と色素のけい光強度の変化を調べることによって，反応機構を追求した。

2．光電流測定は一般的な方法で行った。基板上に付着した色素の吸収およびけい光スペクトルを測定し，相対的なけい光強度を出した。ガラス上にCVDやスプレーパイロリシスで数百～千Åの SnO_2，ZnO等の膜を作成し，基板として使用した。

3．種々のドナー濃度（N_D）をもつ SnO_2 膜を用いて測定したローダミンB（RhB）に基づくけい光強度の変化（I_f）及び最大の光電流量子収率（η_{max}）を表1に示した。I_fはガラス上での値を100として規格化した。この結果，$N_D \leq 10^{19}cm^{-3}$の時の基板によるけい光の消光確率は約40%で，それはN_Dの増加により70%近くまでふえる。このことはN_Dが大きい所で伝導電子による消光が起こっていることを示唆している。一方，η_{max}はN_Dの増加につれて大きくなる傾向を示している。仮にけい光の消光が励起色素から基板への電子移動によって生じたとするとη_{max}として40%程度が期待できる。ここでは20%に近い値が得られたが，一般にη_{max}としては数%と報告されており，なぜそのような低い効率なのか，今の所明確な答えはない。表1で示したa，d～fについて，その光電流量子収率（η）のハイドロキノン（H_2Q）濃度依存性を図1に示した。測定は10^{-5}M RhBと0.1M $NaClO_4$を含むアセトニトリル溶液中で，555nmの光照射，+0.5V vs.Agの下で行った。$[H_2Q]=0$の時のηは約0.01で，どの場合もほぼ等しかった。$[H_2Q]$が増すにつれてηも増大するが，その様子はN_Dの大小により異った。すなわちN_Dの比較的小さいaとdではH_2Q添加によるηの増加はせいぜい2倍だったのに対して，eとfでは15～20倍に達した。このことはH_2Qの添加効果（強色増感）の機構を考察する上で1つのきがかりとなろう。$[H_2Q]\simeq 10^{-2}$Mでいずれの場合も最大となり，以後ηが減少する。このηの減少は溶液中のRhBのけい光の消光（図中の右上に点線で示した。）の様子とよく対応している。このことは色素励起体の還元により生じた色素アニオンからの半導体への電子注入は起こりにくいことを示唆している。他にZnO基板の影響も調べた。

表1. けい光強度と量子収率のドナー濃度依存性。

	N_D/cm^{-3}	I_f	$\eta_{max}/\%$
a	4.3×10^{18}	58	1.5
b	5.3×10^{18}	60	-
c	1.4×10^{19}	59	
d	2.3×10^{19}	56	3.3
e	1.3×10^{20}	34	19
f	1.2×10^{21}	31	16

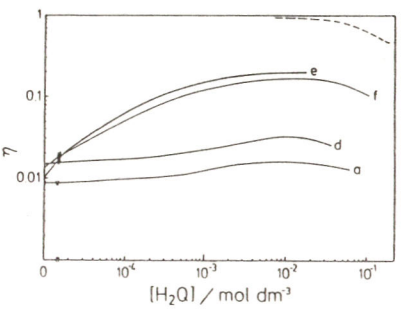


図1. 光電流量子収率のハイドロキノン濃度依存性。

M. Nakao, K. Itoh, T. Watanabe, and K. Honda

B 306

金および酸化スズ透明電極での色素増感機構

東京工業大学・工学部

°井上祥史　佐治哲夫　藤平正道　青柳茂

1. 目的　色素増感光電流のメカニズムには、空間電荷層による電荷分離と光ガルバニ効果の二つが知られている。半導体および金属電極の表面近傍を選択的に光励起することによってこれらのメカニズムの比較検討をおこなった。

2. 方法　色素：ローダミンB（RhB），還元剤：5mM ヒドロキノン（H_2Q），0.5mM キノンのpH 3の水溶液を一回の全反射しみ出し波（ATR）を用いて最大吸収波長で光励起した。作用電極には SnO_2 および Au 蒸着膜の透明電極（OTE）を用い、電位はポテンショスタットにより 0～0.5 V vs Ag/AgCl の間に設定した。

3. 結果　図1に入射面に平行な偏光で観測したAu OTEでのATR吸光度（OD）と光電流（i_{ph}）の作用スペクトルを示す。SnO_2 OTEを用いてもほぼ同様な形状が得られ、メチレンブルーの系の結果からもモノマーバンドにおける光量子収率が優位であることがわかる。図2にATRモードおよび透過光（Tr）モードの i_{ph} のRhB濃度依存性を示す。溶液相へのATR波のしみ出しの厚さは Au OTEで 2×10^4 Å，SnO_2 OTEで 3.4×10^3 Åとなり、溶液相からのODへの寄与は無視できるほどちいさい。またATRで観測される i_{ph} にも濃度に比例すると考えられる溶液相の部分が少なく，見かけ上表面吸着種からの寄与が大きいことを示しており、金属表面で消光されると考えられている Au OTEの結果も注目される。図3には光電流の量子収率 Φ =（電子数）／（吸収された光子数）のRhB濃度依存性を示した。ATRモードで蛍光強度を観測するとAu電極表面上での蛍光量子収率が石英、SnO_2に比して低下することから、Au OTEでの Φ の値の溶液相からの寄与を評価することができる。このことから SnO_2 OTEでの吸着種による各濃度での Φ の値を見積ることができる。i_{ph} の濃度依存性についてのメカニズムを検討する。

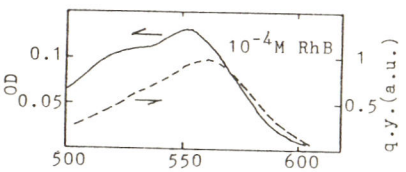


図1

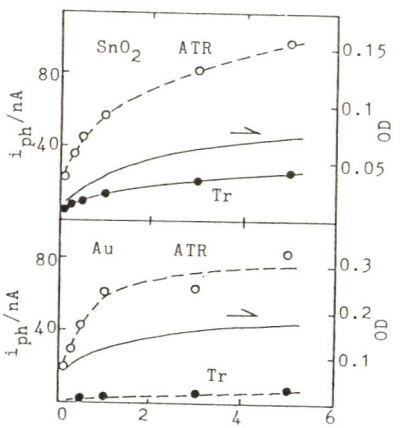


図2

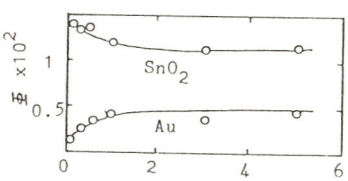


図3

S. Inoue, T. Saji, M. Fujihira, S. Aoyagui

B 307

電解共析法で造ったⅢ-Ⅴ族元素の二元系共析皮膜の光変換機能について

名古屋工業技術試験所 ○中川一兵，伊勢田耕三，清水 泰

目的 Ⅲ-Ⅴ族化合物型半導体は，優れた光変換機能を有しており，これまでにその光電極特性について数多くの研究例がある。本研究は，水溶液から電解共析させて作ったGa-As等の二元系厚膜（～5μm）の光変換機能について調べる目的で行われた。電解条件の検討，厚膜の組成，光吸収，光応答性および光電池の出力について調べた。

方法 良質のⅢ-Ⅴ族二元系共析厚膜で組成比が1に近似するような電解条件（[As]/[Ga]の濃度比，カソード電流密度，pH，錯化剤）を決定し，得られた共析皮膜（銅板上）について，EPMAで組成を求め，分光光度計で光吸収を測定し(250～850 nm)，光電池：Pt|0.5M H_2SO_4 - Fe^{2+}/Fe^{3+} - KI - I_2|M（M = nGaP単結晶，nGaP基板上のGa-As皮膜，銅板上のGa-As皮膜）の電池出力，光応答性について500Wのキセノンランプを使って調べた。

結果 図1に，Ga-As系のカソード電流密度と組成比（As/Ga）の関係を示した。組成比は電流密度により指数関数的に変わる。金属イオン濃度比（[As]/[Ga]を適当な範囲に選定すれば皮膜の組成比が1になるよう条件を決定できることが分かった（図1の◌印）。皮膜は半光沢で，若干の酸素又は水酸化物を含むと考えられる。図2に，各種光電極の電池出力を示した。電池の出力は，大略 単結晶 > 単結晶上のGa-As皮膜 > 銅板上のGa-As皮膜の順に半減している。共析皮膜の光応答性，光電極特性は，組成比，純度，ドーピング剤（Zn(P型)，Te(n型)）に依存することが分かった

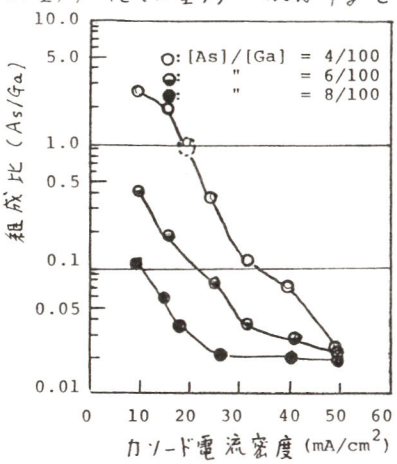


図1 電流密度と共析膜の組成比

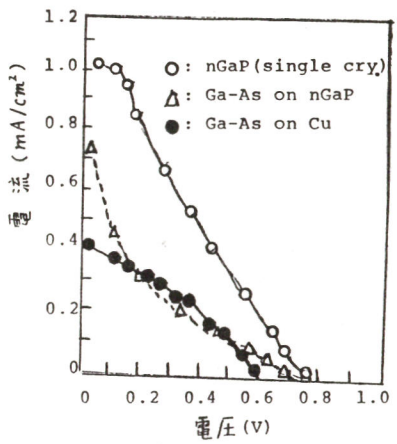


図2 各種光電池の出力

(I. Nakagawa, K. Iseda, T. Simizu)

B 308

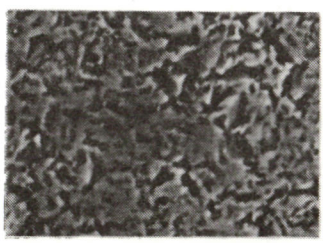
αFe_2O_3 を基体にした導電性酸化物半導体の光変換機能について

名古屋工業技術試験所 ○中川一兵，伊勢田耕三，高木弘義

目的　共沈法で作った Fe_2O_3 (1～8 wt.% Sb_2O_5) の導電性粉末を焼結して得た αFe_2O_3 (1～8 wt.%) 焼結体の光変換機能について調べる目的で本研究を行なった。Fe_2O_3 (1～8 wt.% Sb_2O_5) の微粉末および焼結体の製造条件について検討し，焼結体の光吸収，光応答性および光電池の出力を測定して光変換機能を調べた。

方法　共沈法による Fe_2O_3 (1～8 wt.% Sb_2O_5) の微粉末を空気中 500°C で 1 hr 仮焼した粉末をラバープレスで厚さ約 1mm，直径 15 mm のペレットにして，1200°C で 1 hr 焼結させた。焼結体の組成を EPMA により分析し，さらに反射電子像を撮って Fe_2O_3 中の Sb_2O_5 の分布を調べた。X 線回折によりヘマタイトであることを確認した。25°C における低抗値は数 Ω/cm であり高い導電率を有する n 型の半導性を示した。分光光度計で波長 250～850 nm の範囲について光吸収を測定した。光電池：Pt | 0.5M H_2SO_4 | αFe_2O_3 (5 wt.% Sb_2O_5) の光応答性および電池出力を 500 W のキセノンランプを使って調べた。

結果　写真に αFe_2O_3 (5 wt.% Sb_2O_5) 焼結体の反射電子像を示した。Sb_2O_5 が 5 wt% 以上になると粒間に Sb_2O_5 が析出して粒間にブリッジを形成する。焼結度は約 80% 程度であった。光吸収は約 300 nm あたりから吸収が起こり，なだらかな吸収曲線が観察された。αFe_2O_3 (5 wt% Sb_2O_5) の表面に SnO_2 の薄膜をコーティングした場合，光吸収率が増大する効果が認められた。図に無コーティングの αFe_2O_3 (5 wt.%) Sb_2O_5 の焼結体を光電極に用いた場合の光電池の暗時と光照射時の出力を示した。光応答性は良好であり，光起電力効果による発生電圧は最大 0.6 V を示した (図 2)。難点は電流値が小さい。



焼結 αFe_2O_3 (5 wt.% Sb_2O_5)

写真　反射電子像

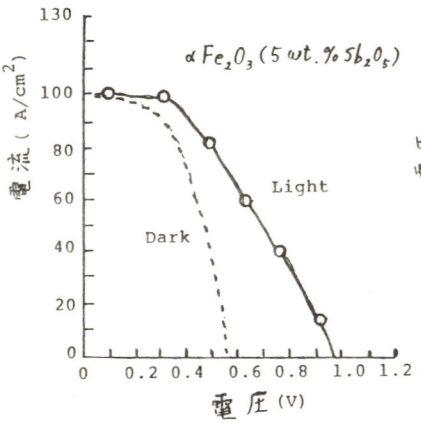


図1　光電池の出力

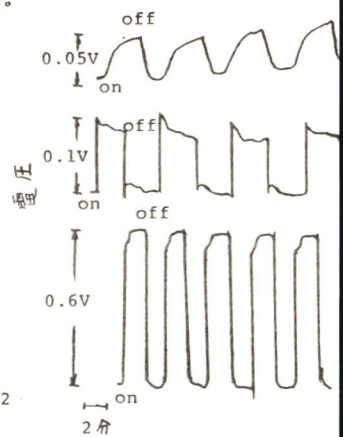


図2　光応答性

(I. Nakagawa, K. Iseda, H. Takagi)

B 309

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(II)

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応答光電流は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)に対する情報を含んでいると思われるが，その解明はなされていない。我々は，前回，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 YG500)の3倍波(波長：355nm，パルス巾：100ピコ秒，～80μJ/pulse)あるいはナノ秒窒素レーザー(Molectron，波長：337nm，パルス巾：10 nano sec，～1mJ/pulse)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．光電流は，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。

3.結果：レーザー光パルスによって生じる光電流はアノード光電流であり，レーザー光強度に強く依存した．光電流は約400nJ/pulse (～7×10^{12}光子/cm^2)以上の光強度に対し飽和現象がみられた．それ以下では，ほぼ光量に比例したアノード光電流が流れた．実験は，光電流が光量に比例する領域で行った。今回はとくにピコ秒(～100ps)レーザーを用い，光電流の立ち上がり領域にも注目した．結果を図1に示す．立ち上がりは指数函数的で約9nsであった．用いた光電極セルの回路応答は1ns以下であるので，この立ちあがりは，光電極過程によるものと考えられる．redox剤に殆んど依存しないことから空間電荷層内での電荷分離速度に対応すると考えられる．次に興味あるのは図2に示した500～1000ns領域でみられる遅い立ち上がりである．これはredox剤に依存することから半導体/溶液界面での電子移動速度を反映していると考えられる．

Fig.1

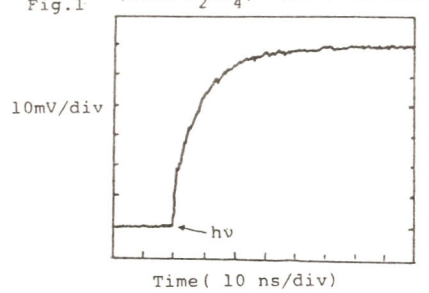
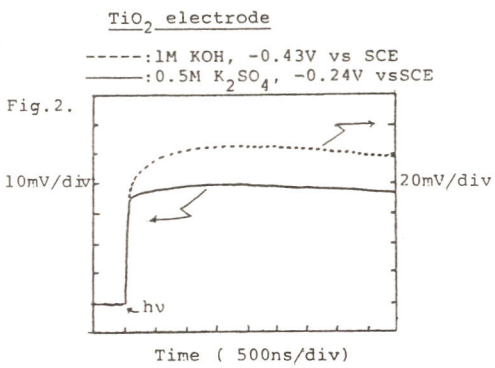


Fig.2.



T.SAKATA and K.HASHIMOTO

B 310

光電極反応の過渡応答の測定(3)。CdS電極の光電流初期応答。

(東京大学工学部) 中尾正史・伊藤公紀・本多健一

1. n型半導体電極で得られるカソード光電流は特異な現象として興味をもたれているが，その起因は明らかにされていない。本発表ではカソード光電流が得られるn型CdSを用い，それに基づく光起電力の過渡応答の測定より，カソード光電流の発生過程を追求した。

2. 定常光電流の測定はキセノンを光源とした通常の定電位法で行った。また過渡応答の測定にはナノ秒パルス幅をもつN_2レーザー並びにそれによって励起された色素レーザーを光源とし，開回路中の負荷(10kΩ)で発生する光起電力をトランジェントメモリー(10MHz帯域幅)及びサンプリングオシロ(1GHz)でモニターした。電極の溶解を抑えるために0.5M Na_2Sを含んだ0.5M NaOH水溶液を電解質溶液とし，銀線，白金線を参照極と対極とした。厚さ1mmのCdS単結晶を電極とし，接合金属としてInとAgを用いた。それぞれCdS/In型，CdS/Ag型電極と呼ぶ。

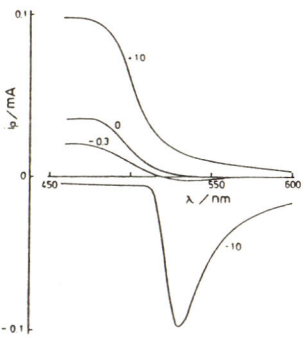


図1. CdS/Agの光電流スペクトル。

3. CdS/Ag型電極による定常光電流スペクトルは図1のように分極状態で著しく変化した。特に−1V vs.Agで大きなカソード光電流が観測されること，−0.3V vs.Agでは照射波長によって光電流の流れる方向が変わることが興味深い。なおカソード光電流はCdS/In型電極ではまったく観測されなかった。

次にCdS/Ag型電極に種々の波長のレーザー光を照射した際に得られた初期応答を図2，3に示した。+1，−1V vs.Agどちらの分極でも470nm照射では負方向への光起電力の立ち上がりが観測されたのに対して，545nmと570nmにおける初期応答は正の起電力の立ち上がり，すなわちカソーディックな光応答となることが明らかになった。CdS/In型電極ではこのような正の立ち上がりは見られないことより，図2で得られたカソード光電流がCdSとAgの接合に起因していることが示唆される。以上のことは，一般にn型半導体で得られる光カソード効果は，半導体−金属界面に生じたポテンシャル障壁によるものと推察される。

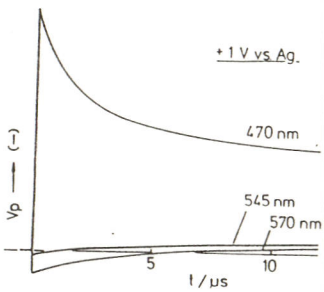


図2. 初期応答1.

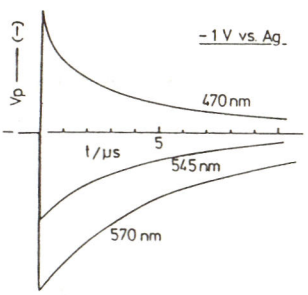


図3. 初期応答2.

このように過渡応答を測定することによって，作成した接合界面が，期待していたものとなっているかどうかを詳しく検証できる。また，2つの界面が考えられる時，それぞれの界面における電荷分離の速度や効率等も詳しく検討できる。2つの界面のモデルシュミレーションを試みている。

M. Nakao, K. Itoh, and K. Honda

B 311　光電極反応の過渡応答測定（4）酸化物半導体薄膜電極における光電流初期過程について

東大工　○伊藤公紀、中尾正史、中林誠一郎、本多健一

1．酸化物半導体は安価な光電極材料、特に水分解用光アノードとして重要である。また薄膜材料は膜厚や成分の制御が比較的容易であり、電極の自由な設計を行うのに適している。本報告では幾つかの酸化物半導体薄膜電極（主として Fe_2O_3）の光応答を、パルスレーザーを用いて検討した。

2．測定方法については前報を参照されたい。試料は主にスプレイパイロリシス法で作製した。ITOあるいはT0基板を所定の温度に熱し（300～400°C）窒素をキャリアーガスとして金属塩のエタノール溶液を噴霧した。金属塩としては、$FeCl_3$, $SnCl_4$, $Zn(CH_3CO_2)_2$ をそれぞれ Fe_2O_3, SnO_2, ZnO 用に用いた。

3．図1に Fe_2O_3 薄膜電極の Mott-Schottky プロットを示す。Iの領域からドナー密度 $3.8\times10^{16}\,cm^{-3}$、厚さ $d\sim3000\,Å$ を得た。dは干渉色から推定した値と大よそ一致した。IIは深いドナー、あるいは境界層のドナーの放電、IIIは基板の SnO_2 のドナーの放電に対応すると思われる。外部電圧Vの殆んどは Fe_2O_3 層にかかるので、II、IIIの領域では Fe_2O_3 層内の電場はおよそ V/d である。～5ns、波長450nmのパルス光（N_2 レーザー励起メチルウンベリフェロン）で励起後の光起電力変化（10kΩ でモニター）を図2、3に示す。初期の立ち上がりは200ns程度で、Vが大きくなると速くなった。Fe_2O_3 のキャリア易動度を～$0.01\,cm^2V^{-1}s^{-1}$ とすると膜を横切る時間は V＝1volt で約100nsである。従って図2の光起電力立ち上がりは Fe_2O_3 膜内での光生成キャリアの電場による分離過程を直接表わしていると思われる。図3に見られる比較的速い立ち下がりは再結合過程、その後の減衰は系のCR時定数によるものと思われる。半導体－溶液界面における電荷移動速度が光過渡応答に与える影響は現在検討中であるが、種々の還元剤の効果や、モデル系として、半導体－金属接合の挙動を調べることによって有益な情報が得られると思われる。

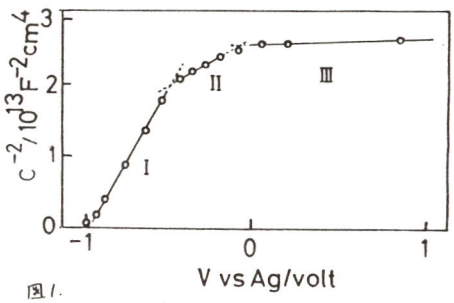


図1.

TO-Fe_2O_3 電極の Mott-Schottky プロット
Na_2SO_4 0.1M.

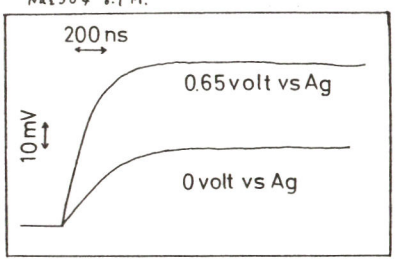


図2. TO-Fe_2O_3 電極の光応答. 対極 Ag

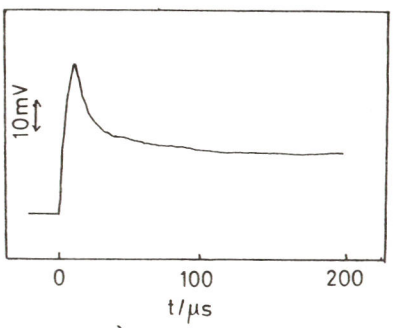


図3. TO-Fe_2O_3 電極の光応答. 0 volt vs Ag

K. Itoh, M. Nakao, S. Nakabayashi, K. Honda

B 312

SnO_2/中心金属置換クロロフィルa単分子膜電極のアノード光応答
(3) 混合単分子膜

(東京大学工学部) 渡辺 正・町田克一・本多健一

1. 中心金属置換クロロフィルa (M-Chla) 単分子膜/SnO_2電極のアノード光応答に関する従来の研究によって次の2点が判明した。(i)試みた10種類のM-Chlaのうち，光応答は6種類 (M=Pd, Cu, Hg, H_2, Mg, Zn) でのみ認められ，M=Ni, Ag, Co, Mnでは全く認められない。(ii)他の諸知見とも合わせ，M=Pd, Cu, Hgでは励起三重項 (T_1) から，M=H_2, Mg, Znでは励起一重項 (S_1) からSnO_2の伝導帯へ電子注入が起こると考えられる。そこで本研究では，非増感性のNi-Chlaを消光剤として含有する混合単分子膜電極の光応答を測定し，吸着層内における光励起後のkineticsに関する知見を得ようとした。

2. M-Chlaは Langmuir-Blodgett 法によってSnO_2表面に単分子膜として付着させ，その表面濃度はレシチンを用いて制御した。[M-Chla]/[Ni-Chla]は1とした。アクチノメトリーと膜の吸光度測定とから吸収光子数を求め，これで実測光電流値を補正することにより光電流量子収率ϕ_sを求めた。

3. Fig.1に典型的な結果を示す。T_1からSnO_2へ電子注入すると考えられるCu-, Pd-Chlaでも，S_1から電子注入すると考えられるMg-Chlaでも Ni-Chlaの添加によってϕ_s値が低下した。従ってNi-Chlaは一重項消光剤としても三重項消光剤としても機能していることがわかる。この結果を解析するため，第一近似として次のように仮定した。① Cu-, Pd-ChlaはT_1状態でNi-Chla (=Q) により消光され，その速度定数は$k_Q \exp(-\alpha/\sqrt{[Q]})$と表わされる ($[Q]^{-\frac{1}{2}} \propto$ 分子間距離)。② Mg-ChlaはS_1状態でFörster型エネルギー移動を介してNi-Chlaにより消光され，その速度定数は$k_Q'[Q]^2$ (二次元S-S消光の極限形) と表わされる。また同時にモノマー (M) から二量体 (D) へのエネルギー移動も起こり，D^*からの電子注入もある効率で起こる。

以上の仮定に基づいて計算したϕ_sの表面濃度依存性をFig. 1の6本の曲線で示す。実測値 (○, ●) との一致は概ね良好である。curve fittingから導かれるパラメータとして，たとえばMg-Chlaの二量化平衡定数 4×10^{-13} cm^2/molecule を得た。これは別の方法に基づく報告値と良く一致している。

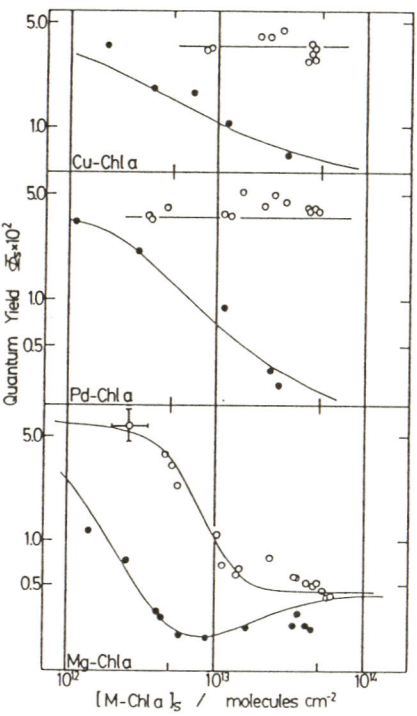


Fig.1. Dependence of the photocurrent quantum yield at a SnO_2 electrode on the surface concentration of M-Chla (M=Cu, Pd, Mg), in the absence (○) and presence (●) of Ni-Chla as a quencher.
[M-Chla]/[Ni-Chla] = 1.0.

T. Watanabe, K. Machida, and K. Honda

B 313

パラジウムシリサイド電極の光アノード特性

早稲田大学理工学部　松本　聡、弘田　成弥、○林　喬敏、遠坂　哲彌
理化学研究所　岩木　正哉、高橋　勝緒

1．目的　バンドギャップの小さいn－Siは、太陽光を効率よく吸収しエネルギー変換することに優れている。しかしその耐食性に難点があるため、表面を貴金属で被覆することにより，その劣化を防止し光アノード特性を改善する試みが行なわれている。本研究では、Si表面を被覆する材料としてPdに着目し、その複合半導体の特性を検討した。

2．方法　電極材料としては、抵抗率5～7Ω・cmの（100）面を持つn－Siを用いRCA洗浄液、フッ酸で処理した後、電子ビーム式真空蒸着法により2～5×10^{-6} Torrの真空中でPd膜を蒸着した。その後シリサイドPd_2Siを形成させるため、蒸着装置中で250℃、2～40分熱処理した。光電池特性の測定は、1．0MKI＋0．1MI_2＋0．2MKOH中で行ない、光源には500Wキセノンランプ、対極には白金を使用した。構造解析は、ラザフォード後方散乱法（RBS）により行なった。

3．結果　Table．1は、熱処理時間とPd，Pd_2Siの膜厚の関係を示したものである。この結果から、熱処理時間が長くなるに従いPd_2Si膜厚が増加し、40分熱処理後はすべてPd_2Siとなり、Pd蒸着膜の約2倍の値を示しているのがわかる。また、Pd_2Siの厚さを熱処理時間の1／2乗に対してプロットしたところ、比例関係があり、この反応が拡散律速であることが明らかとなった。この結果から300ÅのPdがすべてPd_2Siになるためには、250℃で25分の熱処理が必要であると予想される。

Table．2は、Pdを被覆したn－Si電極の電池特性を示したものてある。Pd膜が薄く、熱処理時間の長い電極のほうが良好な結果を示し、エネルギー変換効率は、50ÅPdを蒸着し10分熱処理したものが最高で、1．158％を示した。膜が薄いほどよい結果を示すのは、Pd膜による光の吸収による光量減少のためだと考えられる。また全般的にエネルギー変換効率が低いが、これはfill factorと開回路光起電力が小さいためである。従って、ひきつづき膜抵抗の低下および光電流の立ち上がり電位の改良のための改質を検討している。

Table.1 Film thickness of Pd and Pd_2Si from R.B.S. method

	THICKNESS OF Pd	THICKNESS OF Pd_2Si
300Å Pd virgin	330～360 Å	——
300Å Pd annealed for 2 min	190～260 Å	140～160 Å
300Å Pd annealed for 5 min	160～210 Å	230～380 Å
300Å Pd annealed for 40 min	——	620～710 Å

Table.2 Cell characteristics of Pd coated n-Si/ 1.0M KI, 0.1M I_2, 0.2M KOH /Pt at 78mW/cm² Xe lamp

	η	$V_{o.c.}$	$I_{s.c.}$	f.f.
300 Å Pd virgin	0.554	196 mV	10.2 mA/cm²	0.230
300 Å Pd annealed for 2 min	0.741	228	11.2	0.231
300 Å Pd annealed for 5 min	0.935	205	16.3	0.221
300 Å Pd annealed for 40 min.	0.719	204	13.2	0.208
100 Å Pd virgin	0.648	160	14.7	0.215
100 Å Pd annealed for 10 min	0.900	248	9.3	0.219
50 Å Pd virgin	0.862	235	11.2	0.255
50 Å Pd annealed for 10 min	1.158	258	12.6	0.278

η:conversion effeciency, $V_{o.c.}$:open circuit voltage, $I_{s.c.}$:short circuit current, f.f.:fill factor

S．Matsumoto、N．Hirota、T．Hayashi、T．Osaka、M．Iwaki，K．Takahashi

B 314

Au/クロロフィルa/ポリビニルアルコール/Au光電池

（大阪府立大学・工学部）○上原 赫・田中 誠

1．目的：植物の光合成初期過程に見られる高い光エネルギー変換効率をもつ有機薄膜型太陽電池開発のための新しい試みとして，色素層と高分子層との接触界面での光電荷分離を検討するために表題のサンドイッチセルを作製しその特性をしらべた。

2．方法：クロロフィルa（Chl）はホウレン草から入山ら[1]の方法で抽出精製したものを用いた。ポリビニルアルコールフィルム（PVA）はクラレ(株)より供与された光学用ビニロンフィルムVF-P #7500（平均膜厚75μ）を蒸留水中で十分に水を含ませたのち使用した。Au電極として，ダイセル化学工業(株)より提供された透明導電性フィルムCELEC®-Gを使用した。キャスティング法によりChlを電極にコートした。組立てられたセルの構造を図1に示す。電圧，電流計として北斗電工(株)ポテンシオスタットHA301および東亜電波(株)マイクロボルトアンメータPM-18Rを用いた。

3．結果：セルの可視吸収スペクトルの経時変化から，含水PVAとの接触によりChlが水和会合体を形成することが認められた。[2] このセルに光照射すると，対極（PVA極）に対して正の光起電圧を生じた（100～200mV）。光電流の向きはchl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。電流の経時変化は光ONで瞬間的にμAオーダーの光電流が正方向に流れ，その後急速に減少し一定値を与えるが，光OFFで一時的に負方向のスパイクを与え，高分子の吸収電流に類似した特性を示した。PVAに水を含ませない場合，光電流は一桁減少しレスポンスも遅くなった。このセルに暗黒下で連続的に直流印加電圧を変化させた時の電流変化を図2に示す。このセルは整流作用を有し（図2の1Vにおける整流値約11），対極からPVAを通りChlに向う電流が順方向となっていることが認められた。この整流作用は図3に示すように，Chl/PVAの界面に形成されたショットキー障壁にそって，光電荷分離が起り，正孔はChlとオーミック接触しているAuへ流れ，電子はPVAを通って対極Auへ達することにより光起電力を生じたと考えることを支持する。

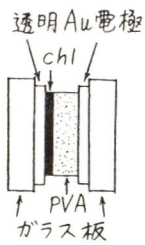


図1 セルの構造(断面)

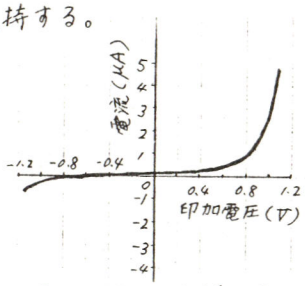


図2 V-I曲線(暗黒下)

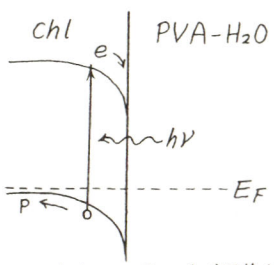


図3 Chl/PVA界面での光電荷分離

1) K. Iriyama, M. Shiraki, M. Yoshiura, Chem. Lett., 1979, 787.
2) K. Uehara, Y. Nakajima, M. Yonezawa, M. Tanaka, Chem. Lett., 1981, 1643.

K. Uehara, M. Tanaka

B 315

色素－半導体電極を用いた光電気化学電池の過渡応答

分子科学研　　°橋本和仁，坂田忠良

〈序〉 色素増感光電流は励起色素から半導体への電子注入過程と半導体内部、及び外部回路での放電過程から成り立っている。そのパルス光に対する過渡応答光電流はこれらの動的過程に対する多くの情報を含んでいると考えられる。我々はこれらの点に着目し、過渡光電流の立ち上がりと減衰を解析した。

〈実験〉 光源としてピコ秒YAGレーザー（Quantel社製YG-500，パルス幅100ピコ秒）を用い、色素励起の際には2倍波（532nm），半導体励起には3倍波（355nm）を利用した。光電流はオシロスコープ（Tektronix 7104，1GHz，入力インピーダンス50Ω）で観測した。回路の電流応答速度の測定にはバイプラナー光電管（浜松フォトニクス社製932-02，応答速度300ピコ秒）の内部ディスク抵抗を取りはずし、出力インピーダンスを大きくしたものを用いた。

〈結果と考察〉 最初に光電池回路、及び測定器の電流応答速度を決定した。図1にその模式図を示す。電流源（BP）の出力インピーダンス（R_o）が光電池回路のインピーダンス（R_{int}），測定器の入力インピーダンス（R_{ext}）よりも十分大きい時，BPで生成した速い電子束は光電池内部を通り、オシロスコープで観測される。その結果は図2に示す様に電流の立ち上がりは300ピコ秒であり、オシロスコープ，BPの応答速度で決まっていることがわかる。すなわちこの時間領域では回路中を電子が流れる事による電流立ち上がりの遅れはない。次に色素増感光電流を一つの例として佐藤らが報告している[1]〈ZnO|ローズベンガル，Na_2SO_4|Pt〉電池で観測すると、6.8ナノ秒で立ち上がり、100マイクロ秒のオーダで非指数関数的に減衰した。彼らが報告している速い減衰部（数10ナノ秒）は観測されない。半導体の直接励起の場合は3.1ナノ秒で立ち上がり、数10マイクロ秒で減衰した。これらの解析から立ち上がりは電荷分離速度を反映し、減衰は電池内部と外部回路のRと放電で起きていると考えられる。さらに吸着状態での色素の発光寿命測定の結果もあわせて報告する。

図1
光電極セル回路の応答測定模式図

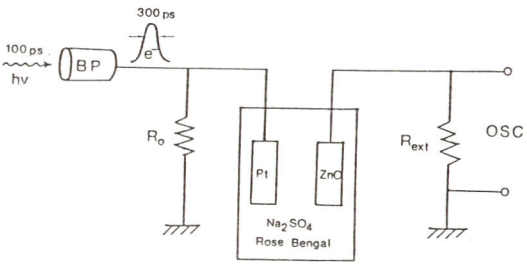
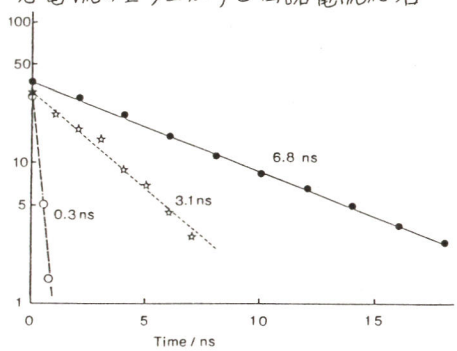


図2
光電流の立ち上がりと回路電流応答



● 色素増感光電流，☆ 半導体電極光電流，　○ 回路の電流応答

(1) T. Kojima, T. Ban, K. Kasatani, M. Kawasaki and H. Sato, Chem. Phys. Lett., 91, 319 (1982)

K.HASHIMOTO and T.SAKATA

B 316

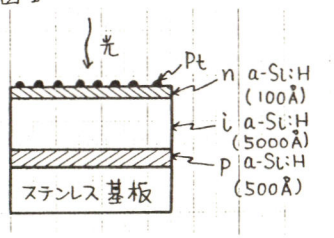
アモルファスシリコン薄膜電極を用いた電気化学的光電池

阪大・基礎工
°坂井裕一，松村道雄，中戸義禮，坪村宏

（目的） アモルファスシリコン(a-Si:H)は製作コストが安く，大面積の電極が容易に得られることから，太陽電池材料として注目されている。またa-Si:Hは開放光電圧が大きいという特長があるので，光－化学変換用の湿式光電池の電極材料としても興味深い。そこで我々は実際にa-Si:H膜を作製しその電極特性を調べている。

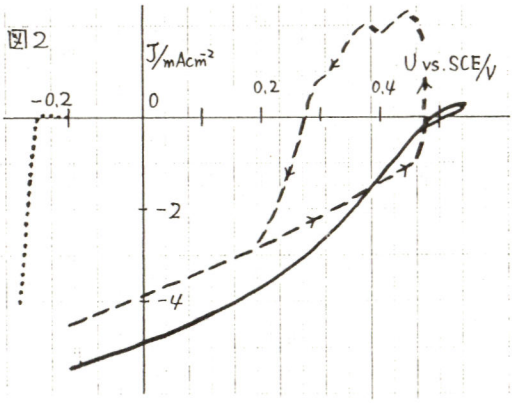
（実験） a-Si:H膜はプラズマCVD法により，水素がスで希釈したシランガスを分解して作製した。ステンレス基板上に，p型（B_2H_6ドープ），i型（ノンドープ），n型（PH_3ドープ）の順にa-Si:H膜を成長させ，その上に白金を薄く（膜厚約10Å）真空蒸着し電極とした（図1）。光電池特性は，対極に白金金属電極を用い，種々の溶液中で測定した。

図1



（結果と考察） 1N臭化水素水溶液中で測定したa-Si:H電極の電流電位曲線を図2に破線で示した。約0.5V vs. SCE より負の電位で水素発生によるカソード光電流が流れるが，0.4V vs. SCE 付近でステンレスの溶解によるアノード電流が流れる。これはa-Si:H膜中に存在するピンホールを通して，ステンレス基板のアノード溶解が起こっていることによると考えられる。同様にして作製した電極表面に金をやや厚く（100Å程度）真空蒸着し，乾式の光電池として測定した場合にも大きなリーク電流が流れることが多くみられた。これは蒸着した金属がa-Si:H膜のピンホールを通してステンレス基板とショートしたためと考えられる。一方，1N硫酸水溶液中で測定した場合には，このようなリーク電流はほとんど流れず，水素発生は白金金属電極（図2，点線）と比べて約0.8V正の電位から起こっている（図2，実線）。これは，ピンホールが存在しても硫酸水溶液中ではステンレスのアノード溶解反応が起こりにくく，また触媒量の白金しか蒸着していないためピンホールを通してショートしにくいことによると考えられる。このような効果は，光電池の大面積化や効率の向上にとって好都合であり，a-Si:H電極を湿式系光電池として用いた場合の利点と言える。ただし図2の結果ではかなりカソード分極しないと光電流が飽和に達していないが，これは主にi層での電子と正孔との分離が悪いことによるもので，今後i層の膜成長条件を検討することによって改善されると考えられる。

図2



Y. Sakai, M. Matsumura, Y. Nakato, H. Tsubomura

B 317

PAS, XPSによる TiO_2 電極の表面分析

九州工業大学 電気　野上暁一

1. 目的 ―― 最も安定な半導体電極とされている TiO_2 電極も，還元によってn形の導電性を示えているため，酸化性雰囲気下では再酸化により状態変化が起こることが予想される．また TiO_2 電極のC-V特性の大きな周波数分散が"厚い界面層の存在に起因する"との提案もなされているが，明確に検証された訳ではない．PAS（光音響分光）とXPS（X線光電子分光）により TiO_2 電極の表面状態を詳細に調べた．

2. 方法 ―― 5×10^{-5} Torr，850 °C，4h時間還元した試料（REDUCED），2×10^{-5} Torr，900 °C，5時間還元し，約3年半放置した試料（AGED），RD試料を500°Cで1分間空気中で再酸化した試料（REOX），それに純粋な試料（PURE）を用意した．XPS測定にはRDとAG試料を，PAS測定には全試料を用いた．

3. 結果 ―― $Ti\ 2P_{1/2}$ のXPS信号をArイオンのエッチング時間の関数として示したのがFig. 1である．明らかにTiの濃度は表面附近で少なくなっており，厚い界面層の存在を示唆する．O1Sピークに対する $Ti\ 2P_{1/2}$ のピークをプロットしたものが点線である．長時間放置すると表面の再酸化が進行することが明確に読みとれる．$Ti\ 2P_{1/2}$ のピークは459.0 eVに見られるが，このピークの肩（457eV）に Ti^{3+} の存在を示唆する肩が見られる．表面をArイオンでエッチングしていくと，この肩が出現するが，一度真空をブレークすると再び消滅する．空気に触れただけで表面が再酸化されることを示している．表面の酸化の程度は，PAS信号でも見分けられる．TiO_2 結晶が黄色く見えるのに対応して450nm附近に吸収が存在する．PAS法は結晶・非結晶を問わず，粉末でも可能なため，半導体触媒の経時変化の研究に有用な手段となろう．

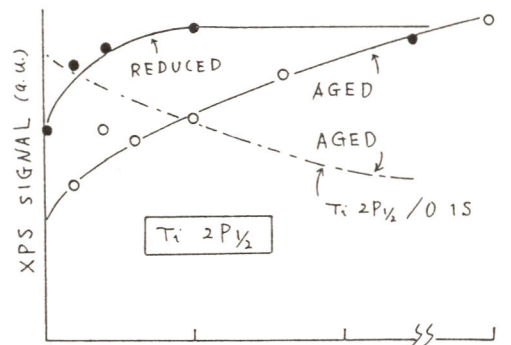


Fig. 1

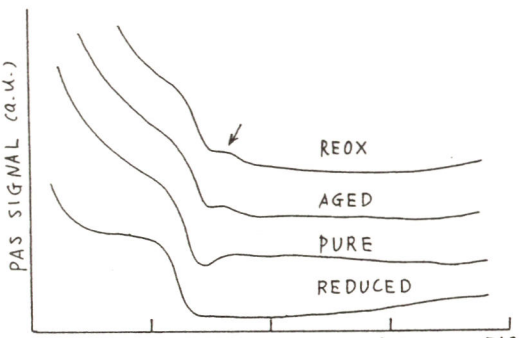


Fig. 2.

G. Nogami

B 318

La^{3+} をドープした n 型 $SrTiO_3$ 電極における Subband gap states の形成

朝鮮大学校 理学部　°張 炳泰
仏 CNRS 固体化学研究所　G. CAMPET

1. 目的　我々は先に多結晶 $SrTiO_3$ 電極表面の粉砕的研方によりその可視光応答性が著しく増大することを報告した。[1] その理由として研方により表面近くに subband gap 状態が導入され，それを通じて可視光電流が生ずるものと考察されたが，今回は Sr^{2+} を La^{3+} で置換した多結晶 $SrTiO_3$ 電極につき同様の可視光応答性が観察されたので，その光電気化学的性質について報告する。

2. 方法　多結晶電極試料 $Sr_{1-x}La_xTiO_{3+x/2}$ は $SrCO_3$, La_2O_3, TiO_2 から合成し，加圧成型後空気中 1350～1400°C にて焼結した。次いで H_2 気流中にて還元処理し n 型とした。電気化学的測定には 1M NaOH 電解液，Pt 対極，飽和カロメル参照電極を用いた。光源は 500W-Xe ランプである。

3. 結果　図1に示したように $SrTiO_3$ に La^{3+} をドープすることにより −0.8 V 以上の電位において定常可視光電流が観察された。曲線2の研方された電極では電位上昇とともに可視光電流が飽和していく傾向があるのに比べて，La-doped 電極では少なくとも 1 V まで直線的に増大した。一方，光電流の波長依存性から La^{3+} の添加は UV 領域の光電流を減少させるとともに，バンド・ギャップを若干減少させることがわかった。また Mott-Schottky plot から電極のフラット・バンド電位は La^{3+} の添加量とともに貴な電位方向へ移動することがわかった。La^{3+} の添加量の影響 ($0 \leq x \leq 0.05$) について調べたところ，可視光応答性は $x = 0.01$ 近傍にて最大を示した。以上のような結果から La^{3+}-doped 電極の可視光応答の向上は，La^{3+} の添加により比較的深い準位に subband gap states, $[Ti:3d(t_{2g})]_{sub}$ または $[O:2p]_{sub}$ が導入されることに起因するものと思われる。例えば図2に示したように，anodic bias 下で非占有状態になった $[Ti:3d(t_{2g})]_{sub}$ へ可視光により電子が価電子帯から励起され，次いで伝導帯へトンネリングする機構が有力であると考えられる。

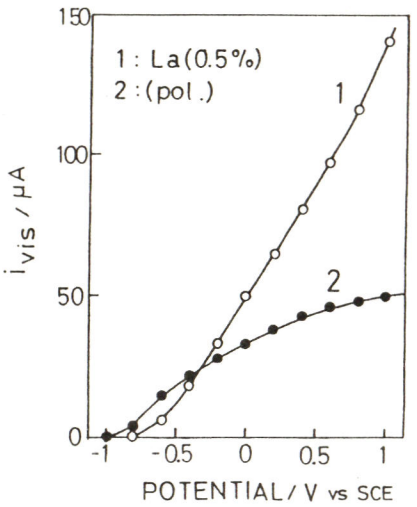


図 1. 可視光電流の電位依存性.

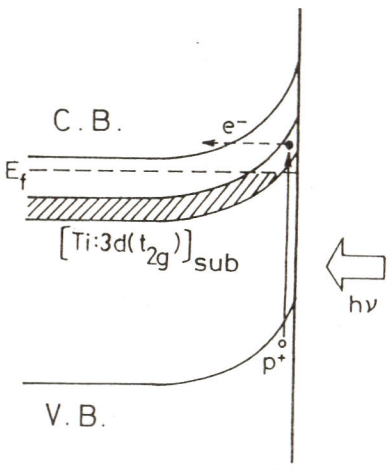


図 2. 可視光電流の発生機構.

文献 (1) B. CHANG et al., J. Solid State Chem., 49, 247 (1983).

Byong-Tae CHANG, Guy CAMPET

B 319

フタロシアニン/無機半導体接合系の光電流に及ぼすふん囲気の影響

横浜国立大学　工学部

°朝日聰明，湯田坂雅子，中西和美

1. 目的．半導体の表面電気は吸着ガスの影響を受ける。現在使用されている無機半導体ガスセンサーはこの性質を利用しているものが多い。しかし，無機半導体ガスセンサーはガスの選択性がよくない。これに対して，有機物はガスを選択的に吸着する傾向があるが電気伝導性が悪くセンサーとして用いにくい。本研究では無機半導体と有機物を組み合わせることにより両者の長所を兼ね備えたガスセンサーの作製が可能であると考え，その基礎研究としてGaAsとCu-フタロシアニン(Pc)との接合系を作り，気相ふん囲気がこの接合系の表面伝導へ与える影響を調べた。この結果Pcにより可逆性がよくなることがわかった。

2. 方法．GaAsは昭和電工製のn型，キャリア濃度 $\sim 10^{17} cm^{-3}$，網動度 $6000 cm^2/Vs$，導伝率 $10^0 S cm^{-1}$，厚さ0.35mmのウェハーを使用した。GaAsは(100)面をアルミナで研磨した後，$H_2O : H_2O_2 : H_2SO_4 = 1:1:8$ の溶液でエッチングし劇湯で洗浄してから，2×10^{-5} Torrの真空容器中300°Cで30分加熱処理した。電極としてInを真空蒸着した。電極間距離0.5mm，電極の幅は5mmとした。Pc蒸着前後の光電流(波長領域400～1600nm)を電極間に1V印加しArまたはO_2ふん囲気で測定した。ガス置換に際して 10^{-6} Torrで1時間排気を行なった。

3. 結果．GaAsのみのIp([光電流/光強度]の相対値)を図1(a)に示す。光強度440μW，波長700nmでの光電流は 4.28×10^{-7} Aであった。最初のAr雰囲気(○)からO_2雰囲気(△)に変えるとIpの増加が見られる。次に系を排気(10^{-6} Torr)再びAr雰囲気にした時のIp(●)は元のIp(○)に戻らないことがわかる。Pc/GaAs系では図1(b)に示した様に最初のAr雰囲気でのIp(○)よりO_2雰囲気でのIpの方が大きいが，GaAsだけの時と異なり，O_2を排気し再びArふん囲気とするとIpはほぼ元の値(○)に戻ることがわかった。ただし950nm付近を境にして，それより長波長側では最初のAr雰囲気より2回目のAr雰囲気でのIpの方がわずかに小さく，短波長側ではわずかに大きいことがわかる。同様の傾向はPcをアントラセンに置きかえても見られた。またPcの吸収(600～800nm)を考慮し図1(a)の(●)と(b)の(○)の比較すると，Pcにより GaAsのIpが増加していることがわかった。Ipの変化はPcへのO_2吸着とPcの付着によりPcとGaAs界面に吸着されるO_2量の増加と再結合準位濃度低下などに伴う再結合速度の低下，Pcによる可逆性の増大はスピルオーバー効果によるものと考えられる。

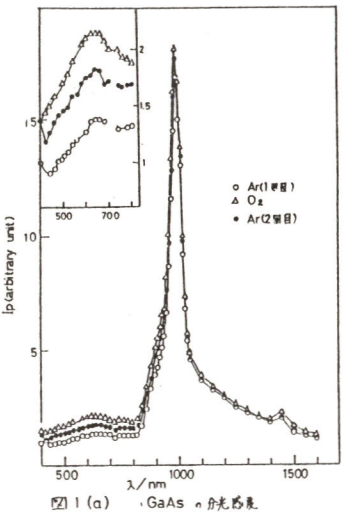


図 1(a)　GaAs の分光感度

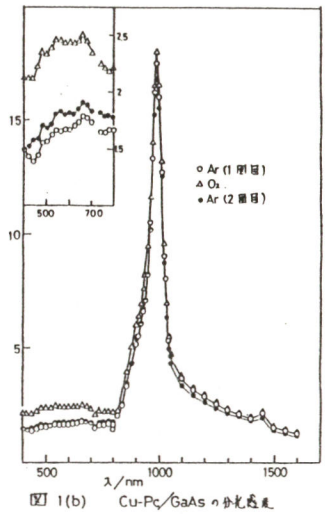


図 1(b)　Cu-Pc/GaAs の分光感度

T. Asahi, M. Yudasaka, K. Nakanishi

B 320

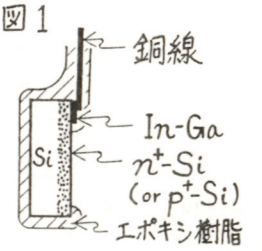
シリコン半導体電極の酸化的および還元的腐食反応

大阪大学　基礎工学部
°上田哲也・栄木祥裕・中戸義禮・坪村　宏

1 シリコン(Si)半導体は太陽光エネルギーの有効利用のための好適な材料として広く認められているが、溶液中で酸化されやすいため、光電気化学電池の電極として用いるためには安定化する必要がある。本研究では、高濃度にドープしたSi(n^+-Siおよびp^+-Si)電極がごく薄いSchottky障壁しか生じず、したがって金属電極のように振舞うことを利用して、Siの腐食に対応する電流を直接測定し、速度論的にみたSiの安定性を考察した。

2 Si単結晶板の表面からホウ素あるいはリンを高濃度(～ $2\times10^{20}cm^{-3}$)にドープしてP^+-あるいはn^+-Si層（厚さ約1.4 μm）を作り、この表面にIn-Ga合金でオーミック接触をとって電極とした(図1)。10％HF溶液でエッチした電極を窒素吹込みにより脱酸素した電解質溶液に入れ、静止電位からアノードまたはカソード方向に電位掃引して電流－電位曲線を求めた。

図1



3 図2に、n^+-あるいはp^+-Si電極のアノード電流(Siの酸化に対応)が$10\mu Acm^{-2}$になる電位、$U_0^a(n^+\text{-Si})$および$U_0^a(p^+\text{-Si})$を示す。参考として、シリコンの酸化反応 $SiO_2+4H^++4e^-\rightarrow Si+2H_2O$ の熱力学的平衡電位$\varepsilon(SiO_2/Si)$、およびシリコンの還元反応 $Si+4H^++4e^-\rightarrow SiH_4$ のそれ$\varepsilon(Si/SiH_4)$も示す。図2には、また、Mott Schottky plotsより決定したn-Si電極($n_0\simeq2\times10^{16}cm^{-3}$)のフラットバンド電位$U_{f.b.}^{M.S.}(n\text{-Si})$および$n$-Si電極のアノード光電流の立ち上がり電位$U_0^{p.a.}(n\text{-Si})$を示す。

図2

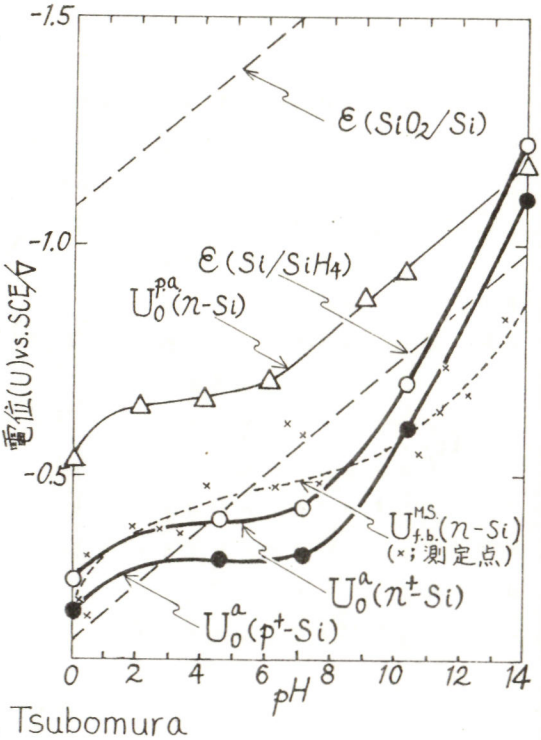


図2より次のことがわかる。1) Siの酸化がおこりはじめる電位U_0^aは熱力学的平衡電位$\varepsilon(SiO_2/Si)$より約0.8～1.1 V正にある。すなわち、Siの酸化は熱力学的予想よりずっとおこりにくい。2) Siの酸化のおこりはじめる電位はpHに対して直線的には変化しない。Si電極の表面バンドエネルギーを近似的に表わす$U_{f.b.}^{M.S.}$や$U_0^{p.a.}$も同様のpH依存性を示す。

n^+-およびp^+-Si上での還元電流は主に水素発生に対応し、Siの還元的腐食はほとんどおこらなかった。これから、Siの還元的腐食も熱力学的予想よりずっとおこりにくいことがわかる。

T. Ueda, Y. Egi, Y. Nakato, H. Tsubomura

B321

半導体電極上の水電解における金属メッキの影響
(3) GaAs電極上のメッキ金属による触媒作用

(室蘭工業大学) 飛驒俊秀 ○冨士川計吉
(北海道大学理学部) 魚崎浩平 喜多英明

1. 光電気化学的水素発生において半導体電極上に極微量の貴金属を保持させることにより効率が著しく上がるとされている。本研究はこの機構を詳しく調べることが本来の目的である。水素発生に光励起効果のないn型半導体においても、貴金属を保持した電極の暗時の活性は大巾に向上する。演者らはn-GaAsを種々の金属化合物溶液中で電解および無電解的に処理し、電極上に金属を析出させることによる水素発生に及ぼす効果を調べてきた[1]。今回は従来の結果を総合して、n-GaAsを修飾する金属の触媒効果および促進機構について検討する。

2. 板状n-GaAs (Laser Diode社, 単結晶, Si-dope, carrier密度 $4.2\sim8\times10^{18}$) の片面にIn-Ga合金でohmic接触をとり、他方の面のみが電解液に触れるように電極の縁を覆った。電極をetching ($H_2SO_4+H_2O_2$) してから、電位走査法(通常0.01 V/s)により電流・電位挙動の測定をした。速度を変えて吸着水素についての知見を求めた。carrier密度も変えた。電極の修飾は、例えば H_2PtCl_6 濃度 3.86×10^{-5}M溶液に15秒間電極を浸漬(無電解)し水洗後、水素飽和0.1M-$HClO_4$ 中に一定時間放置する、かまたは、金属塩溶液中で電解することによった。

3. 表に実測値をまとめた。表の(1)から、Pt, Pd, Ru, Auは Hg, Pbに比較して過電圧の低下が著しい。しかし、(2)は実質的にn-GaAsの値と一致する。次のことが指摘される。

〔1〕. 触媒作用の大きい金属ほど活性化効果も大きい。
〔2〕. n-GaAsと電解メッキPtの間には評価しうる障壁はない。
〔3〕. 無電解的に保持された金属はn-GaAs上の反応機構を金属上のそれに移行させるものではない。

Mechanisms

(a). by K.D.N.Brummer[2]

$H^+ + e^- \nrightarrow H(a), 2H(a) \rightarrow H_2$

(b). by H.Gerischer et al.[3]

$H^+ + e^- \rightarrow H(a)$
$H(a) + H^+ + e^- \nrightarrow H_2$

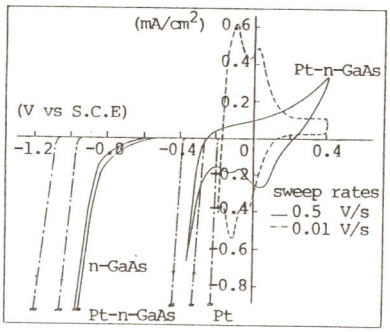
更に、速い電位走査の結果を検討した(図)。裸のn-GaAsには吸着波に関する挙動が見られないのに対し、Pt修飾電極では約−0.15および−0.25〜0V付近に水素の吸・脱着波がある。その他の結果を総合して、反応機構は(b)がより妥当しており、また、修飾金属は少なくともPtにおいて吸着水素の座を与えることにより活性化している。

〔文献〕 1) 日化48秋年会, 4Ø03; 電化'83秋大会, C113; 電化道支部10大会, 8; 日化道支部'84冬大会 2B19
2) J.E.S., 114, 1274 (1967)
3) J.E.C., 119, 41 (1981)

Table , Parameter values on the naked and modified electrodes.

	(1) intiation potential* V vs S.C.E.	(2) Tafel slope V/decade	(3) Open Circuit Potential V vs S.C.E.
n-GaAs	-1.28	0.17	-0.27
Pt	-0.26	0.036	-0.26
Pt-n-GaAs	-0.27	0.17—0.10	-0.26
	(-0.26)	(0.036)	(-0.26)
Pd-n-GaAs	-0.30	0.17—0.14	-0.25
Au-n-GaAs	-0.40	0.17—0.11	-0.05
Ru-n-GaAs	-0.60	0.17—0.15	-0.26
Pb-n-GaAs	-1.28	0.14—0.12	-0.35— -0.40
Hg-n-GaAs	-1.28	0.16—0.14	-0.20— -0.27
Cd-n-GaAs	The influences were not observed.		

*The upper values, ( );results on the electro-deposited n-GaAs



T.Hida K.Fujikawa K.Uosaki K.Kita

B 322

p-GaAs 上での水素発生反応に及ぼす金属イオン処理の影響

北海道大学理学部　○魚崎浩平・喜多英明

1. 目的　近年，半導体上での光電極反応速度に及ぼす析出金属や吸着金属イオンの効果について強い関心がはらわれている。p型半導体上での光電気化学的水素発生反応の効率が水素発生反応に対して触媒作用のある金属で半導体表面を修飾する事により大巾に加速される事が報告され，Bockrisらは修飾に用いた金属の水素発生に対する交換電流密度と修飾による過電圧の低下とを関連づけ修飾金属の触媒効果を強調している。本研究ではp-GaAs上での光電気化学的水素発生反応に及ぼすRu^{III}処理の影響を検討し，触媒作用以外の効果も考慮する必要がある事を見出したので報告する。

2. 方法　用いた半導体はZn($1.09\times10^{19}cm^{-3}$)ドープ，Zn($2.35\times10^{18}cm^{-3}$)ドープおよびCd($2.3\times10^{17}cm^{-3}$)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。光源は500W Xeランプであり赤外線吸収フィルターを通して電極面を照射した。なおパーソナルコンピュータ制御による電子シャッターの開閉により光をパルス(1秒照射，10秒非照射)化した。インピーダンス測定には周波数特性分析器(S-5720，NF回路設計ブロック)を用いた。$RuCl_3$(0.1M)の1M HNO_3溶液にGaAsを2分間浸漬してRu^{III}処理をした。

3. 結果　用いたすべての電極についてRu^{III}処理によって暗電流が大巾に増加したが，光電流(=光照射下の電流-暗電流)は逆に減少した。キャリア密度が高い程暗電流は大きく，光電流は小さかった。図1にZnドープ(キャリア密度$1.09\times10^{19}cm^{-3}$)の半導体電極のパルス光照射下での結果を示したが，この場合光照射による電流増加は非常に小さいものである。暗電流の増加およびインピーダンス測定結果より，Ru^{III}処理により水素発生に対する触媒活性が向上した事は明きらかであり，光電流の増加が期待されるが実際には減少しており再結合中心として働く表面準位が導入されたと考えられる。一方p-InPの場合は同様の処理で光電流が大巾に増加している。InPの表面準位は伝導帯のすぐ下に，GaAsのそれは禁止帯のほぼ真ん中に生成される事からGaAsの場合の方が再結合に有効に働くものと考えられる。つまりRu^{III}処理はp-InP，p-GaAsの両方について水素発生の触媒活性を高めるが，GaAsの場合は効率的な再結合中心が合わせて導入される為に光電流が減少するのであろう。

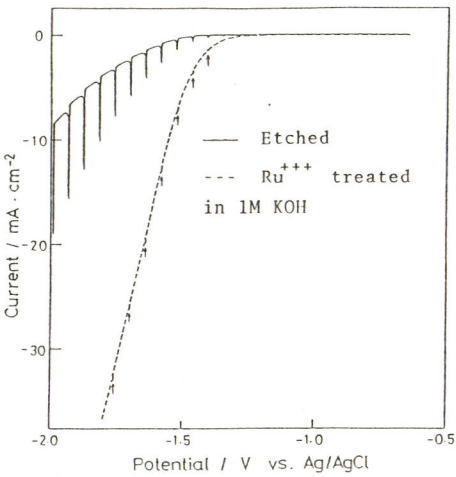


図1. パルス光照射下での電流-電位曲線。Sweep rate: 5mV/s.

K. Uosaki　H. Kita

B323

粒状金属薄膜をコートしたSi電極の光電気化学的性質(II)

電気通信大学 °森崎 弘、佐藤めぐみ、小野洋、矢沢一秀

目的　粒状金属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がある。[1]

前回、Pt/SiO_2系粒状金属薄膜(G.M.薄膜)をSiにコートした電極の光電気化学的特性についての予備的実験結果を報告した。[2] 今回は、GM薄膜とSiの界面の特性を更に詳しく調べる目的で、GM膜とSiの間に薄いSiO_2膜をはさんだ構造の試料を製作し、その電極特性を調べた。

方法　n-Siの表面を通常の方法で洗浄、エッチングした後、酸化炉中でドライ酸化(1100°C, 10分)して、約200ÅのSiO₂膜を形成した。その上に、Pt(25%)/SiO_2 GM膜をコーティングした。GM膜の製作方法は、すでに述べた通りである。

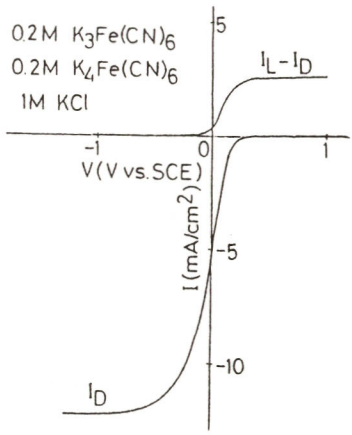


図1

結果　GM膜中には、スパッタリング中にSiO_2が分解して生成されたと思われる粒状Siが存在し、GM膜電極自身が、Siの光吸収による光応答特性を示す。そのような膜をSiにコーティングすると、Si表面に部分的に付着したPtが形成するショットキーバリアの起電力効果によって、極めて複雑な光電極特性を示すようになる。

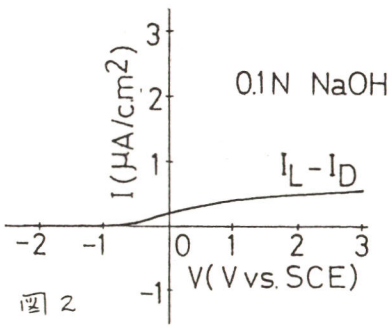


図2

ショットキーバリアの起電力効果が、GM薄膜の電極特性にどのような影響を与えるかを示したのが、図1である。図は、$Fe(CN)_6^{3-/4-}$を含む溶液中での電極特性である。アノーディック電流の立上がりが、ショットキーバリアの起電力分約0.3V程度、負にシフトしているのが認められる。

ショットキーバリアの形成は、我々の当初の目的に対しては望ましくない。そこで、その形成を防ぐために、Si表面にSiO_2を薄く形成した後GM膜をコートした試料を製作し、その電極特性を調べた。図2は、そのような電極の0.1N NaOH中での光アノード特性である。この試料では、SiO_2膜の厚さが厚すぎたために、光電流の値は極めて低くなっているが、−1V(vs.SCE)付近からアノーディック電流が流れ始めていることが分かる。現在、酸化膜の厚さをさらに薄くした試料を製作し、その特性を調べている。

1)森崎：日本物理学会誌36, 899 (1981). 2)森崎他：'83電気化学合同大会E114.

H. MORISAKI, M. SATO, H. ONO, K. YAZAWA

B 324

ポリアセチレン膜の光電気化学ドーピング

(筑波大学物質工学系)○相澤益男・渡辺滋・篠原寛明・白川英樹

1. ポリアセチレン，ポリフェニレン，ポリピロール，あるいはポリチエニレンなどのπ電子共役系高分子膜については，電気化学ドーピングを行うことができる．電気化学ドーピングでは，電気エネルギーによって高分子膜のエネルギー準位を制御し，膜中にドーパントを蓄積できる．つまり電気エネルギーを化学エネルギーとして蓄積できる．電気化学脱ドーピングを可逆的に行えば，二次電池を構成できることになる．一方，演者らは光エネルギーを駆動力とした光ドーピングの可能性を見出した[1]．すなわち，p型半導性を示すポリアセチレン膜を適当な電解質溶液中に浸漬し，光照射すると，カチオンドーピングが誘起された．光ドーピングを利用すれば，光エネルギーを蓄積することが可能となり，一方暗所において脱ドーピングを行えば，蓄積エネルギーを回収できると期待される．ところでポリアセチレンはn型半導性を示す状態もとり得る．n型ポリアセチレン膜については，アニオンドーピングを誘起する光ドーピングが可能であると考えられる．本報では，ポリアセチレン膜においては，光カチオンドーピングのみならず光アニオンドーピングも行われることを示す．

2. ポリアセチレン膜の調製は既報に準じた．膜厚 100～120 μm，面積 0.25 cm^2 のポリアセチレン膜の上端を圧着して，オーミック接触を形成した．ガラスセル中に，ポリアセチレン膜電極，グラファイト対極，液洛を装着し，十分に脱酸素した状態で光電気化学測定を行った．

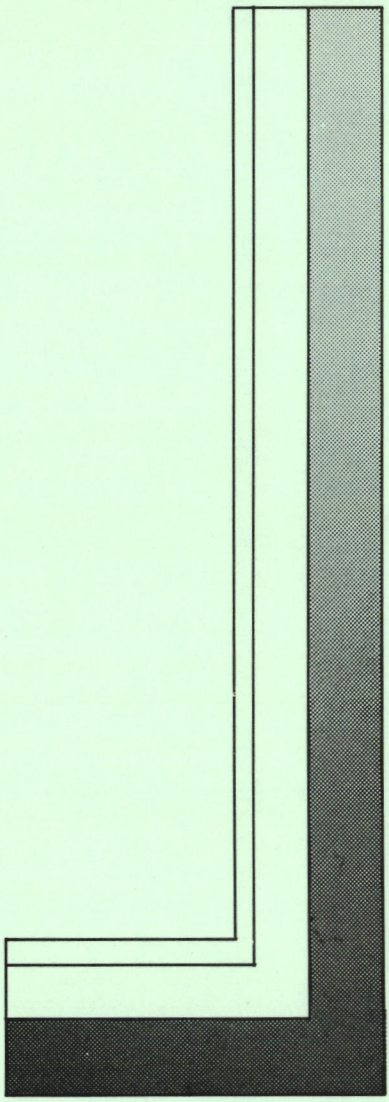
3. 0.1 M $LiClO_4$，CH_3CN 中において，微少量のアニオンをドープしたポリアセチレン(PA)は，p型半導性を示す．p型PAの電位を暗所において，−0.4～−1.0の vs. AgAgCl の範囲に設定すると，定常なカソード電流が得られる．この電位範囲ではカチオンドーピングは起らない．しかしこの電位領域に設定したPAに光照射すると，カソード電流が増大した．電流増大は，光照射によるカチオンドーピングであることが，判明した．伝導帯の光励起電子，価電子帯の光生成ホールをそれぞれ $e^-(RV)$，$p^+(RV)$ とすれば，光カチオンドーピングは次式で示される．

$$PA + e^-(RV) + p^+(RV) + M^+_{sol} \longrightarrow PA^-\cdot M^+ + p^+$$

次いで，カチオンドープにより，n型PAを調製した．このn型PAを 0.1 M $LiClO_4$，CH_3CN 中に浸漬し，暗所で電位を 0 V vs. AgAgCl に設定した後，光照射した．照射後直ちにアノード電流が増大し，光アニオンドーピングが認められた．所定時間光アニオンドーピングを行った後，負方向に電位走査を行ったところ，光ドーピングされたアニオンが脱ドープするカソード電流が得られた．さらに諸種の測定結果から，PAについては，光カチオンドーピングとともに，光アニオンドーピングが行われると結論するに至った．

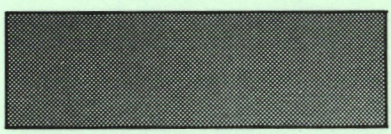
1) 相澤益男，渡辺滋，篠原寛明，白川英樹，1983電気化学会同秋季大会講演要旨集，p.222 (1983)

M.Aizawa, S.Watanabe, H.Shinohara, H.Shirakawa



第１日　C101～C129
第２日　C201～C213
第３日　C301～C326

C　会　場



C101

微多孔ポリマーフィルムを用いた湿度センサ

愛媛大学工学部　○酒井義郎，定岡芳彦

1. 目的　近年、種々のポリマー材料を加工したマイクロポーラスフィルムが製造されている。これらの膜は数十 μm から 0.1 μm 程度の孔径の貫通孔を有する薄膜である。これらのフィルムは通常、疎水性ポリマーでできているため、湿度センサとして用いるためには化学処理して親水性を付与する必要がある。本研究では、ポリエチレン微多孔膜にスルホン基を付加したもの、及び成膜時にポリエチレンにシリカを混合した微多孔膜について、湿度センサ材料としての特性を検討した。

2. 方法　多孔膜としてポリエチレン微多孔膜である厚さ 100 μm のハイポア 2000（コード番号 FP-2）（旭化成工業製）を用い、この膜を発煙硫酸又はクロロスルホン酸でスルホン化した後、よく洗浄乾燥し、両面に金電極を蒸着し、サンドイッチ型素子を作製した。また、シリカを含むポリエチレン微多孔膜ハイポア 1000（FP-1）はスルホン化せずそのまま金電極を蒸着して素子を作製した。素子を 30℃の分流式調湿機に入れ、0.8 V, 1 kHz の交流を印加し、交流電圧計を用い電圧降下法でインピーダンスを測定した。

3. 結果　図1にクロロスルホン酸で種々の時間処理した FP-2 膜の感湿特性を示す。12時間スルホン化したものは約5桁のインピーダンス変化をする。またH型を Na 型にイオン交換すると低湿度側でインピーダンスが増加する。発煙硫酸でスルホン化した試料の感湿特性を図2に示す。クロロスルホン酸に比べて、反応速度が遅い上、膜の変形がおこりやすい。応答時間はクロロスルホン酸でスルホン化したものは1～2分、発煙硫酸でスルホン化したものは5分である。

シリカとポリエチレンとの混合微多孔膜である FP-1 は、図3に示す様にそのままでもある程度の感湿性を持っている。応答時間も 0.5～1分である。比較のため未処理の FP-2 の特性も同じ図中にプロットしてある。FP-2 をスルホン化したもの及び FP-1 はいずれも 100% 雰囲気中で長期間その特性は変わらず、ヒステリシスも小さく、湿度センサ材料として有望と思われる。

Y. Sakai, Y. Sadaoka

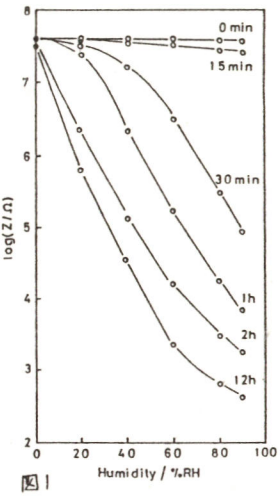


図1

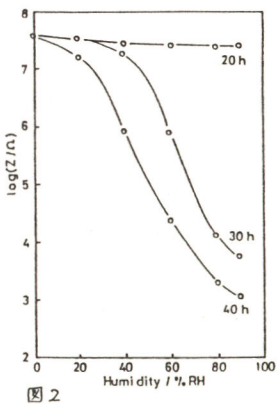


図2

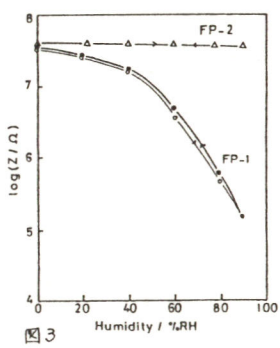


図3

C102

グラフトコポリマーを用いた湿度センサ

愛媛大学工学部　○酒井義郎，定岡芳彦，渡辺昇，池内和久

1．目的　固体高分子電解質の電導度に湿度依存性があることは古くから知られている。しかしながら、湿度センサ材料として用いるには、耐水性、耐熱性、成膜性等に問題がある。これらの問題の解決法として、(1)高分子電解質を架橋させる方法、(2)疎水性モノマーと共重合させる方法、(3)疎水性ポリマーを幹ポリマーとし、これに電解質モノマーをグラフト重合させる方法がある。本研究では(3)の方法を採用し、疎水性ポリマーとしてポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を用い、親水性基を持った種々の枝ポリマーのついたグラフトコポリマーを作り、湿度センサとしての特性を調べた。

2．方法　ＰＴＦＥ板に直接親水性モノマーをグラフト重合させることは困難なので、まず適当なモノマーをＰＴＦＥ板表面にγ線グラフト重合させた後、枝ポリマーに親水性基を付加させた。本研究で作製したグラフトポリマーを大別すると３種類である。枝ポリマーの構造を図１に示す。(1)はポリスチレン枝を濃硫酸でスルホン化して得た。(2)はポリクロロメチルスチレン枝をトリメチルアミンで４級化したもので、(3)はポリビニルピリジン枝をハロゲン化アルキルで４級化したものである。親水性にしたテフロングラフトポリマー板に40 μm の電極間距離の金電極を蒸着し、表面形素子を作製した。インピーダンスは交流電圧計を用い、0.8Ｖ，1kHz で電圧降下法で求めた。

3．結果　図２にスルホン化時間の異なる(1)のタイプのグラフトポリマーの感湿特性を示す。このポリマーのスルホン化率と高湿度領域での水分吸着量は比例する。(2)のタイプのグラフトポリマーは合成経路によって感湿特性に少し差があり、(3)のタイプはアルキル基やハロゲンアニオンの種類が感湿特性に影響を与える。図３に１例を示す。どのタイプのグラフトポリマーにおいても、ヒステリシスを小さくするため、グラフト層を薄くし、しかも表面の親水性基密度を大にする必要がある。

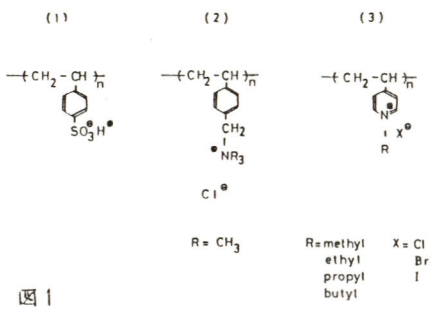


図１

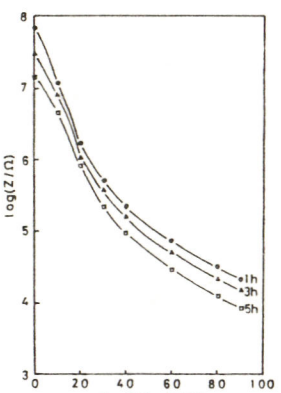


図２

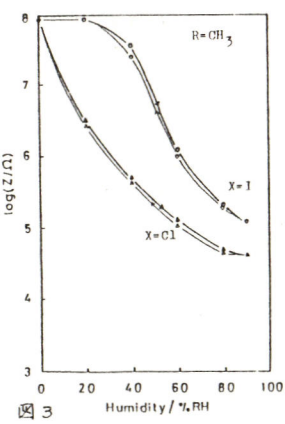


図３

Y. Sakai, Y. Sadaoka, N. Watanabe, K. Ikeuchi

C103

高分子-電解質複合体を用いた湿度センサ

(愛媛大学工学部) 定岡芳彦, °秋山久, 酒井義郎

高分子化合物は軽量で成形加工性に優れ，薄膜形成も容易で応用上の利点が大きいが，イオン導電率があまり高くない．しかし，高分子とアルカリ金属塩の複合体がより高いイオン導電率を示すことが知られている。今回は各種アルカリ金属塩をドープした高分子薄膜の感湿特性を調べた。

使用した高分子は，ポリ(エチレンオキシド)(PEO)，ポリアクリロニトリル(PAN)，ポリビニルアセテート(PVAc)，ポリメチルメタクリレート(PMMA)およびポリビニルピロリドン(PVP)であり，アルカリ金属塩はリチウム，ナトリウム，カリウム，ルビジウムのフッ化物，塩化物，臭化物，ヨウ化物，過塩素酸塩で，ドーピングはモノマー単位当り0.2の割合で行った。溶液は，高分子と塩をPEO系ではアセトニトリル，PAN，PVAc，PMMA系ではジメチルホルムアミド，PVP系では水で溶解して調整した。

素子は，前もってくし形金電極をつけたアルミナ基板を各溶液に浸せきした後，乾燥，N_2 気流中 150°C, 12 hr の熱処理を行い，溶媒，水を除去し作製した。

インピーダンスの測定は，電圧降下法で行った。測定温度は30°Cで印加周波数は1 kHzで，調湿には空気をキャリアに用いた分流式湿度調節装置を用いた。

過塩素酸リチウムをドープした高分子薄膜の感湿特性において，PMMA系は大きなヒステリシスが観測された。PVP, PVAc, PAN系はそれぞれ，$P/P_0 = 0.5$, 0.3, 0.2 以下で感湿感度がない。しかし，PEO系だけはヒステリシスもほとんど見られず，全湿度領域において十分な感湿感度がある。また，応答速度が速く，経時変化も少なかった。

各種アルカリ金属塩をドープしたポリ(エチレンオキシド)(PEO)系薄膜のインピーダンス変化を示した(Fig.1)．インピーダンスは金属の種類によって異なり K > Na > Li の順に高くなる。これはエーテル結合を有するPEOがキャリアイオンである金属イオンをポリエーテルのヘリックスに収容して，そこをイオンが移動するためイオン半径ができるだけ小さいことが必要であることを示している。

イオン半径の小さい Li^+ を含む塩をドープしたPEO系薄膜はアニオンの種類によってほとんどインピーダンスに差がない．これは Li^+ の移動度が大きいためにアニオンの違いに影響されなかった。これに対してイオン半径の大きい Na^+, K^+ についてはアニオンの違いによってインピーダンスに差が見られる。

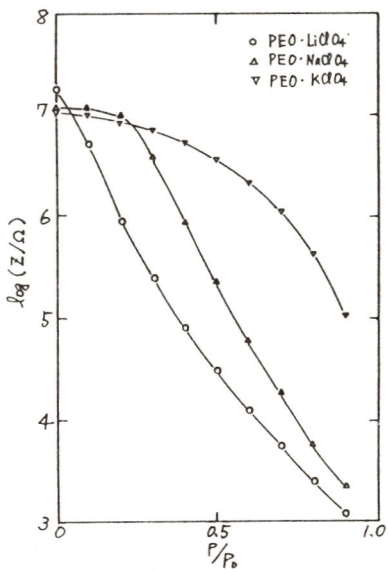


Fig.1 感湿特性

Y. Sadaoka H. Akiyama Y. Sakai

C104

リン酸塩－ジルコン系焼結体を用いた湿度センサ

(愛媛大学工学部) ○定岡 芳彦, 酒井 義郎

1. ジルコンをリン酸などの結合剤とともに焼結すると強度のある多孔質膜が得られる。この膜の交流インピーダンスは，水分の吸脱着によりかなり変化し，経時変化が少ない。湿度センサとして利用する場合，全湿度領域に対し感応し，交流インピーダンスの値が測定容易であることが望まれるが，リン酸を結合剤として用いた膜では低湿度域でのインピーダンスが高いという欠点をもつ。今回，この欠点を改善することを目的とし，いくつかのアルカリ塩をドープした結果，リン酸ナトリウムの添加が上記の欠点解消のために有効なことを見い出したので報告する。

2. ジルコンは，80メッシュ以下に調製したものを使用した。焼結用原料は，ジルコン，リン酸およびアルカリ塩を所定の割合で混合し湯浴上で乾燥して得た。これを成型したのち，1000℃ 3hrの熱処理をおこない感湿体とした。電極にはRuO_2を用いた。

3. $ZrSiO_4$, H_3PO_4, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ を所定の割合で混合して得た焼結体の感湿特性を図－1に示す。測定周波数は100Hz。ナトリウムを含まないZPは，全湿度領域において感湿能を有するが，インピーダンスはかなり大きな値となっている。ナトリウム添加量を$Na/Zr = 0.6$まで増すと全湿度領域においてインピーダンスは低くなりかつ感湿能を有することが判る。また，これ以上のナトリウム添加は，高湿度領域でのインピーダンスの低下がみられるものの，低湿度領域では逆にインピーダンスが高くなる傾向が認められた。

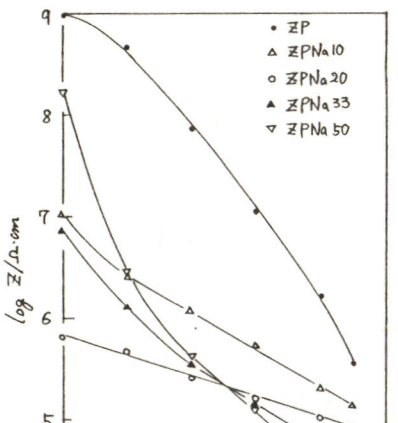


Fig.1. 感湿特性

一方，リン酸を添加せずに得た焼結体ではナトリウム塩を添加しても低湿度領域でのインピーダンスは余り低下しない。また高湿度領域では，インピーダンスの低下がみられるもののかなりのヒステリシスがある。$ZrSiO_4$, H_3PO_4, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$の混合物から得た焼結体においてのみ，ナトリウムイオン伝導体であるNASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_4$) 類似のX線回折図が観測される。$Na/Zr = 0.3$および0.6にみられる優れた感湿特性は，ジルコン粒子表面に，多孔性を失うことなくイオン伝導体層が形成されていることに起因する。なお，各焼結体の表面積，空孔容積，吸着水分量は，表－Iにまとめている。

Table I 焼結体の特性値

	S_{N_2} / $m^2 g^{-1}$	V / $cm^3 g^{-1}$	$W_{H_2O}(P/P_0=0.9)$ / $g \cdot g^{-1}$
ZP	1.5	0.11	0.011
ZPNa10	0.1	0.053	0.007
ZPNa20	0.6	0.108	0.0003
ZPNa33	0.2	0.096	——

Y. Sadaoka Y. Sakai

C105

スピネル型酸化物湿度センサの感湿シュミレーション

九州大学 総合理工学研究科

○一瀬泡紀，清水康博，荒井弘通，清山哲郎

1. 目的　物理吸着水に基づくプロトン伝導を利用する湿度センサの感湿特性は，素子の微細構造，特に細孔分布に大きく影響される。本研究では，試料の調製法及び焼結条件を変えて得た種々の異なる微細構造をもつセンサ素子の感湿特性を測定し，またその素子の細孔分布とKelvin式より単純なモデルを仮定して理論計算した感湿特性と比較することにより，優れた感湿特性をもつ湿度センサの設計指針を得ることを目的とした。

2. 実験　スピネル型酸化物 $MgAl_2O_4$，$MgFe_2O_4$ は出発原料を i) 金属アルコキシド，ii) 硝酸塩，iii) 酸化物の3種類で調製し，焼結後電極を焼き付けセンサ素子とした。素子の感湿特性，応答特性は交流定電圧法で測定した。SEM観察，BET表面積，N_2吸着法及びHg圧入法による細孔分布等の測定により素子の微細構造を調べた。素子のインピーダンス変化は毛管凝縮水の量に依存するとし，また全ての細孔が電極面に垂直に存在するとして，実測の細孔分布とKelvin式より感湿特性をモデル計算した。

3. 結果　$MgAl_2O_4$ 系及び $MgFe_2O_4$ 系素子の感湿特性をFig.1に示した。アルコキシドから調製し1000℃, 5h焼結した表面積77.4 m^2/g の $MgAl_2O_4$ 素子は，0～40% R.H. でインピーダンス変化が大きい。この試料を1300℃, 5h焼結すると細孔径分布は大きい方へシフトするとともに，表面積は3.5 m^2/g と減少しインピーダンス変化も小さくなる。1000℃で焼結した $MgFe_2O_4$ 系素子では細孔容積の大部分は直径10^3Å以上に存在し，表面積はすべて1 m^2/g 以下と小さく $MgAl_2O_4$ 系素子に比べて低湿度領域でのインピーダンス変化が小さくなった。またこの系の素子では，焼結が進むと素子自身の抵抗が減少し感湿特性が悪くなる。$MgAl_2O_4$ 系ではアルコキシドより，また $MgFe_2O_4$ 系では酸化物より調製した素子の感湿特性が優れていたが，両素子系ともに粒子が小さいほど，また表面積，300Å以下の細孔容積が大きいほど，湿度変化に伴うインピーダンス変化が大きくなる。しかし，応答時間は反対に長くなった。焼結後のペレットを再蒸留水に浸すと導電率は増加した。これは表面に付着した色々な不純物が溶解するためと考えられる。この影響をなくすために煮沸洗浄後の素子の感湿特性をFig.2に示した。これらの素子の細孔分布と凝縮水の導電率に再蒸留水の値 $\sigma = 3.99\times10^{-6}\,(\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$ を用いてモデル計算すると感湿特性はそれぞれ点線のようになり実測値とほぼ一致した。素子表面の不純物，多層吸着水量，細孔の形状因子等さらに検討が必要であるが，細孔分布により感湿特性の傾向がほぼ把握できると考えられる。

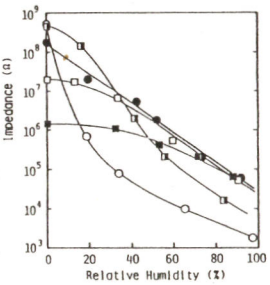


Fig.1 Impedance-Humidity characteristics of elements

	$MgAl_2O_4$ alkoxide	m^2/g
○	1000℃, 5h	77.4
●	1300℃, 5h	3.5

	$MgFe_2O_4$ alkoxide	m^2/g
□	1000℃, 3h	0.7
■	1300℃, 3h	–
▽	oxide 1000℃, 3h	1.2

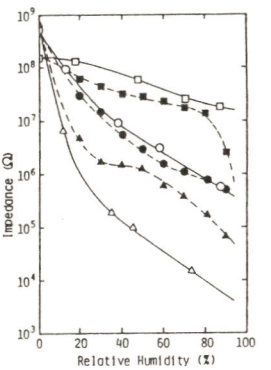


Fig. 2 Impedance-Humidity characteristics of elements after boiling in water.

observed　calculated

$(\sigma_w = 3.99\times10^{-5}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$

—○—, --●--：$MgAl_2O_4$ (Nitrate) 1000℃, 5h

—□—, --■--：$MgFe_2O_4$ (Nitrate) 1000℃, 3h

—△—, --▲--：$MgAl_2O_4$ (Alkoxide) 1000℃, 5h

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

C106

ペロブスカイト型酸化物を用いた半導体型酸素センサー

九州大学総合理工学研究科
°福山良樹，成清友希，荒井弘通，清山哲郎

1.目的：酸素センサーには、酸素分圧の差に応じて発生する起電力を利用する電池型と、雰囲気の酸素分圧による電気抵抗変化を利用する抵抗変化型とがある。本研究では、後者のタイプである半導体型酸素センサーについて、熱的化学的に安定で非化学量論的組成をとりやすいペロブスカイト型酸化物(ABO_3; A=Ca,Sr,Ba, B=Ti,Sn)をセンサー材料として検討した。

2.実験：酸化物及び炭酸塩を粉砕混合後、焼成してFig.1に示すような9種のペロブスカイト型酸化物を調製した。それらの試料を加圧成型し、焼結、電極焼付(Ptペースト)して測定用の素子を作製した。これらの素子について、プロパンを燃焼させ、その排ガスによる素子抵抗の急変特性を調べた。また、O_2とN_2混合ガスの酸素分圧($P_{O_2}=10^{3}\sim 1\,atm$)を変化させたときの素子導電率(σ)の酸素分圧依存性、応答特性及び温度依存性を調べた。更に、熱起電力測定法により、実験に用いた試料がn型かP型半導体かの判定を行なった。

3.結果：大気圧下で行なった熱起電力測定の結果、$Sr_{0.9}La_{0.1}SnO_3$と$BaSnO_3$はn型で、その他の試料はすべてP型であった。排気浄化システムの空燃比制御用センサーは、理論空燃比付近で大きな抵抗変化が要求される。Fig.1に示すように、この空燃比領域で各素子の抵抗は$10\sim10^{5}$倍の変化を示した。特に、最大の変化を示したのは$SrSnO_3$素子で、その再現性も良かった。理論空燃比付近では、各素子の抵抗は空気過剰率(λ)が大きくなるに伴い急激に増加している。従って、全ての素子がn型伝導領域となったことがわかる。一方、燃費向上を意図したリーン空燃比検出用センサーは、リーンバーン領域($P_{O_2}=10^{3}\sim10^{5}atm$)で大きな抵抗変化を必要とする。この酸素分圧領域における素子導電率のP_{O_2}依存性及び温度依存性を調べると、$SrTiO_3$素子が最も感度が高かった(Fig.2)。感度、応答特性がともに良好なのは550°C以上で、σはほぼ$P_{O_2}^{\frac{1}{4}}$に比例し、導電率90%変化の時間は雰囲気が$N_2\rightarrow O_2$に変わったとき約3秒、$O_2\rightarrow N_2$では約20秒であった(Fig.3)。このように、ペロブスカイト型酸化物は、熱的化学的に安定な半導体型酸素センサー材料として期待される。

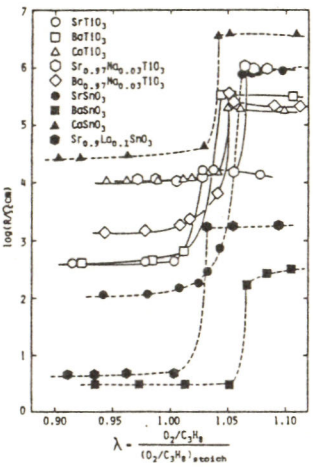


Fig.1 Dependence of the resistivity of Perovskite-type oxides on air excess ratio. Fuel gas: Propane, Temp.: 700°C

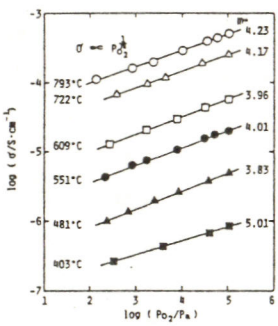


Fig.2 Measured electrical conductivity as a function of O_2 partial pressure for $SrTiO_3$.

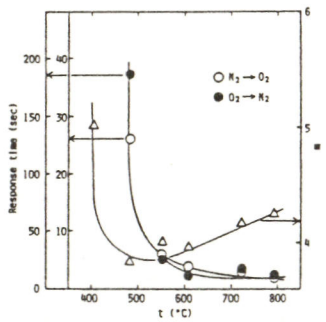


Fig.3 Dependence of m-value and the responce time of $SrTiO_3$ on temperature.

Y.Hukuyama, T.Narikiyo, H.Arai, T.Seiyama

C107

フッ化物イオン導電体を用いた低温作動型ガスセンサー

新居浜高専　○桑田茂樹
九大総合理工　三浦則雄、山添　昇、清山哲郎

1.目的　固体電解質型酸素センサーとして実用化されているのはジルコニアセンサーだけであり、その作動温度はかなり高温であるため、より低温で作動するセンサーの開発が望まれている。本研究では室温付近で作動可能な固体電解質型センサーとして、フッ化物イオン導電体を用いた電池を構成し、電位検出型ガスセンサーとしての作動特性について検討した。

2.方法　用いたセンサー素子（電池）の基本的な構造は次のように表わされる。

M,MF（参照極）/ M'F（フッ化物固体電解質）/ M", 被検ガス（検知極）

表1には種々の素子を示したが、Aは各試料粉末を 6×10^4 N/cm² で加圧成形したペレット型素子[1]であり、Bは LaF_3 単結晶（Eu,2 wt% 含有）を用いた素子である。いずれの場合も参照極側は被検ガスとの接触を避けるためエポキシ樹脂で被覆した。素子の応答（起電力）の測定は、ガス分圧を調製した混合ガス流（100 cm³/min）中、所定の温度においてエレクトロメータを用いて行った。

3.結果　いずれの素子も、150 °C 以下の温度において起電力と酸素分圧の対数は良い直線関係を示し、Nernst の式に従うことがわかった。一定温度のもとでは参照極の電位は酸素分圧に依存せず一定であるので、この直線の傾きから検知極における電極反応の電子数を求めることができる。表1に各素子についての電子数をまとめたが、ほとんどの場合に検知極では次のような酸素分子に関する2電子反応が起こっていると考えられる。

$$O_2 + 2e = 2O^- \qquad (1)$$

応答速度については素子Aの場合、150 °Cにおける90%応答は酸素分圧の増加方向で約2分、減少方向で約5分と比較的速いが、50 °C においてはいずれも数10分以上を要した。一方、素子Bは低温において、素子Aよりかなり速い応答を示した。

本素子は O_2 ばかりでなく、空気中の微量の H_2 に対しても応答する。図1には起電力の水素分圧依存性を示した。起電力と水素分圧の対数は良い直線関係を示していることから、検知極における電位は、プロトン導電体センサーで報告[2]したと同様な混成電位によるものであり、検知極においては(1)の反応と同時に(2)の反応が起こっていると考えられる。

$$H_2 + O^- = H_2O + e \qquad (2)$$

また、本素子は空気中の微量のCOに対しても応答することを確めている。

Table 1. Electron number calculated from E vs. log p_{O_2} plots

Type	Sensor element	t / °C 50	100	150
A	Pb,PbF_2/LaF_3/Pt block	2.2	1.5	1.6
	Sn,SnF_2/LaF_3/Pt block	2.0	2.1	1.9
	Bi,BiF_3/LaF_3/Pt block	2.1	2.0	2.1
	Pb,PbF_2/PbF_2/Pt block		2.0	2.6
	Bi,BiF_3/BiF_3/Pt block	1.8	1.9	2.0
B	Ag(evapo.),AgF/LaF_3/Pt block	2.2	2.4	3.0
	Ag(evapo.),AgF/LaF_3/Pd(evapo.)		1.8	1.9
	Sn,SnF_2(melt)/LaF_3/Pt block	2.2	2.5	2.6
	Sn,SnF_2(melt)/LaF_3/Fe-Pc	2.4	1.9	2.5

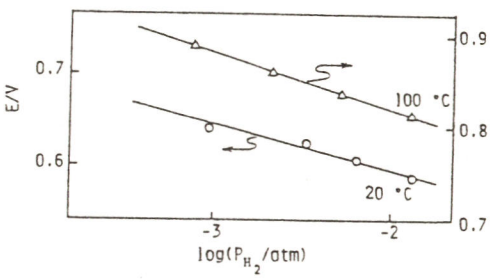


Fig.1. Dependence of the EMF of the sensor on H_2 partial pressure in air. (Sn,SnF_2/LaF_3/Pt block)

1）桑田，三浦，山添，清山，電化，51，947 (1983).
2）三浦，加藤，山添，清山，電化，50，858 (1982).

S. Kuwata, N. Miura, N. Yamazoe, T. Seiyama

C109　　プロトン導電体を用いた低温作動型ガスセンサーの研究（Ⅲ）

電流検出型H_2, COセンサー

九大 総合理工　°加藤 貴、三浦則雄、山添 昇、清山哲郎

1．最近、固体化素子を用いた外部加熱が不要な室温作動型コードレスガスセンサーに対する要望が強まっている。演者らは前報[1]で室温で比較的高い導電性を示すプロトン導電体を用いることにより、新しいタイプの室温作動型H_2, COセンサーを提案、検討した。この素子では応答信号として起電力を取り出すが、ここでは、素子の短絡電流を測定する異った方式の室温作動型ガスセンサーを試作し、その応答特性および作動機構について検討した。

2．素子の構造は次のようで基本的には電位検出型と変わらないが、応答信号として両極

（対極）空気, Pt / プロトン導電体 / Pt, 被検ガス（検知極）

間の短絡電流を測定する点が異なる。プロトン導電体にはアンチモン酸膜（テフロン粉末10～20wt%混合、厚さ0.2～1mm）を用い、電極は白金黒粉末を圧着して取り付けた。電流測定はすべて20℃で行い、被検ガスは一定湿度に加湿した後、90 cm³/min で流通させた。素子の形態としては対極に空気を流す分離膜型と、対極を樹脂で覆うことにより小型化した素子の2種類について検討した。

3．図1に分離膜型素子の短絡電流値のH_2濃度依存性を示す。注目すべき点はH_2濃度にほぼ比例した感度が得られている点であり、感度（起電力）が被検ガス濃度の対数に比例する電位検出型に比べて、より精度の高い検知が可能である。90%応答も2000 ppm H_2に対して約10秒でありかなり速い。また本素子はCOに対しても応答を示した。この素子の応答機構をH_2の場合について考えてみる。まず検知極上で(1)の反応により生じたH^+の一部は対極側に移動して(2)の反応が起こり、外部回路には短絡電流が流れる。ただし検知極界面で生じたH^+の大部分は(2)の反応により即座に消費され、気相からのH_2の拡散が律速となるために短絡電流とH_2濃度が比例すると考えられる。

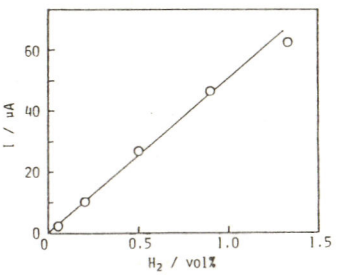


図1　短絡電流値のH_2濃度依存性、

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e \qquad (1)$$

$$2H^+ + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e \longrightarrow H_2O \qquad (2)$$

図2には小型の改良型素子の構造を示すが、約0.2mmの厚さの多孔性膜を使用しているので、対極側を封じていてもガスは検知極側から対極へ供給される。このとき空気中のH_2やCOは検知極上で大部分燃焼するため空気が主に透過する。この素子を用いたときの低濃度のCOに対する応答波形を図3に示したが、分離膜型素子と同様に短絡電流はCO濃度に比例し、応答も速いことがわかる。このように本センサーは常温作動型コードレスセンサーとして期待できる。

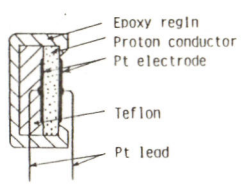


図2　改良型素子の構造

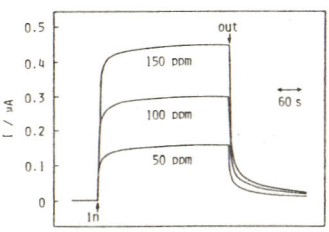


図3　改良型素子のCOに対する応答波形

1) N. Miura, H. Kato, N. Yamazoe, and T. Seiyama, Proc. of the Int. Meeting on Chemical Sensors, 233 (1983).

H. Kato, N. Miura, N. Yamazoe, T. Seiyama

C110

$Pd-SnO_2$ ガスセンサ上の酸素の吸着状態に影響する諸因子の検討

長崎大学工学部　○江頭　誠・中島真砂代・松尾勝秀・川角正八

1. $Pd-SnO_2$ 系センサの感ガス能・ガス検出機構は吸着酸素の存在に密接に関係する。[1] 本研究では，昇降温の繰り返し，電極線の有無，吸着温度，水蒸気の共吸着，水素還元処理などによって，酸素の吸着状態がどのように変わるかを，昇温脱離（TPD）法で検討した。また，導電率測定をあわせ行ってTPDとの対応関係を調べた。

2. 試料は SnO_2 水和物ゲルに $PdCl_2$ を含浸させ（0.2 wt%）空気中800℃で5時間焼成して得た。その約50 mgを4 mmφの円板状に1対のIr-Pd合金線コイルとともに圧縮成型し，導電率測定素子とした。TPD測定は，He流通下800℃で2時間前処理後，10% O_2+He流通下で所定温度から室温まで冷却して酸素吸着を行い，ついでHe流通下10℃/minの速度で室温から800℃まで昇温して行った。

3. (1)昇降温の繰り返しの影響…酸素脱離は約400℃から始まり，約600と725℃に肩状ピークを伴って800℃まで漸増したが，TPDを繰り返すとスペクトルは低温側にシフトし，また675℃に明確なピークが現われた。

(2) Ir-Pd電極線の影響…初めから約650℃にピークが現われ，TPDを繰り返すと675℃にもう一つピークが現われた。また吸着酸素量は漸増し，導電率は低下した。

(3)吸着温度の影響…結果を図1に示す。550℃→室温の操作での酸素吸着試料について，一旦途中まで昇温して酸素を一部脱離させ，200℃で導電率を測定すると，吸着量のわずかな減少（低温部の酸素の脱離に対応）に伴って，素子抵抗は著しく低下した（図2）。

(4)水蒸気吸着の影響…800℃→室温での酸素吸着表面に室温で水蒸気を吸着させると，$Ag-SnO_2$ 系[2]と類似の酸素の低温脱離種への再配列がわずかに認められた。しかし，400℃→室温での酸素吸着の場合は，水蒸気吸着により酸素は純 SnO_2 の場合[3]と同様高温脱離種へ再配列された。また，先に水蒸気吸着後酸素吸着を行うと，脱離スペクトルは増大した。

(5)水素還元の影響…350℃で水素処理後500℃→室温の酸素吸着を行うと，図1の600~650℃のピークは減少し，代わりに約760℃に大きなピークが現われた。

以上のような複雑な酸素の脱離スペクトルの変化とセンサ機能との関連については，今後詳細に検討したい。

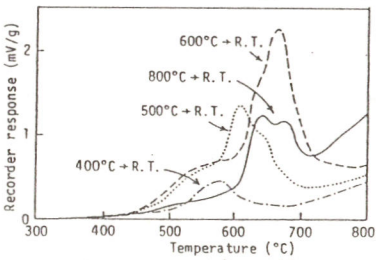


図1　吸着温度による酸素の脱離スペクトルの変化（Ir-Pd線埋込み圧縮成型素子）．酸素吸着：10% O_2+He流通下冷却

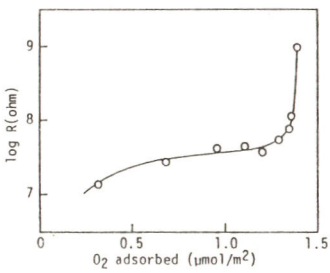


図2　550℃→室温での酸素吸着試料における吸着量と素子抵抗（200℃）の関係．

文献

1) N. Yamazoe et al., Surf. Sci., 86, 335 (1979).
2) M. Egashira et al., JCS Chem. Comm., 1047 (1981).
3) M. Egashira et al., J. Phys. Chem., 85, 4125 (1981).

M. Egashira, M. Nakashima, K. Matsuo, S. Kawasumi

C111

金属/絶縁体/金属接合による SiH_4 センサー

(阪大基礎工、スタンダードテクノロジー)

安藤悠、本間和彦、山本直登、坪村宏、三平博、小野弘文

1. アモルファスシリコンや、MOSデバイスの製造に、モノシランガスSiH_4が、多く使われている。そこで、SiH_4センサーの開発を試みた。これまで、TiO_2半導体にAuを蒸着したSchottkyダイオードの電気的特性が、常温で空気中のSiH_4に対して可逆的に変化し、その応答機構について調べてきた。今回は、金属-絶縁体-金属接合を用いた素子の電気的特性が、空気中のSiH_4に対し常温で可逆的に変化することを見い出し、接合素子の伝導機構、SiH_4に対する応答機構を調べ考察した。

2. Siウェハー(10mm×10mm×0.5mm)にTiを約1μmの厚さに蒸着した。これを熱酸化し、Ti蒸着膜表面に、TiO_2の薄膜層を作成した。この上に、Auを2ヶ所に蒸着して、Au-TiO_2-Au接合素子を作成した。この素子の両端に、適当なバイアス電圧を加え素子のI-U曲線を、種々の雰囲気のもとで、測定した(図1)。また、Auの膜厚を変えた素子を作成しSiH_4に対する、素子の電流変化速度の違いを調べた。

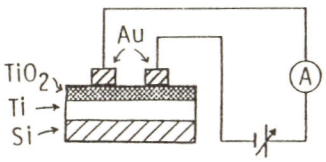


図1. 素子の模式図

3. 図2に Au-TiO_2-Au素子の空気中及びSiH_4を含む空気中でのI-U曲線を示す。このような接合素子の電気伝導は、金属の仕事関数と絶縁体TiO_2の電子親和力との差に相当する電位障壁に依存する。そしてSiH_4を含まぬ空気中において、電流Iと印加電圧Vが、(1)式に示すような関係にある

$$I \propto \exp(V^{1/2}) \quad ---- \quad (1)$$

領域では、SiH_4を含む空気中で素子の電気伝導度は著しく増加する。これは、SiH_4存在下では Au-TiO_2界面部分での金の吸着酸素濃度が減少し、金の仕事関数が小さくなり、電位障壁が小さくなるためである。Au蒸着膜の厚さの違う Au-TiO_2-Au素子のSiH_4 4ppmに対する応答速度の違いを図3 a,b,cに示す。膜厚が薄いほどSiH_4に対し速い変化を示している。これは、SiH_4または金の吸着酸素のAu蒸着膜中の移動が、その応答において重要な役わりを果たしているためである。また、n型半導体を用いたAu-TiO_2素子のSiH_4 100ppmに対する応答を図3 dに示す。n-TiO_2を用いた素子では、低濃度のSiH_4を検出するのは困難であるが、TiO_2絶縁体薄膜を用いた素子では、極めて低濃度のSiH_4でも検出できることが、わかった。

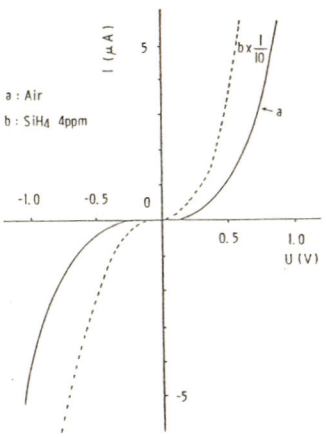


図2.

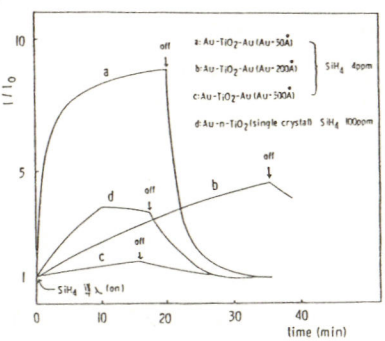


図3. シラン導入、除去における応答の差異.

O. Ando, K. Honma, N. Yamamoto, H. Tsubomura, H. Mihira and H. Ono

C112

多極型酵素センサーによる鮮度測定

東京工業大学資源化学研究所 ○軽部征夫・松岡英明
鈴木周一
東京水産大学食品工学科 渡辺悦生

1. 目的　鮮度の評価は食品関連分野で極めて重要であり，簡便かつ迅速な鮮度測定法の開発が強く要望されていた。本研究は魚貝類の鮮度を測定する酵素センサーシステムの開発を目的として行なったものである。魚貝類の死後，体内のアデノシン三リン酸（ATP）は次式に従って急速に分解する。

$$ATP \rightarrow ADP \rightarrow AMP \begin{cases} \rightarrow IMP \rightarrow HxR \rightarrow Hx \rightarrow U & \text{(魚類)} \\ \rightarrow A \rightarrow \cdots & \text{(貝類)} \end{cases}$$

但し，ADPはアデノシンニリン酸，AMPはアデノシンリン酸，IMPはイノシンリン酸，HxRはイノシン，Hxはヒポキサンチン，Uは尿酸，Aはアデノシンである。この中で魚類ではHxRとHxの分解が比較的遅いため，鮮度の低下とともに次第にHxRとHxが蓄積し，貝類ではただちにATPからAMPまで分解した後，このAMPが徐々にAに分解する。したがって，魚貝類の鮮度は各々次式によって評価されている。

$$K_I = \frac{[HxR] + [Hx]}{[IMP] + [HxR] + [Hx]} \times 100 \quad \text{(魚類)}, \qquad F = [AMP] \quad \text{(貝類)}$$

K_I（無次元）値は鮮度の低下とともに増大する。一方F値（濃度の次元）は鮮度の低下とともに減少する。そこで，Hx，HxR，IMP，AMPを測定する酵素センサーを各々製作し，これらを組合わせて多極型酵素センサーシステムを構成して，魚貝類の鮮度測定に適用した。

2. 方法　トリアセチルセルロース，1,8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタン，グルタルアルデヒドからなる複合膜にキサンチンオキシダーゼ（XO）を固定化した後，酸素電極に装着してHx測定用センサーを製作した。同様にXO，ヌクレオシドホスホリラーゼ（NP）固定化膜と酸素電極とからHxRセンサーを製作した。IMPセンサーおよびAMPセンサーは各々，ヌクレオチダーゼ（NT）-NP-XO膜，AMPデアミナーゼ（DA）-NT-NP-XO膜を酸素電極に装着して製作した。4本のセンサーをフローセルに装着して多極型酵素センサーシステムを構成した。

3. 結果　各センサーを単独に用いて各々特性を検討し，本センサーシステムの使用条件を以下のように設定した。すなわち温度：30°C，pH 7.8，流速：1 ml·min^{-1}，試料液量：20 μl である。これらの条件下で各々Hx，HxR，IMP，AMPを基質に用いた時の極大電流減少値から各基質の濃度を求めることができた。次に魚貝類中の各成分を測定したところ表1に示す結果が得られた。すなわちこのセンサーシステムで魚貝類の鮮度が簡便，迅速（4分）に測定できることが示された。

表1. 魚貝類の鮮度測定結果

	貯蔵時間 (hr)	AMP	IMP	HxR	Hx	K_I
タイ	1*	1.43	18.59	−	−	0
	2*	2.55	19.23	0.04	0.43	2.4
カレイ	12	1.03	2.06	0.72	0.74	41
	18	1.25	6.30	0	0.82	11.5
スズキ	4	1.23	1.63	0.55	0.23	32.4
アワビ	12	2.8	0	0	0	−
	1*	1.9	0	0	0	−
アカガイ	4	3.5	0	0	0	−
	12	4.8	0	0	0	−

* day

I. Karube, H. Matsuoka, S. Suzuki, E. Watanabe

C113

光照射した $Ag^{36}Cl$ 結晶中の ^{36}Cl の拡散

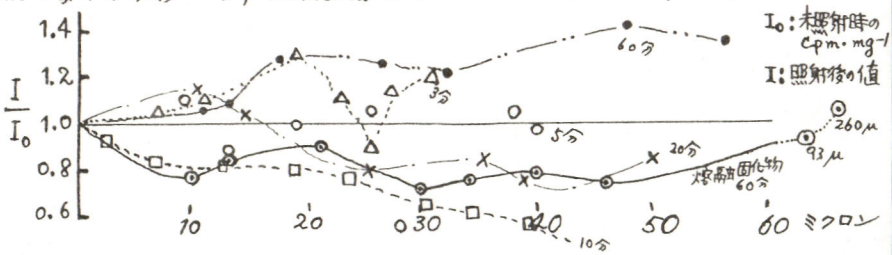
宮崎大学工学部工業化学科

○竹井国雄，杉原一男，入佐俊一郎，日高宗徳，萩原 仁

1. 目的　Luckey[1]は光照射されたAgClのCl_2ガス発生量子収率を0.03分子とした。光照射で生じた正孔の拡散係数としてGeorgiev-とMalinowski[2]は$3\times10^{-7}cm^2s^{-1}$，Kanzaki[3]は$1\sim2\times10^{-7}cm^2\cdot s^{-1}$を与え，測定方法として，光照射した結晶表面に発生した正孔が結晶裏面まで拡散し，あらかじめ裏面にメッキしておいたAgをAgClにまで退色させることにより求めている。著者は果して正孔だけが拡散し，Cl原子は拡散しないのかどうか確かめるため，結晶内部でのCl原子の動きを観察する必要があると考え，^{36}Clで標識した$Ag^{36}Cl$を作り，これを試料として，光照射することによる^{36}Clの動きをみようと試みた。

2. 方法　（1）量子収率　500W高圧水銀灯で6×10^{18}個毎cm^2あたりの光量子を石英製ESR試料管中の100mgのAgClに与えるとき，発生Cl_2ガス分子数は，天秤によるAgClの重量減少から，6.6×10^{16}個であったので，量子収率は0.011であった。77Kではこの値は0.006であった。　（2）試料　$Ag^{36}Cl$とAgClとを混合し，10トン毎cm^2の圧力で圧縮成形し，直径12mm，厚さ0.7mmの透明円板状錠剤をつくった。また，$Ag^{36}Cl$とAgClの混合物を500°Cに熔融し，真ちゅう製孔に流しこみ固化して，直径20mm，厚さ0.5mmの熔融物をつくった。試料の表面はエメリー紙で研磨した。また，試料を表面から5ミクロン程度削った粉末くずの1mgあたりの放射能は58cpmで，さらに数回，5～6ミクロン削ったときのcpmも1mgあたり5～60だったので，十分均一に混合されていた。　（3）光照射　これら円板状試料に3分（1.4×10^{17}），5分（2.27×10^{17}），10分（4.5×10^{17}），20分（9×10^{17}），60分（2.7×10^{18}）の光量子を与えるよう照射した。　（4）放射能と切削　照射後，表面から数ミクロンの厚さをエメリー紙で切削し，エメリー紙の重量増加と放射能を，電子天秤とGM管で測定し，一方，切削後の円板の厚みの減少から，拡散距離をマイクロメーターで測った。

3. 結果　Malinowskiは10分照射でCl正孔は100μ動くと述べている。



I/I₀値が1以下であることは，その場所の^{36}Clが光照射で失われ，拡散してガスとなったことを示す。熔融固化物では46μの深さまで確実に正孔は表面へ拡散している。さらに奥深く，93μの地点ではI/I₀は0.91，260μでは1.07となって，^{36}Clの動きが次第に少なく，260μでは動いていないことを示す。

1) J. Chem. Phys. 23, 882 (1955).
2) Phys. Chem. Solids. 28, 931 (1967).

K. Takei, K. Sugihara, S. Irisa, M. Hidaka, H. Hagiwara

C 114

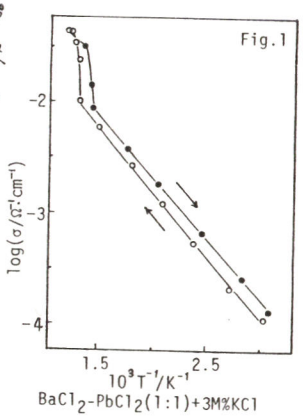
塩化バリウム－塩化鉛(II)混合系の固体電解質の特性

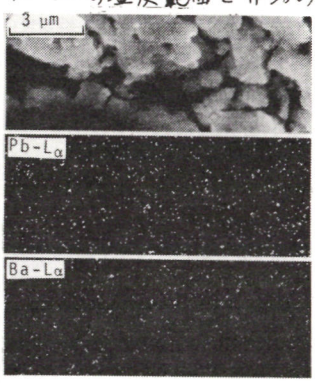
(東北工業大学) ○小野寺義雄・新関良夫・斉藤周史・高木 修

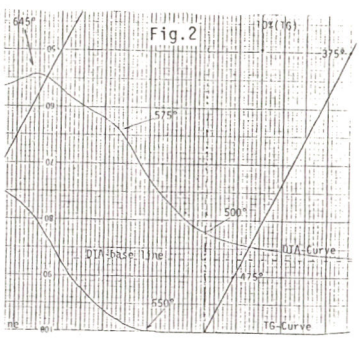
1. 塩化バリウム(m.P. 962°)や塩化鉛(II)(m.P. 501°)を固体電解質として使用するときKClを添加しても最適温度範囲は前者は500°以上，後者は400°以下に制限される。そこで今回はこの中間領域での使用を目的として塩化バリウム－塩化鉛(II)混合系の物性について熱分析，SEM, XMA, X線回折強度パターン，交流インピーダンス測定を行なった。

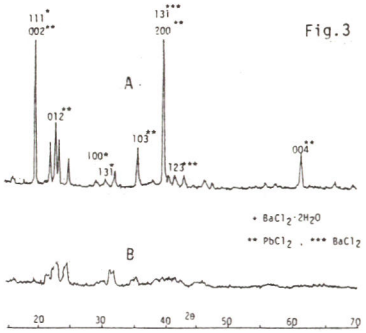
2. $BaCl_2$, $PbCl_2$, KClの所定量を粉末で混合し，Arを110°，2時間真空乾燥した試料，さらに350°，50時間真空乾燥後真空封入して溶融し，冷却後，粉砕した試料と二種作成した。導電率測定タブレットは，直径10mm，厚さ2~3mm(成型圧 3t/cm²)で，電極には黒鉛蒸着膜を用いた。測定はAr気流中，10KHzの交流ブリッジ法で行った。$PbCl_2$の昇華は熱分析で，共融状態はSEM, XMA, X線回折強度パターンで，イオン輸率はTubandt法で，粒界の状態は交流インピーダンス測定により調べた。

3. $BaCl_2$-$PbCl_2$(1:1)に3M%のKClを加えた溶融試料では，470°で 4.31×10^{-2} ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)のかなり高い導電率が得られている(Fig.1)。しかも実験後の電解質の劣化はほとんどないことがわかった。$BaCl_2$-$PbCl_2$(1:1)溶融試料の熱分析の結果，TG曲線から，およそ550°付近から著しい減量が始まることがわかった。DTA曲線には，際立ったピークは見られず，固溶体の形成が示唆される(Fig.2)。又，$BaCl_2$-$PbCl_2$(1:1)非溶融試料では鋭いピーク(Fig.3 A)が見られるが，溶融試料(Fig.3 B)ではみられなくなる。これから固溶化が進んでいることが示唆される。さらに，$BaCl_2$-$PbCl_2$(1:1)に3M% KClを加えた試料のSEMをとったところ，XMAのBa-Lα，Pb-Lαのイメージ写真中の白点が均一に分布していることから混合系の均一性がうかがわれる。尚，イオン輸率，交流インピーダンス測定結果についても発表する予定である。以上のことから$BaCl_2$-$PbCl_2$混合系は400~550°の温度範囲で作動する固体電解質であることがわかった。









Y. Onodera Y. Niizeki S. Saito O. Takagi

C115

$Ag-RbAg_4I_5$ 系における過渡電位特性について

愛媛大学工学部　°土井嗣祐　岡田元次　酒井義郎

目的）　銀イオン伝導性固体電解質 $RbAg_4I_5$ と金属電極との界面の分極特性についてこれまで報告したが、今回は定電流パルス法による電位の過渡曲線の特性から、電極界面の状態について検討を加えた。

実験）　$RbAg_4I_5$ 試料の作成および成型は、前回の方法と同じであり、電極は、(1)銀粉末を加圧成型し試料に圧着、(2)中間に銀粉末と試料を1:1重量比に混合したものを挿入、(3)銀を真空蒸着、(4)金を真空蒸着したものを作成した。試料中に銀線を埋め込み参照電極とし定電流パルスを流し電位の時間変化をトランジェントレコーダで記録した。測定はすべて真空中 30°C で行った。

結果）　図1,2は銀蒸着および金蒸着電極の場合の電位の過渡曲線を示す。図中の①は、電流密度 $2.6\times10^{-4}\ A/cm^2$ の小電流で150 sec アノード分極させてから1時間経過後、カソードパルス電流を流したときの過渡電位曲線を示し、②は①から20分後のカソード過渡電位曲線を示す。図1の銀電極の場合、①では高い過電圧を示し、また通常の二重層の充電過程がみられなかったが②では過電圧が減少し通常の二重層の充電がみられた。この違いは、初期では電極表面に酸化皮膜などの不活性な領域があり、銀析出の活性点が少ないため過電圧が高く、次いでカソード電解による還元および結晶成長によって活性化したものと考えられる。しかし、このように活性化された電極でも長時間経つと再び不活性な領域が増えることが分った。図2の金電極の場合、アノード分極時の電位は数secで650 mVまで達し、電流切断後もこの電位が維持されており、1時間経過後に平衡状態に戻ったことからヨウ素の遊離が起こっていると考えられる。①では高い過電圧を示し、その後電位は降下し、約15 sec 後に定常状態となり、②の定常状態とほぼ同じ電位を示した。金電極の場合、初期の高い過電圧は核発生によるものであり、それに続く電位の降下は結晶成長過程に対応していると考えられる。②では銀電極の場合と同じ状態になっている。

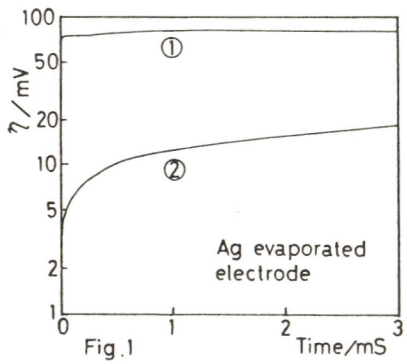


Fig.1

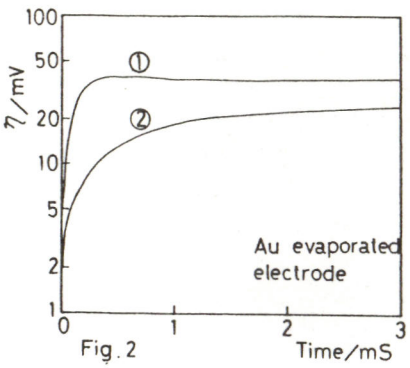


Fig.2

T. Doi　G. Okada　Y. Sakai

C116

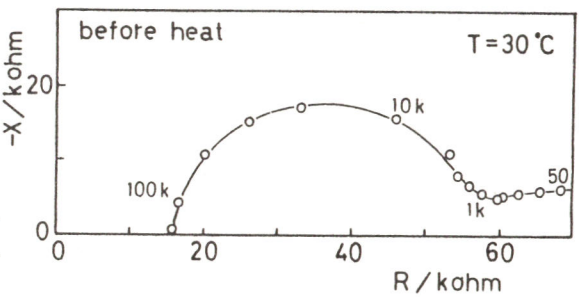
$Ag-KAg_4I_5$ 系における界面特性について

愛媛大学工学部　°岡田元次　酒井義郎

〔目的〕銀イオン導電性固体電解質 KAg_4I_5 と金属電極との界面特性について、交流インピーダンス法により諸定数を求め、定電流パルス法により電位の過渡曲線を測定して、アノードおよびカソード分極特性を求めた。

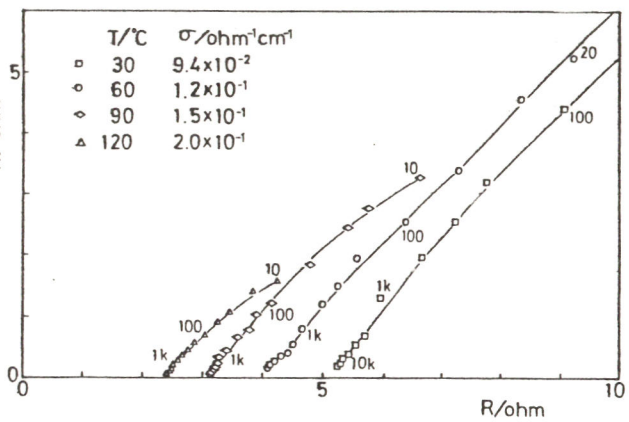
〔方法〕固体電解質試料は、KI と AgI を 1：4 のモル比に混合し、350°C 10 時間焼結した後、粉砕し、165°C 40 時間焼鈍して作成した。直径 7mm 厚み 2mm に 200Kg/cm² で加圧成型した後、両端に次の4種類の電極を取り付けた。(1)銀板を圧着 (2)試料と銀粉を1:1に混合 (3)銀を真空蒸着 (4)金を真空蒸着したものをそれぞれ電極とした。測定は真空中、交流インピーダンス法では 10Hz ～ 500KHz で測定し、パルス法では試料中に細い銀線を埋めこんで参照電極とし、トランジェントレコーダで電位の過渡曲線を測定した。

〔結果〕加圧成型のみのセルでは、4種類の電極はいずれも高いインピーダンスをもち、混合した(2)の電極についての複素インピーダンスプロットの例を右図に示す。円弧の部分が存在することは、結晶粒界および電極との界面での接触抵抗が大きいことを示している。この状態から 200°C 2時間熱処理することによって、インピーダンスが小さくなり、下図のように円弧の部分がほとんど消失し、Warburg 成分によって占められる。実軸との交点はバルクの抵抗成分を示す。



しかし、この値の温度依存性は大きく、(1)の銀圧着電極においても同様の傾向がみられ、昇温によって電極との界面状態が一時的に変化したことによると考えられる。(3)の銀蒸着電極ではこの変化が少なく、バルクにおける伝導の活性化エネルギーは、1.5 kcal/mol で安定した接触状態を示した。

定電流パルス法による結果から、(2)の電極の過電圧変化の時定数が最も大きく、(1)の電極に較べて、100 倍程度の電気二重層容量を示した。このことは、混合した銀粉が電極面として有効に働くことを示している。また、(2)を除く他の電極では、アノード分極の初期に過電圧の極大値がみられた。



G. Okada, Y. Sakai

C117

アンチモン酸におけるプロトン導電機構の検討

(九大総合理工) ○小澤 芳弘・三浦 則雄・山添 昇・清山 哲郎

1．アンチモン酸は低温型プロトン導電体の一つであるが、多結晶体の形でしか得られないため、そのプロトン導電機構や経路はあまり明らかにされていない。本研究では複素インピーダンス解析や水の吸着等温線測定などを行ない、その導電機構について検討を加えた。

2．アンチモン酸($Sb_2O_5 \cdot 2H_2O$)は、Sb_2O_3粉末をH_2O_2中において約80℃で1週間湿式酸化することにより得た。試料の一部はCs^+によりイオン交換した。導電率は、白金黒粉末を電極としてラバープレスにより2700 kgf/cm² で成型したディスク($10^{\phi} \times 2^{t}$mm、相対密度60~70%)を用い、種々の水蒸気分圧下、60℃で測定した。また同様な条件下で水の吸着等温線を測定した。

3．一般に多結晶体の導電性は図1の等価回路で説明される。そのCole-Coleプロットには図2のように円弧が3つ現われ、Z'軸との交点より各成分の抵抗が求まる。プロトン導電体でこのような複素インピーダンス解析を行った報告はないが、測定時の温度と水蒸気分圧(P_{H_2O})を選べばアンチモン酸多結晶体試料でも図3のような複数の円弧が出現することが判明した。アンチモン酸の結晶内には多くのプロトンが存在するチャネルが形成されているが、この場合も図1の等価回路で取り扱えるとすると、円弧(A)はアンチモン酸試料(試料I)の粒内(結晶内チャネル)および外表面の、円弧(B)は粒子間の特性を反映している。一方、外表面だけのプロトン(全交換容量の5%)をCs^+でイオン交換した試料(試料II)では、$P_{H_2O}/P^{\circ}_{H_2O}$(=Prel)が高い場合に円弧が分離した。両試料の各成分の抵抗値のPrel依存性を図4にまとめて示すが、試料IIの$(R_1'+R_2')$は試料Iの(R_1+R_2)よりもかなり大きい。これはH^+よりも動きにくいCs^+により、R_1'と直列したR_2'がかなり大きくなるためであり、粒子間抵抗の重要性を示している。ところでR_BとR_Sの区別については、あまり明確ではないが次のような考え方ができる。まず試料IのR_1はPrel≒0.2までの低P_{H_2O}下で大幅に低下するが、この時の水による表面被覆率(θ)を吸着等温線より求めるとθ=2となる。ただし、粒内のプロトン量は外表面よりも約20倍多いため、低PrelでのR_1は主に粒内(内表面)への微量の水の吸着により支配されると考えられる。一方、高Prelにおいては試料IIのR_2'はCs^+の影響によりR_1'よりも大きくなっているが、このことは、同様な影響のあるR_S'はR_B'よりかなり大きい値をとることを示す。従ってR_1'はR_B'によりほぼ決まることになる。このR_B'が試料IのR_Bに等しいとして、R_1よりR_Sを求めるとR_S/R_B≒0.5となり、高Prelでは表面の導電性が粒内よりも多少良いと考えられる。

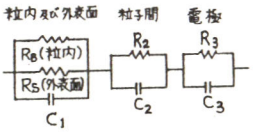


図1. 多結晶体の等価回路

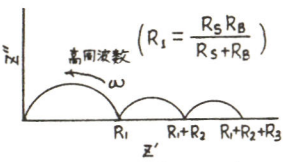


図2. Cole-Cole プロット

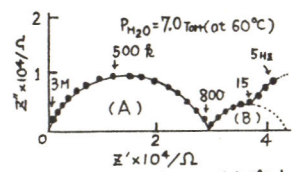


図3. アンチモン酸のCole-Coleプロット

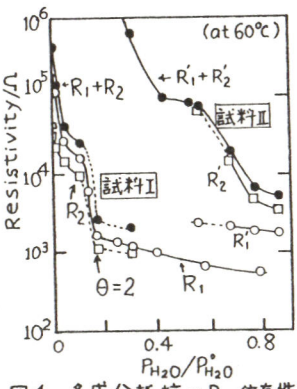


図4. 各成分抵抗のPrel依存性

Y. Ozawa, N. Miura, N. Yamazoe, T. Seiyama

C118

ZrO_2-Y_2O_3-TiO_2 系の複素インピーダンス

豊田中央研究所　　松井　昇

1. イットリア安定化ジルコニアは酸素イオン電導度が大きく、経時変化が少ない優れた材料として酸素濃度計に使われている。また、固体電解質型燃料電池の隔壁など新しい用途への研究も盛んに進められている。通常、ジルコニアの焼結には焼結温度を下げるためにシリカ、アルミナ等の助剤添加が行なわれる。助剤添加による電気的特性への影響を調べるには複素インピーダンス法が有効であること、および助剤添加時の比抵抗増大については先に報告した。最近、ジルコニアの特性を改善する目的で助剤以外の添加物を加える試みが各所で行なわれている。このような添加物の電気的特性への寄与を調べるにも複素インピーダンス法が有効であることをTiO_2を添加した系で確かめた。

2. 焼結助剤としてシリカおよびアルミナを各1重量%ずつ加えた9モル%イットリア安定化ジルコニアに0、2、4、6モル%TiO_2を加えた直径20mmのディスク状試料を1620℃で焼結した。この試料についてX線回折、密度測定、SEM観察を行なった。電気的特性はディスク両面に銀ペーストを焼き付け電極を形成した試料により調べた。複素インピーダンスは試料を電気炉中で一定温度に保持し、位相敏感検波器により、5Hzから100kHzの周波数範囲にわたって測定した。

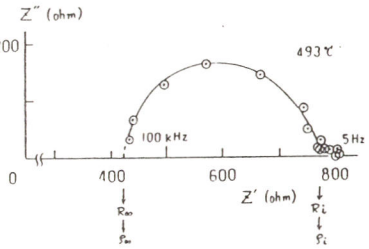


図1. Ag|YSZ-2%TiO_2|Agの複素インピーダンスプロット

3. 格子定数はTiO_2の添加と共に単調に減少した。しかし、4および6モル%TiO_2添加のものでは安定化ジルコニアのCubic相以外に未知のピークが認められた。SEM観察によりTiO_2添加のものでは著しい粒成長が見られた。

図1.に2モル%TiO_2添加試料の複素インピーダンスプロットを示した。ここでR_∞は周波数を無限大に外挿した抵抗値であり、安定化ジルコニアのバルク抵抗を表わす。R_iは助剤およびTiO_2添加の効果を含んだ抵抗値を表わし、実用上問題となる値である。各温度で求めたこれらの値を比抵抗に直し、3つの温度についてまとめて示したのが図2である。バルクの比抵抗ρ_∞はいずれの温度でも0モル%が良い。一方、ρ_iは4モル%TiO_2添加のものが低温で用いる場合に優れていることが伺える。

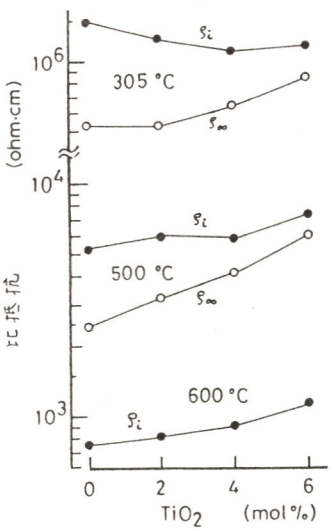


図2. TiO_2添加によるρ_∞およびρ_iの変化

N. Matsui

C119

固体電解質を用いた酸素センサーにおける銀電極の分極特性

大阪大学工学部　○荒川　剛，杉村　博，塩川　二朗

1．演者らはこれまで安定化ジルコニア上に銀を電極として酸素センサーを作成した場合、約300℃付近で安定に酸素を検出できること、またこの銀電極の分極特性を報告してきた。[1,2]今回は他の固体電解質酸素センサーにおける銀電極の分極特性を主にカレントインタラプター法で検討した結果を報告する。

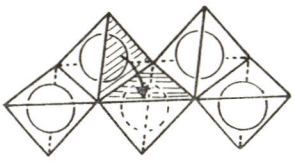
2．本実験で使用した固体電解質は以下の様にして調製した。Bi_2O_3-Ln_2O_3(20%)(Ln=希土類元素)はBi_2O_3とLn_2O_3を所定量混合、成型後800℃で10時間焼成し、これを粉砕・再度成型後900℃で20時間焼成して得た。CeO_2-CaO(4~12%)はCeO_2と$CaCO_3$を所定量混合、成型後1300℃で6時間焼成後、これを粉砕・再度成型後1600℃で6時間焼成して得た。銀電極は固体電解質上に銀ペーストを塗布し、100℃で乾燥後500℃・真空中で焼結させて得た。この銀電極の分極特性はカレントインタラプター法[2]で追跡した。

3．固体電解質酸素ガスセンサーにおける電極反応では、電荷移動過程が律速となるように小さな電流密度範囲で測定を行なうと、電流密度Iと過電圧ηとの関係は(1)式で表わされる。　$I = I_0(\alpha_a+\alpha_c)F\eta/RT$…(1)（$I_0$:電極－電解質間の交換電流密度、$\alpha_a$,$\alpha_c$:アノードおよびカソードの移動係数）本実験では$I$と$\eta$との間に良い直線関係が得られ、(1)式を満足することを確かめた。さらに$\alpha_a=\alpha_c=1$として、直線の傾きからI_0を求めた。このI_0の値は、温度により変化し、(2)式から電荷移動過程のみかけの活性化エネルギーが求まる。

$I_0 = a\exp(-Eb/kT)$　(2)　結果の一部を表1に示す。Ebの値はBi_2O_3系→CeO_2系→ZrO_2系の順に小さくなることがわかった。測定した固体電解質はすべて蛍石型立方晶であり、酸素イオンおよび酸素空孔は4つのカチオンがつくる四面体の中心に位置する（図1）。この四面体の一面をなす3つのカチオンでつくるすき間の半径をRとするとBi_2O_3系→CeO_2系→ZrO_2系の順に大きくなり、Ebの序列と一致する。それ故電極電解質界面まで到達した酸素イオンと固体電解質界面の空孔との相互作用も固体電解質上の銀電極の分極特性に大きく影響を与えていると考えられる。

表1．固体電解質の格子定数、R値および電極反応における電荷移動過程のEb値

Electrolyte	Eb(eV)	a(Å)	R(Å)
$Bi_{0.8}W_{0.2}O_{1.8}$	1.58	5.45	0.91
$Bi_{0.8}Dy_{0.2}O_{1.5}$	1.46	5.51	0.94
$Bi_{0.8}Dy_{0.15}W_{0.05}O_{1.575}$	1.39	5.54	0.95
$Bi_{0.8}Eu_{0.15}Mo_{0.05}O_{1.575}$	1.20	5.58	0.97
$Ce_{0.91}Ca_{0.09}O_{1.91}$	1.07	5.40	1.09
$Ce_{0.86}Ca_{0.14}O_{1.86}$	0.95	5.41	1.10
$Zr_{0.89}Ca_{0.11}O_{1.89}$	0.99	5.15	1.12
$Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$	0.99	5.16	1.13



○酸素イオン　□空孔

図1．酸素イオン移動モデル

1．T. Arakawa, A. Saito and J. Shiokawa, Bull. Chem. Soc. Jpn, 55, 2273 (1982)
2．荒川　剛・斎藤　彰・塩川　二朗，電気化学，50，924(1982)
T. Arakawa, H. Sugimura, J. Shiokawa

C120

溶融炭酸塩中でのジルコニア・センサー

京都大学 工学部　伊藤靖彦，○都留 潔，大石 純

Ⅰ．目的　溶融炭酸塩は，燃料電池用電解質や伝熱・蓄熱媒体としての活用が期待されているが，そのためには，構造材の腐食や電極上での反応などに大きな影響を持つと考えられる酸化物イオンの挙動を定量的に知ることが必要である。本研究では，その第1段階として溶融金属や排ガス中の酸素活量の測定に実用化されている安定化ジルコニア固体電解質を用いて，溶融炭酸塩中の酸化物イオン濃度の測定を試みる。

Ⅱ．方法　溶融塩としては，$Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3$ 共融混合塩（43.5−31.5−25.0 mol%）を200℃で48時間，真空乾燥したものを用いた。安定化ジルコニア空気極には，安定化剤として MgO を加え，ジルコニアチューブの内壁に白金ペーストを焼結させたものを用いた。

（実験1）ニッケル，銅，銀などを作用極とし，対極には，スズを溶融金属として溶融塩の下に沈めたものを用い，この2つの電極間に小電流を流して，作用極で金属酸化物を生成させる。そのときの作用極の電位を安定化ジルコニア空気極基準で測定した。さらに電流を逆方向に流し，金属酸化物の分解時の電位も測定した。

（実験2）溶融炭酸塩中の酸化物イオン濃度を変化させ，安定化ジルコニア空気極のムライト参照極に対する電位と浴中の酸化物イオン濃度との関係を調べた。

Ⅲ．結果　（実験1）により求めた電位の測定値は，安定化ジルコニア空気極が，

$$\frac{1}{2}O_2(0.2\,atm) + 2e^- = O^{2-} \qquad (1)$$

の単極反応の単極電位にあるとして，生成自由エネルギーのデータを用いて算出した理論値と図1に示すようによく一致した。これは，安定化ジルコニア空気極が酸化物イオンセンサーとしての機能を十分に果していることを裏付けている。（実験2）により，酸化物イオン濃度の常用対数と安定化ジルコニア空気極の電位とは，よい直線関係を満たし，これより直線回帰により求めた関係式は，

$$E_{(V)} = -0.112 - 0.0852\log[O^{2-}] \qquad (2)$$

となる。実験温度（873K）における理論勾配は，−0.0866であることから，ネルンストの関係式とよく一致しており，この方法による酸化物イオンの定量は実用できると結論できる。

以上の実験結果を基礎にして

$$CO_3^{2-} = CO_2 + O^{2-} \qquad (3)$$

の解離定数を定めることができた。詳細は，当日説明の予定である。

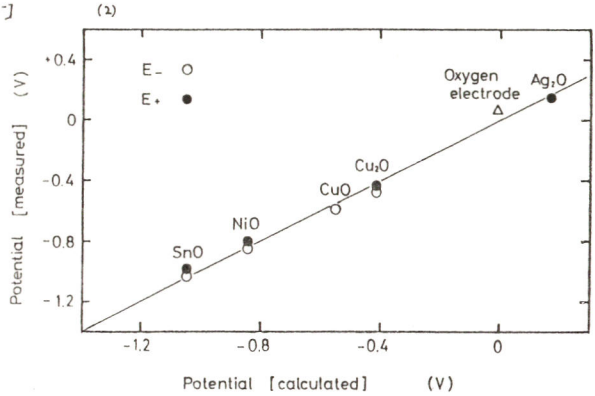


図1 酸化物の生成，分解時における作用極の安定化ジルコニアに対する電位

Y. Ito, K. Tsuru, J. Oishi

C121

CaO-CeO_2 複合酸化物酸素イオン導電体における添加物効果

九州大学大学院総合理工学研究科

°国崎敏哉　荒井弘通　清山哲郎

1.目的　蛍石型構造をもつCeO_2において，(1)酸素イオン欠陥の生成によるイオン伝導性の向上，(2)還元雰囲気におけるCe^{4+}の安定化によるCe^{3+}と自由電子の発生の抑制等のために，アルカリ土類などの低原子価典型元素をCe^{4+}と置換することは有用な方法である。本研究ではCeO_2にCaOとMgOもしくはAl_2O_3を固溶した複合酸化物多結晶体を調製し，酸素イオン輸率(t_i)及び導電率(σ)を求め，酸素イオン導電性を検討した。

2.方法　試料として$(CaO)_{0.5}(CeO_2)_{0.5-x}(MgO)_x$及び$(CaO)_{0.5}(CeO_2)_{0.5-x}(AlO_{1.5})_x$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$)を用いた。CaOは炭酸塩，CeO_2，MgO，Al_2O_3は酸化物を出発原料とし，1300℃焼成後，1450℃，15時間焼結して調製した。上記の試料の構造解析はX線回折法で行なった。酸素イオン輸率はガス濃淡電池の起電力測定及び導電率の酸素分圧依存性より求め，導電率は直流4端子法より測定した。

3.結果　上記の多結晶体試料のX線回折の結果，未同定物質の小さなピークが若干現われたが，蛍石型CeO_2の大きなピークが明瞭に現われ，原料物質であるCaO，MgO，Al_2O_3のピークは全く現われなかった。したがって添加金属イオンは大部分CeO_2の中に固溶していると思われる。CeO_2に対して，Ca^{2+} Mg^{2+}，Al^{3+}などの添加金属イオンの固溶量が多くなるに伴って密度は小さくなる。導電率の酸素分圧依存性を調べたところ，これらの試料は1から10^{-14}atmまでのほぼ変化せず，10^{-14}atm以下ではP_{O_2}の減少に伴ってσは増大する。すなわち，10^{-14}atm以上の高酸素分圧側では酸素イオン導電性を示し，一方低酸素分圧側では電子伝導性が現われてくる。Fig.1に示す酸素イオン輸率の結果から，いずれの試料も測定温度範囲内で，$t_i > 0.98$を示し，CeO_2のモル組成比の50%以下でもかなり高いイオン輸率を示すことがわかる。Fig.2に示すようにCeO_2固溶体試料の$\log\sigma T$と$\frac{1}{T}$のプロットはすべて直線性が非常に良くこの温度範囲ではイオン伝導の式を満足している。ZrO_2-CaOと比べると，t_iは両者とも0.98以上であるが，σはCeO_2固溶体の方が600℃～900℃の温度範囲で1桁ないし2桁大きく，活性化エネルギーは約0.45 eV低い。CeO_2固溶体の酸素分圧変化に対する起電力の応答は550℃では数秒で90%平衡値に達するので酸素イオン伝導体として優れていることがわかった。

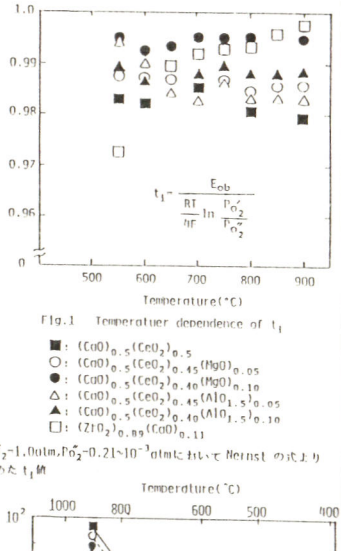


Fig.1　Temperatuer dependence of t_i

■: $(CaO)_{0.5}(CeO_2)_{0.5}$
○: $(CaO)_{0.5}(CeO_2)_{0.45}(MgO)_{0.05}$
●: $(CaO)_{0.5}(CeO_2)_{0.40}(MgO)_{0.10}$
△: $(CaO)_{0.5}(CeO_2)_{0.45}(AlO_{1.5})_{0.05}$
▲: $(CaO)_{0.5}(CeO_2)_{0.40}(AlO_{1.5})_{0.10}$
□: $(ZrO_2)_{0.89}(CaO)_{0.11}$

P'_{O_2}=1.0atm, P''_{O_2}=0.21~10^{-3}atmにおいてNernstの式より求めたt_i値

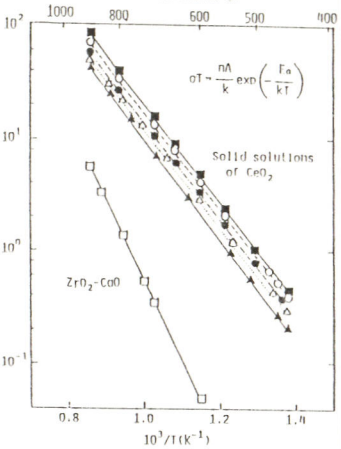


Fig.2　Conductivity with reciprocal absolute temperatuer

記号はFig.1と同じ

T. Kunisaki, H. Arai, T. Seiyama

C122

^{17}O - NMRによるY_2O_3 doped CeO_2内の欠陥の運動に関する研究

東京大学工学部　布田潔，岸尾光二，山内繁，笛木和雄

［目的］　CeO_2－Y_2O_3固溶系は、純粋なCeO_2を含む広い固溶領域にわたり、ホタル石型構造を保持し、ホタル石酸化物中のイオン伝導の研究のモデル物質として良く研究されている。他のホタル石酸化物同様、Y_2O_3濃度とイオン伝導度の間には、比較的低濃度（数%）で最大値をもつ関係があり、この現象の解明が、これら一群のホタル石型酸化物固体電解質にかかわる今日的問題となっている。本研究では、これを同固溶体内の欠陥の状態やその動的挙動と結びつけ議論するため、結晶内の電気的、磁気的な場を微視的に観測するプローブとして、^{17}O核を試料中に導入し、そのNMRを測定することを通じ、上記の問題解明の一つのきがかりを得ることをめざした。

［方法］　試料は、構成酸化物粉末を出発物質とし、再沈殿法により、均一な固溶系が得られるように調製した。^{17}Oの試料中への導入は、気固相アイソトープ交換法により、各試料とも25%程度にエンリッチした。測定に用いた試料のY_2O_3濃度は、0.6，2，4，6 %の4種であった。^{17}ONMRの測定にはBruker．CXP60bスペクトロメータを用い、測定周波数は、8.2MHzに固定した。試料温度は、385Kから1110Kの間で変化させた。Y_2O_3濃度及び温度の変化に対し(i)シグナル強度，(ii)スピン－格子緩和時間T_1，(iii)スピン－スピン緩和時間T_2を測定した。(i)はFIDの強度により、(ii)は180°－τ－90°パルス法により、また(iii)は、スピンエコー及びFIDにより定めた。

［結果］シグナル強度，T_1の各温度，組成依存を図1，2に示した。Y_2O_3濃度の上昇に伴い、①低温側でのシグナル強度の減少，②T_{1min}の減少が見られY'_{Ce}，$V_O^{\cdot\cdot}$に起因するEFGと^{17}O核の四極子モーメントの間の四極子相互作用の増加がはっきりと検出された。また，③T_1のV字形には、$V_O^{\cdot\cdot}$の拡散ジャンプの効果が現われている。これらの諸結果及びT_2の結果を合わせ、理論的解析を加え、Y_2O_3濃度上昇に伴うCeO_2中の電場状態の変化，空孔ジャンプ頻度の温度依存と様式変化に関する知見を引き出し、イオン伝導度の特異挙動と結びつけて議論する予定である。

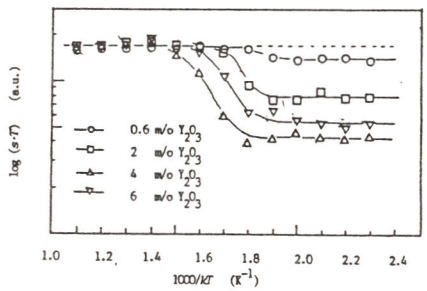


図1　NMRシグナル強度

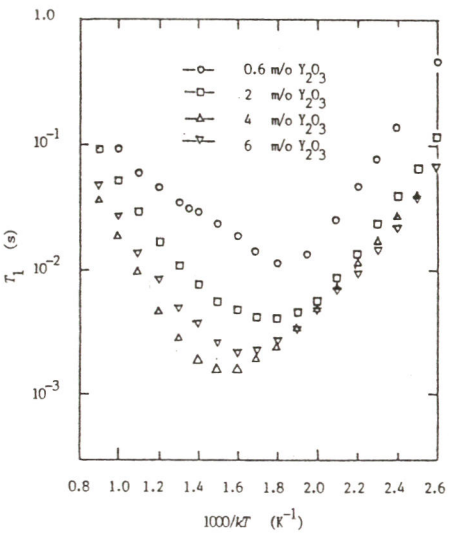


図2　スピン格子緩和時間T_1

K. Fuda，K，Kishio，S、Yamauchi，K，Fueki

C123

$SrZrO_3$系ペロブスカイト型酸化物における酸素イオン伝導及び電子伝導

九州大学大学院総合理工学研究科

°成清友希，翁長一夫，荒井弘通，清山哲郎

1 目的　酸化物焼結体におけるイオン導電性は粒界に大きく影響される。酸素欠陥ペロブスカイト型酸化物のような電子導電性を伴うイオン導電体では，酸素分圧を制御してイオン伝導領域にもちきたすことにより，粒子及び粒界のイオン導電率の分離測定が可能となる。本研究では$SrZrO_3$系ペロブスカイト型酸化物の複素インピーダンスを測定し，粒子と粒界のイオン導電性と電子導電性を検討した。

2 方法　ペロブスカイト型酸化物の試料として，$SrZrO_3$のZrサイトをMg及びAlで一部置換したものを用いた。Srは炭酸塩，他は酸化物を出発原料とし，1250°Cにて焼成後　X線回折によりペロブスカイト単一相の生成を確認した後，1500°Cにて焼結した。白金ペーストを焼付けて電極とし，ベクトルインピーダンスメータにより周波数5 Hz～60M Hz，温度300°C～1000°C，酸素分圧$P_{O_2}=1\sim10^{-18}$atm で導電率を測定し，輸率を求めた。

3 結果　$SrZr_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\alpha}$について，600°Cでの粒子と粒界の容量成分の酸素分圧依存性を調べたところ，粒子の容量成分C_gと粒界の容量成分C_{gb}は酸素分圧に依存せず一定であった。Fig.2に$SrZr_{0.85}Al_{0.15}O_{3-\alpha}$の900°Cにおける$P_{O_2}=10^{-1}\sim10^{-10.5}$atmの複素インピーダンスプロットを示す。イオン輸率が$P_{O_2}=10^{-1}$atmで$t_i\simeq0.01$と非常に小さいP型伝導領域では，ホール伝導抵抗R_Hが小さくなり，Fig.1,①の等価回路における粒子及び粒界のイオン伝導抵抗R_g及びR_{gb}が無視され，②の等価回路となりR_Hと合成容量$\frac{C_g\cdot C_{gb}}{C_g+C_{gb}}$による円弧が1個しか現われないが，たと思われる。イオン伝導領域では，正孔濃度が小さくなりイオン輸率は$t_i\simeq1$になり，R_HはR_g,R_{gb}に比べて大きくなるので無視でき③の等価回路となり，2個の円弧が現われたと思われる。Fig.3に$SrZr_{0.85}Al_{0.15}O_{3-\alpha}$のP型伝導領域で500°C～800°Cの複素インピーダンスプロットを示す。低温ではイオン輸率が大きく，C_g,C_{gb}の影響が現われて円弧が2個に分離しているが，高温になると正孔濃度が大きくなり，イオン輸率が減少し，R_Hに比べR_g,R_{gb}が無視できるので等価回路は②となり，円弧は1個しか現われないと思われる。高温において，粒子と粒界のイオン導電率の測定は，より一層低酸素分圧で行なわなければならないことが示唆された。P型酸化物混合導電体では，300°C以上の温度で，ホール伝導では粒子と粒界には違いが現われなかったが，一方イオン伝導は粒子と粒界に大きな相違があることがわかった。

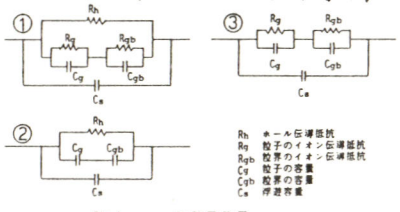


Fig.1　等価回路図

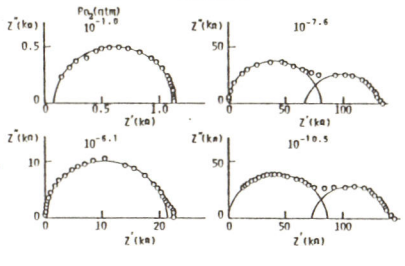


Fig.2　Complex impedance plots of $SrZr_{0.85}Al_{0.15}O_{3-\alpha}$ at various oxygen partial pressure (900°C)

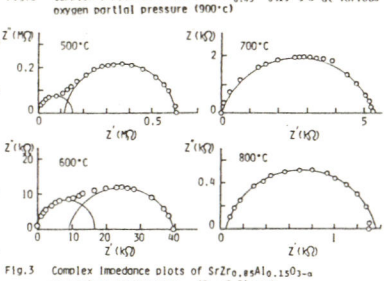


Fig.3　Complex impedance plots of $SrZr_{0.85}Al_{0.15}O_{3-\alpha}$ at various temperature. (P_{O_2}=0.21 atm)

T.Narikiyo , K.Onaga , H.Arai , T.Seiyama

C124

^{27}Al - NMR による $LaAlO_3$ の酸化物イオン拡散の研究

東京大学工学部 °高橋 康, 岸尾光二, 山内 繁, 笛木和雄

[1. 目的] $LaAlO_3$ は 400°C 付近で菱面体結晶構造から立方体結晶構造へ転移するペロブスカイト型酸化物であり、そのAサイトの La^{3+} イオンを低原子価を有する Ca^{2+} イオンで置換したものは、p型電子導電性と共に酸化物イオン導電性を有することが知られている。

今回はその酸化物イオン導電性に注目し、低原子価イオンの導入により生じる酸素空孔の動きを ^{27}Al 核をプローブとしたNMR緩和法を用いてとらえ、α相転移に伴なって空孔の動きにどのような挙動が表われるか知ることを目的とした。

[2. 実験方法] (i) 試料調製：炭酸ランタン (3N)、炭酸カルシウム (3N) を硝酸に溶解し、硝酸アルミニウム水溶液と所定量混合し、滴下乾燥法により 600°C で調製した後 1450°C で4日間 空気中で焼結させたものを試料とした。 (ii) NMR緩和測定：測定は Bruker - CXP60b パルスNMRスペクトロメータを用いた。スピン－格子緩和時間 T_1 は 180°-90°法により、スピン－スピン緩和時間 T_2^* はシグナルの減衰より求めた。α測定温度は磁場内に置いた電気炉で制御して 200 ～ 900°C まで変化させた。

[3. 結果と考察] Ca^{2+} を1% dope した試料の T_1, T_2^* の温度依存を Fig. 1 に示す。スピン－格子緩和時間には2つの時定数が存在したので、それぞれについて $T_{1\,long}$, $T_{1\,short}$ として示した。これらより示唆される結果および考察を次に挙げる。

(i) 緩和機構について：^{27}Al 核のスピンは $\frac{5}{2}$ であるため磁気双極子モーメントの他に電気四極子モーメントを有する。観測された相互作用の大きさは予想される双極子相互作用に比べてかなり大きく、αCa を dope していない試料に比し T_1 が短かくなっていることより、核の側を酸素イオン空孔が動くことにより生じる揺動する電場勾配との強い四極子相互作用が緩和の支配的要因と見なされる。

(ii) T_2^* について： 400°C 付近でシグナルの線型がガウス型からローレンツ型への変化するのに伴ない T_2^* も少し変化しているが、本質的に測定温度領域で T_2^* に大きな変化はないことより Al^{3+} イオン自身はBサイト内に止まっていることがわかる。

(iii) T_1 について： 2つの時定数は共に B.P.P type の V 字型挙動を示し、見かけの活性化エネルギーは高温領域で 0.5eV, 低温領域で約 0.75 eV であった。これは酸素空孔の移動への障壁が、歪んだ菱面体晶よりも立方晶の方が低いという事を示唆する。

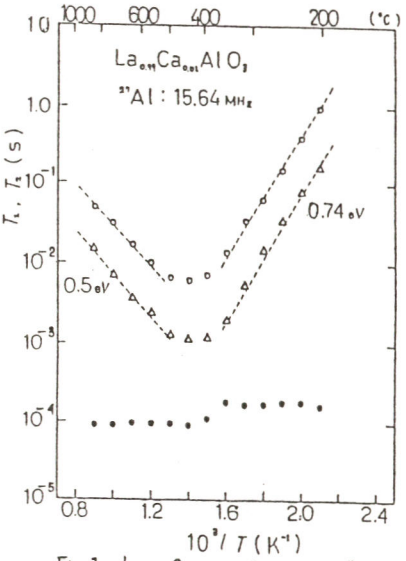


Fig. 1 $La_{0.99}Ca_{0.01}AlO_3$ の T_1, T_2^* の温度依存

○ $T_{1\,long}$: △ $T_{1\,short}$: ● T_2^*

Y. Takahashi, K. Kishio, S. Yamauchi, K. Fueki

C125

$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$の性質とアルカリ水溶液中の酸素電極特性

三重大 工学部 ○武田保雄，高田登志広，菅野了次，山本治

1．K_2NiF_4型構造は、ペロブスカイトと岩塩の組み合わさった構造であり、ペロブスカイト同様の広い範囲の酸素欠損や、高原子価状態の安定化をもたらす。我々は、K_2NiF_4型を有する$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$に注目し、その生成条件や電気的性質、アルカリ溶液中での電極特性等の研究を行った。

2．試料の調製は、それぞれの金属の硝酸塩を組成比に秤量、水溶液とした後蒸発乾固し、600℃で仮焼、ペレット状にして1000～1200℃各種雰囲気で焼成した。電極特性は1NKOH中、Hg/HgO参照電極を用い、焼結体を樹脂でおおって、インターラプター法で過電圧を測定した。

3．図1にO_2ガス気流中1200℃焼成(16hr)をくり返した後室温まで徐冷した$La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$の格子定数変化と$\delta$の値を示す。$x$=1.7までの組成で$K_2NiF_4$型を示すがSr量がふえるにつれ不安定となる。格子定数は、組成に対して一定の変化をしない。これはGopalakishnamの言う様にヤーン・テラーイオン$N^{3+}(t_{2g}^6 e_g^1)$の電子配置の変化によって説明できよう。図2.に電気伝導変化を示す。x=0.7付近まで300～500℃の範囲で半導体－金属の転移が見られる。図3.に1200℃酸素中で得られた焼結体の過電圧と電流変化の関係を示す。電極の表面状態の違いのため直接比較はできないが、アノーディック反応（酸素発生）の場合、組成に対する違いはほとんど見られないが、カソーディック分極特性は組成依存性が大きい。x=0の特性は良いがその他は大差ないようである。

Y. Takeda , T. Takada
R. Kanno , O. Yamamoto

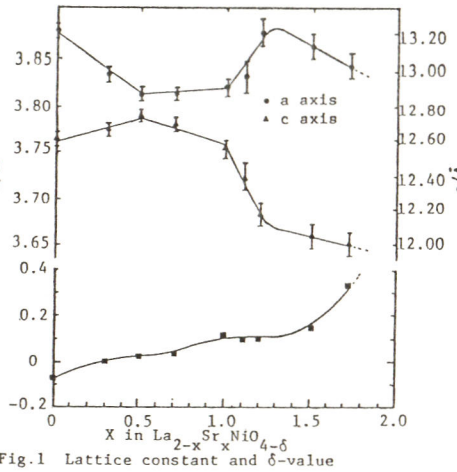


Fig.1 Lattice constant and δ-value

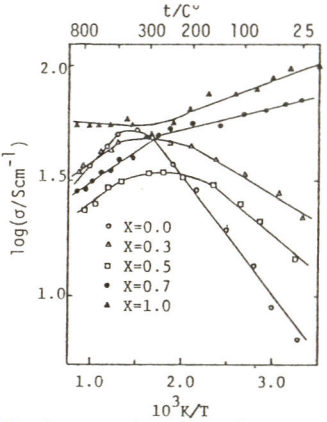


Fig.2 The conductivity of $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$

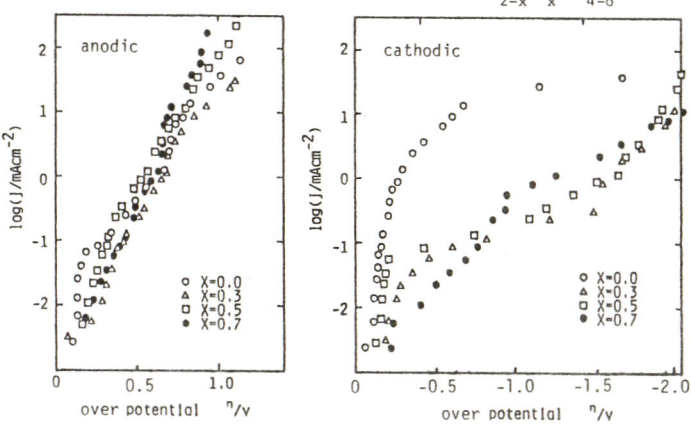


Fig. 3 Potential curve of $La_{2-x}Sr_xNiO_{4-\delta}$ (prepared in O_2 gas atmsphere)

C 126

リチウム電池用遷移元素添加Fe_3O_4スパッタ薄膜の構造と正極特性

㈱日立製作所中央研究所
伊藤 由喜男，桐野 文良，宮内 克己，工藤 徹一

【目的】 近年、リチウム二次電池用正極活物質として、数多くの遷移元素硫化物および酸化物が検討されている。スピネル型化合物は結晶構造中に空格子サイトが多く存在し、比較的低温でイオン伝導が期待できる物質群である。本研究では、種々の遷移元素（Ni, Co,Mn,Ti,Cu,Cr,V)を添加したFe_3O_4スパッタ薄膜をとりあげ、その薄膜におけるLiイオンの拡散能およびLiイオンとの反応の可逆性などLi電池の正極活物質としての性質を調べるとともに、その性質と結晶構造との関係を検討した。

【方法】 薄膜試料の作成には、Fe_3O_4と遷移元素酸化物の混合粉末をターゲットに用い、90%Ar-10%H_2ガス中で室温の石英基板上に高周波スパッタ蒸着した。試料の同定は誘導結合型プラズマ発光分析法、X線回折法、ESCA法によった。正極特性の評価法としては、薄膜試料上に$Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$電解質膜をスパッタリング法で作成し、さらにその上にLi金属を蒸着して得られた薄膜Liセルを用い、電圧-電流特性、Liイオン拡散係数および充放電特性を測定した。

【結果】 図１にFe_3O_4および遷移元素を添加したFe_3O_4スパッタ薄膜のX線回折図形を示す。Cuを除くいずれの遷移元素を添加した場合も、111,222,333回折線が強く現われ、また結晶粒子の形態が三角錐状をなしていることから、本薄膜は主に基板に垂直に(111)配向した結晶粒子から成り立っていると考えられる。一方、Cu添加の場合は、この(111)配向性がまったく観察されない。これらの薄膜を用いたLiセルの初期電圧－電流特性およびLiイオン拡散係数を表１に示す。Cu添加Fe_3O_4薄膜の場合、開路電圧2.9V、短絡電流25A/m^2と大きく、特異な初期電圧－電流特性を示す。しかしながら、Liイオンの拡散係数については4×10^{-18} m^2/sと他元素添加の場合と比べてあまり変らない。Cu添加試料が特異な性質を示す原因を調べるために、ESCA法によりCuイオンの状態分析を行なった。その結果、薄膜試料中のCuは金属状態であることが判明した。この金属Cuの混在が試料の電子伝導性を高め、電圧－電流特性を見掛け上良くしているものと考えられる。次に、充放電繰り返し特性に関しては、いずれの元素を添加してもFe_3O_4薄膜の場合と大差なく、図２のように充放電進行に伴い放電容量が徐々に劣化し、充放電の可逆性が悪いことが明らかとなった。最後に、この充放電時における電極反応機構について考察する。

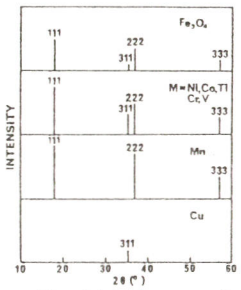


図１ 遷移元素(M)添加Fe_3O_4スパッタ薄膜のX線回折図形(CuKα)

表１ 遷移元素添加Fe_3O_4スパッタ薄膜を用いたLiセル初期特性

添加元素	結晶性	初期特性		Li拡散係数
		OCV(V)	SCC(A/m²)	(m^2/s)
なし	(111)配向	1.8	20	1×10^{-17}
Ni,Co, Mn,Ti	〃	1.7~2.0	3~10	5×10^{-18}
Cr,V	〃	1.9	4~15	5×10^{-18}
Cu	無配向	2.9	25	4×10^{-18}

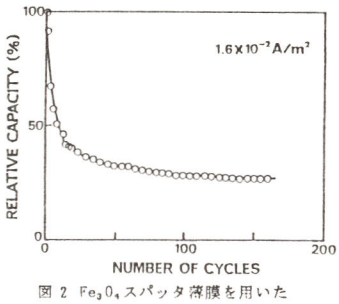


図２ Fe_3O_4スパッタ薄膜を用いたLiセルの充放電繰り返し特性

Yukio ITO, Fumiyoshi KIRINO, Katsuki MIYAUCHI, Tetsuichi KUDO

C127

リチウム電池用V_2O_5-MO_3(M=Mo, W)系非晶質薄膜の正極特性

（株）日立製作所中央研究所
°桐野文良，伊藤由喜男，兼堀恵一，宮内克己

（目的） 薄膜リチウム二次電池は，充放電が可能でかつ薄膜形成技術のみで作成できることから，マイクロエレクトロニクス機器用の超薄型電源として注目されている．この電池の正極としては，高エネルギー密度を有しLiイオンの拡散係数が大きく，Liイオンとの反応の可逆性に優れた材料が要求される．本研究ではV-M-O系(M=Mo,W)スパッタ薄膜を取り上げ，その特性を調べた．

（方法） V_2O_5-MO_3(M=Mo,W)混合物をターゲット材として，90%Ar-10%H_2を放電ガスに用い，ＲＦ出力27KW/m^2にて2時間スパッタし，V-M-O系(M=Mo,W)薄膜を石英基板上に形成した．正極特性を評価するため，薄膜試料上に固体電解質薄膜($Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$)をスパッタ法で，さらにその上にLi金属薄膜を真空蒸着法で積層しLi電池を作成した．正極中におけるLiイオンの見かけの化学拡散係数及びLi電池の電圧－電流特性，充放電特性を測定した．

（結果） 作成した厚さ約2-3μmの正極薄膜は，非常に緻密な膜でX線回折の結果いずれの組成の場合も非晶質薄膜であった．誘導結合型プラズマ発光分光分析法で薄膜組成を調べた結果，それは出発ターゲット組成と大差なく，組成の制御は容易であった．V-Mo-O系薄膜を用いたＬｉ電池の開回路電圧及び短絡電流は，それぞれ２.０～３.０Ｖ，２～６Ａ／m^2であった．これに対し，Ｖ－Ｗ－Ｏ系の場合は開回路電圧1.8～2.2Ｖであり，短絡電流は２－２７Ａ／m^2とＶ－Ｍｏ－Ｏ系と比べて大きな値を示した．図１に，Ｖ－Ｍ－Ｏ（Ｍ＝Ｍｏ，Ｗ）系正極薄膜のＬｉｲｵﾝ拡散係数の薄膜組成依存性を示す．Ｖ－Ｍｏ－Ｏ系で，拡散係数はＭｏ含有量の増加と共に大きくなり，Ｍｏ／（Ｍｏ＋Ｖ）＝６０ｍｏｌ％付近でﾋﾟｰｸに達し，さらにＭｏ含有量を増やすと小さくなってゆく．そのときの最大値は，５ｘ１０$^{-16}$ m^2/s であった．これに対しＶ－Ｗ－Ｏ系は，Ｗ含有量の増加とともに拡散係数は大きくなり，Ｗ／（Ｗ＋Ｖ）＝６０ｍｏｌ％以上ではほぼ一定の値となった．その値は，１ｘ１０$^{-15}$ m^2/ｓであり，蒸着法で作成したWO_3 非晶質薄膜に関する報告値[1]とほぼ等しい．最後にＶ－Ｗ－Ｏ系で，Ｗ／（Ｗ＋Ｖ）＝６３及び１００ｍｏｌ％の試料に関し電流密度 0.16Ａ／m^2にて１.５～２.５Ｖ間で充放電を繰り返し，その結果を図２に示す．Ｗの含有量の多いほうが充放電の繰り返しに伴う放電容量の減少は小さく，Ｗ－Ｏ系薄膜では１００回までは徐々に容量減少が見られるが，それ以後の容量は一定で，初期容量の５０％程度の値を示した．このように，Ｖ－Ｍ－Ｏ（Ｍ＝Ｗ，Ｍｏ）系薄膜は，充放電の繰り返しに伴い放電容量が劣化し充放電の可逆性が悪いため，その向上が今後の課題である．

参考文献 1) C.Ho, I.D.Raistrik and A Huggins, J.Electrochem. Soc. 127 343 (1980)

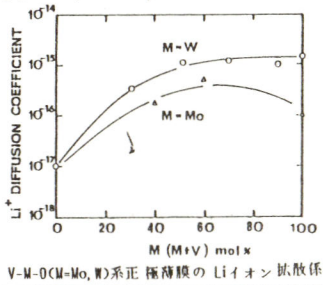


図１ V-M-O(M=Mo,W)系正極薄膜のLiイオン拡散係数の薄膜組成依存性

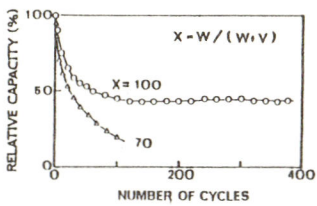


図２ 放電容量のサイクル劣化

FUMIYOSHI KIRINO, YUKIO ITO, KEIICHI KANEHORI, KATSUKI MIYAUCHI

C128

Na_2SO_4-$Ln_2(SO_4)_3$-SiO_2 3成分系固体電解質の起電力特性

大阪大学工学部 ○今中信人, 山口泰男, 足立吟也, 塩川二朗

1. 目的　近年, 大気中に放出される排煙ガス中のSO_x, NO_xの環境への影響が深刻な問題となっており, ガス中に存在するSO_2ガスを迅速, かつ, 正確に測定し, 制御することは重要な課題である。そこで, Na^+イオン伝導体である硫酸ナトリウムを固体電解質[1,2]として用い, SO_2ガス濃淡電池より得られる起電力値からガス濃度を測定する方法が検討されている。しかし, 硫酸ナトリウム単独では相転移が存在し, ひび割れを生じやすいこと, 導電率が低いこと, さらに, 高温(800℃以上)では軟化しやすいことなど多くの問題が残っている。本研究では, 硫酸ナトリウムに$Ln_2(SO_4)_3$ (Ln = Y, Gd), および, SiO_2を加えて, 導電率, 焼結性を向上させるとともに, 試料の軟化, および, 相転移の抑制をめざした。

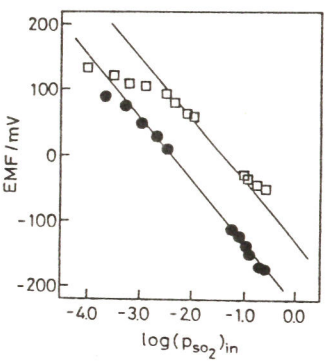
2. 方法　試料は, Na_2SO_4, $Ln_2(SO_4)_3$ (Ln = Y, Gd), SiO_2を秤量混合後, 白金ルツボ中, 1200℃で溶融急冷後, 粉砕混合, ペレットに成型し, 800℃, 1h焼結した。導電率は, 複素インピーダンス法より求めた抵抗値より算出した。また, 起電力は, 試験SO_2ガス濃度を様々に変化させて測定した。

3. 結果　Na_2SO_4 - $Ln_2(SO_4)_3$ - SiO_2 (Ln = Y, Gd) 3成分系の中で導電率の良好であった混合比のもののX線回折, DTA測定結果を表・1に示す。SiO_2を加えただけでは相転移を抑えることはできないが(NO.5), 同時に$Ln_2(SO_4)_3$を加えることにより, 導電性の優れたNa_2SO_4-I相(高温相)[3,4]と類似したA, A'相を得た。特に$Y_2(SO_4)_3$を加えた3成分系では, 固体電解質としての適性を備えていた。Na_2SO_4 - $Ln_2(SO_4)_3$ - SiO_2 (Ln = Y, Gd)系の種々のSO_2ガス濃度における起電力変化を図・1に示す。$Y_2(SO_4)_3$を加えた系については, 1000 ppm ($\log(P_{SO_2})_{in}$ = -3.0) から 23% (-0.64) の範囲において, また, $Gd_2(SO_4)_3$を加えた系については, 3200 ppm (-2.5) から 10% (-0.1) の範囲において, 測定起電力値は計算起電力値[5]とよく一致した。

表・1 Na_2SO_4-$Ln_2(SO_4)_3$-SiO_2 系のX線回折, DTA測定

Sample NO.	Na_2SO_4 (mol%)	$Ln_2(SO_4)_3$ (mol%)	SiO_2 (mol%)	phases	DTA peak (℃)
Ln=Y					
1	50.1	9.9	40.0	A+trace SiO_2	——
2	48.1	11.8	40.1	A+trace SiO_2	——
Ln=Gd					
3	51.0	8.2	40.8	A'+small SiO_2	——
4	48.2	11.6	40.2	A'+small SiO_2	——
5	50	——	50	Na_2SO_4-III+SiO_2	240

A, A' : Na_2SO_4-I 類似相[3,4]



図・1 種々の試験SO_2ガス濃度における起電力変化 (973K)
● Na_2SO_4:$Y_2(SO_4)_3$:SiO_2 = 48.1 : 11.8 : 40.1
□ Na_2SO_4:$Gd_2(SO_4)_3$:SiO_2 = 51.0 : 8.2 : 40.8
— 計算起電力[5]

1) N. Imanaka, G. Adachi, and J. Shiokawa, Can. J. Chem., 61, 1557 (1983).
2) N. Imanaka, G. Adachi, and J. Shiokawa, Chem. Lett., (1983) 287.
3) E. L. Kreidl and Ivan Simon, Nature, 181, 1529 (1958).
4) Y. Saito, K. Kobayashi, and T. Maruyama, Solid State Ionics, (1981) 393.
5) K. T. Jacob and D. Bhogeswara Rao, J. Electrochem. Soc., 126, (11) 1842 (1979).

N. Imanaka, Y. Yamaguchi, G. Adachi, and J. Shiokawa

C 129

モリブドリン酸固体電解質燃料電池の水素極触媒

大阪工業技術試験所　中村 治，荻野 勲
立命館大 理工　山本善史，中村知志

［目的］モリブドリン酸（$H_3Mo_{12}PO_{40}\cdot 29H_2O$）結晶を固体電解質とする水素－酸素燃料電池において，従来は両極とも触媒として白金黒を用いてきたが，コスト面及び資源面からこれに代わる触媒が望まれる。演者らは，その第一段階として酸素過剰型不定比酸化物であるCu_2Oが酸素極触媒として有効であることを報告した[1]。今回は酸素不足型不定比酸化物について水素極触媒としての可能性をさぐった。

［実験］実験の対象とした酸化物は CuO, ZnO, V_2O_5, TiO_2, WO_3, Fe_2O_3, SnO_2, Cr_2O_3 の8種で，市販の試薬及び新たに調製したものを用いた。以前報告した方法[2]により，白金黒を酸素極触媒に用い，被検酸化物と活性炭の混合物を水素極として 1000 kg/cm² の圧で同時成形した。ヌケダ理研製 TR6141 を用いて定電流放電を行い，端子電圧が反転しない最大電流密度（MCD）を触媒活性の尺度とした。光音響スペクトルは EDT Research 社製 OAS400 を用いて測定した。

［結果］上記の燃料電池において，水素極触媒として白金黒を用いた場合の MCD は 100 mA/cm² であった。これに対して Cr_2O_3(H)［$Cr(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ を窒素雰囲気下 300°C で 7 時間加熱分解して得たもの］，Cr_2O_3(I)［上記試薬を窒素雰囲気下 620°C で 5 時間加熱分解して得たもの］及び Cr_2O_3(S)［半井化学薬品製特級試薬］の MCD はそれぞれ 27，14，10 mA/cm² と比較的大きな値が得られたが，他の7種の酸化物の触媒活性はわずかであった。粉末X線回折パタンの（012）回折ピークの線幅は Cr_2O_3(H) > Cr_2O_3(I) > Cr_2O_3(S) の順であり，結晶化度の悪いものほど活性が高いことが分かった。図1に3種の Cr_2O_3 の光音響スペクトルを示す。Cr_2O_3(S)については，この物質に特徴的な 600 nm 及び 480 nm に吸収ピークを示すが，Cr_2O_3(H)は明らかなピークを示さない。このことは結晶化度の悪さに密接に関係し，触媒活性の順位によく対応している。触媒自体が電極活物質として作用している可能性（例えば $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+} + e$）を否定する目的で長時間電流を流し続けた。用いた Cr_2O_3 全量の当量の約40倍の電気量を連続して流した後も正常な電圧値を示したことから Cr_2O_3 は触媒的に働いていることが分かった。このことは，水素の代わりに窒素を供給した時，電圧が減少し，再び水素を供給すると電圧が元に戻ることからも分かる。

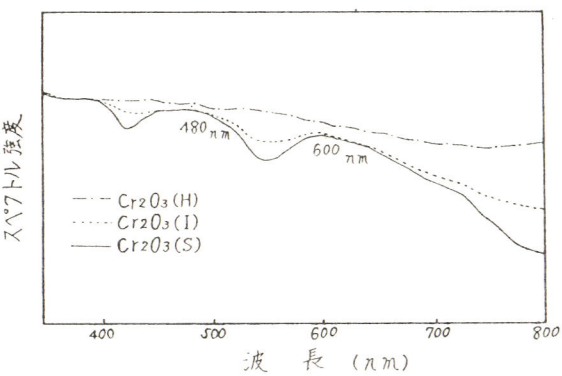


図1. 各種 Cr_2O_3 の光音響スペクトル

［文献］1) 中村，足立，荻野，電化第50回大会予稿集 P258 (1983). 2) O. Nakamura et al., Solid State Ionics 6, 337 (1982).

O. Nakamura, I. Ogino, Y. Yamamoto, T. Nakamura

C 201

Zn_3P_2 イオンプレーティング膜を用いた接合系特性

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　Ⅱ－Ⅴ族化合物半導体 Zn_3P_2 は直接遷移で1.5eV付近のエネルギーギャップをもち、かつ、原料は地上に豊富にあることから、低価格で高い効率の太陽電池材料となることが考えられる。しかし、蒸気圧の大きいリンを組成に含んでいるため、特性の安定な薄膜生成が困難である。我々はすでに、化成性に富んだ膜形成法であるイオンプレーティング法を用いて、Zn_3P_2 膜生成を行い、膜形成時の雰囲気電界と生成膜の光電変換特性との関係について一部報告した。このとき、印加電圧の増大によって結晶性の向上など、接合系作成に有用なことがわかった。そこで、今回はこのイオンプレーティング法を用い、n型SiとP型 Zn_3P_2 薄膜との接合系を作成し、その電気的特性を調べることを目的とした。

2. 方法　P型 Zn_3P_2 －n型Si接合系作成には、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，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°C，蒸着粒子飛翔直線距離約6cmと一定条件でタングステンるつぼ温度600°C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1 μm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1.2 mm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－電圧特性を測定した。

3. 結果　イオンプレーティング法を用いてガラス基板上に生成させた Zn_3P_2 薄膜の分光感度曲線は印加電圧の増加に伴ってわずかながら、光感度領域が短波長側に移行し、さらに，短波長側での光感度があがる傾向がみられる。これは、印加電圧の増大に伴って表面再結合中心が減少するためと考えられる。すなわち、薄膜形成時の印加電圧の増加によって、膜の連続性・密着性の良い表面状態の優れた膜が得られることがわかった。上述の装置を用いて、n型Si基板上に印加電圧を変えて、P型 Zn_3P_2 膜を形成し接合系を作った。このときの印加電圧0V，1000Vの場合の接合系の暗状態での電流－電圧特性，容量－電圧特性を図1，図2に示す。印加電圧を高くすることで接合容量が小さくなっている。同時に、得られた接合系の特性に及ぼす生成 Zn_3P_2 膜の膜面状態の影響もみられる。

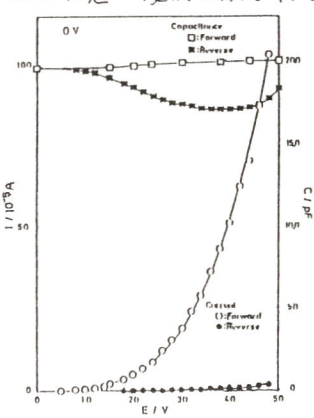


図1 [illegible]

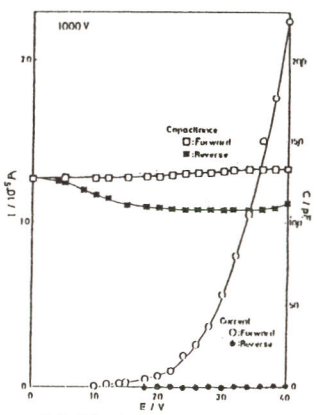


図2 [illegible]

M. Hasegawa , M. Yudasaka , K. Nakanishi

C 202

電界スプレー法による $CuInS_2$ 膜生成

横浜国立大学工学部　°中島靖雄，湯田坂雅子，中西和美

1　目的　スプレー法は，低コストの半導体薄膜作成法のひとつであるが，作成因子の様々な制約から，結晶性のよい薄膜をつくることが難しい。膜質の改善のためには，原料となる化合物の選択，純度の向上や，最適な溶液濃度，組成比，焼結温度の設定をはじめ，多くのポイントがあると思われる。先に当研究室において，$CuInSe_2$ 真空蒸着膜作成に際し，蒸発粒子の飛翔空間に印加した電界による，生成する薄膜の電気的特性に及ぼす影響および結晶方向性の制御の可能性が検討された。本研究では，$CuInSe_2$ と同様カルコパイライト型構造を持つ $CuInS_2$ スプレー薄膜作成において，スプレー空間に印加した電界が生成膜に及ぼす影響を検討した。

2　方法　スプレー薄膜作成装置の概要を Fig.1 に示す。すなわち，ヒーター(8)および保温用鉄板(7)により，300 °C に保ったナトリウムガラス基板(5)上 2/ cm に設けたスプレーノズル(2)より，スプレー溶液を約 1 ml/min. の割合で噴霧し，基板上に薄膜を焼結するものである。スプレー溶液は，純度99.99％の銅を電子工業用酸に溶解，蒸発乾固し生成した結晶を用いて調製した 0.01 M 塩化銅(II)水溶液，同様の方法により調製した 0.01 M 塩化インジウム(III)水溶液および純度98.0％特級試薬を再結晶の後調製した 0.02 M チオ尿素水溶液各 20 ml を混合することにより調製した。さらに，リング状アルミ板(3)およびこれに接続したノズル(2)と，保温用鉄板(7)の間に半波整流電圧を印加したとき，スプレーにより生成する薄膜の諸特性を測定した。

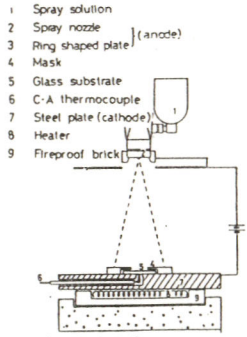


Fig.1 APARATUS FOR SPRAY DEPOSITION

3　結果　以上のスプレーにより，平均膜厚 0.5 ～ 1.0 μm，導電率 $(1 \sim 8) \times 10^{-6}\ S\,cm^{-1}$ の茶褐色半透明薄膜が得られた。分光感度曲線よりエネルギー・ギャップ約 1.1 eV，導電率の温度依存性より活性化エネルギー 0.2 eV の値が得られ，これらの値には電界印加による有意の変化はみられなかった。Fig.2 は，生成した薄膜の X 線回折像の，(112) ピークおよび (024) ピークである。印加電圧 0 V に対して，100 V，2000 V と，印加電圧の増加に伴い，(024) に対する (112) の成長の比率が増加している。両極板間には，電流が観測されないか或いは非常に微弱な電流しか観測されなかったことから，真空蒸着における電界効果とは異なり，飛翔粒子の帯電・加速による効果は考えられない。一方，成長比率の増加のみられた (112) は，金属原子の占有割合の大きい面であることから，スプレー液滴が噴霧されてから焼結されるまでの間に，電界がイオン，錯体の分布に偏りを生み，結晶成長に影響を与えた可能性がある。

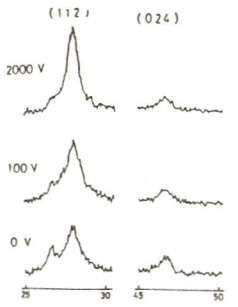


Fig.2 X-RAY DIFFRACTION PATTERN

Y. Nakajima　M. Yudasaka　K. Nakanishi

C 203

In_2Te_3蒸着膜の熱処理効果と生成膜の接合特性

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の化合物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領域にあることより、光電変換材料としての応用が期待出来る。バンドギャップ1.1eVのIn_2Te_3は、光電変換材料として可視光域での利用が考えられる。In_2Te_3薄膜を蒸着法で生成する場合，蒸発－蒸着過程で組成比の変化を伴い、良好なIn_2Te_3薄膜を得ることは難しい。しかし、その薄膜を低いTe圧の雰囲気で熱処理することによりIn_2Te_3薄膜の得られることを以前報告した。本研究ではTe雰囲気での熱処理温度及び時間を変化させて得られる薄膜の諸特性，並びに接合への応用の有用性についての検討を目的とした。

2．方法　In_2Te_3薄膜は純度5NのIn_2Te_3を蒸発源に用い、真空度$3\sim4\times10^{-5}$Torrで160°Cの研磨Naガラス板上に蒸着を行い、続けて熱処理することによって得られた。熱処理は内径13mmのパイレックス管中に蒸着膜をTeと共に真空封入し、電気炉を用いて行った。加熱温度を250°Cから400°Cとし、時間を2～6時間と変化させた。パイレックス管中のTeの圧力は、蒸着膜を一端に置きアンプル(約7cm)の先端を50～75°C低くすることによって調整した。得られた薄膜は導電率及び分光感度の測定、並びに、X線回折を行った。さらに、表面処理を行ったSiウェハー上に、上記の操作により得られたIn_2Te_3薄膜を形成し、その接合特性を調べた。

3．結果　表1にIn_2Te_3薄膜に対する熱処理温度及び時間に対する導電率の変化を示す。熱処理前$10^{0}S\,cm^{-1}$オーダーのものが、熱処理後$10^{-2}\sim10^{-6}S\,cm^{-1}$オーダーまで減少した。なお、X線回折により$In_2Te_3$と同定されるものはいずれも後者である。導電率は熱処理温度の増加に伴って微小ながら徐々に増加している。これは熱処理により薄膜の結晶化が進んだことによるものである。

表．1　熱処理と導電率(S cm⁻¹)の関係

hour / temp.	2	4	6
250°c	1.25	0.598	4.78×10^{-7}
300°c	7.15×10^{-7}	1.23×10^{-6}	7.27×10^{-7}
350°c	1.11×10^{-6}	1.38×10^{-6}	1.58×10^{-6}
400°c	1.28×10^{-6}	2.14×10^{-6}	2.35×10^{-6}

また、$10^{-2}\sim10^{-6}S\,cm^{-1}$オーダーの$In_2Te_3$薄膜の波長域400～1600nm間の分光感度曲線ではいずれも880nmに一つのピークが見られ600nm付近から再び上がり始めた。この短波長側で表われる極小は処理温度を上げるに従い、一端減少し再び増加するような傾向がうかがえた。暗電流に対する光電流の比(I_P/I_D)は2～3.5である。Si上に形成した接合では、350°C、6hr処理膜の場合、接合界面での漏れ電流の影響と思われる現象が見られる。

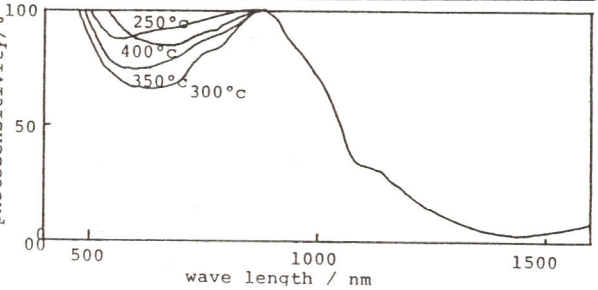


図　1　6時間熱処理膜の分光感度曲線

A. Matsuura，　M. Yudasaka，　K. Nakanishi

C 204

PVDF-無機半導体の接合特性

横浜国立大学工学部 °三田和弘，南直樹，中西和美

1. 目的 MOSダイオードは、記憶素子・電荷結合素子・太陽電池等の多数の機能素子の基本となっている。この場合、酸化物層は一種の絶縁性のスペーサーの役割を果していると考えられる。MOSダイオードにおける絶縁層自体にも、能動的な機能を持たせることにより光電変換機能を高めることが可能ではないかと考え本研究では、その第一歩として半導体と誘電体の接合系についてMIS構造形成の可能性および製造条件・電気的特性について検討した。この絶縁層として、異常光起電力効果・圧電性・焦電性・高い誘電率を示す等の性質を持つポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いた。PVDFとしては、ラセン構造で自発分極を持たないα型と平面ジグザグ構造を持ち自発分極を持つβ型の両者について検討した。

2. 方法 PVDF薄膜は、真空蒸着法で行なった。半導体としては、導電率 $1.0\times10^{-5}\ S\,cm^{-1}$ 移動度 $600\ cm^2V^{-1}S^{-1}$・アクセプター濃度 $1.1\times10^{12}\ cm^{-3}$ のP型Siを用いた。これはInとの間にSchottky障壁を形成し、Auとはオーム接触であった。PVDF膜については、α型β型両者について、V-I・C-f・IRスペクトル等の測定を行ない、Au-Si-PVDF（αおよびβ型）-In接合系においても、V-I・C-V・C-f等の測定を行ない、Au-Si-In系との比較およびこの系へのα，β型PVDFの作用の相異を検討した。

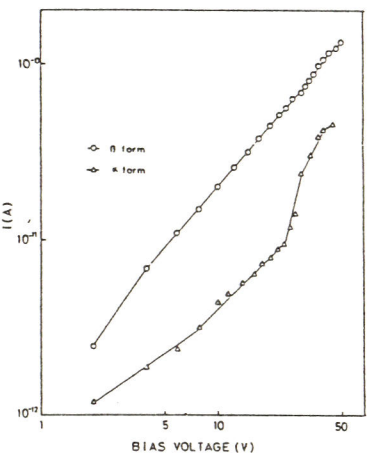


Fig.1 V-I Characteristics of Au-PVDF-In

3. 結果 蒸発源にそれぞれ80mgのαおよびβ-PVDFをとり、同一条件で蒸着したところ、α型は8000Å，β型は12000Åの膜厚が得られた。αおよびβ-PVDFのV-I特性をFig.1に示す。これから導電率はα型で $1.5\times10^{-15}\ S\,cm^{-1}$，β型で $2.0\times10^{-14}\ S\,cm^{-1}$ で、共に空間電荷制限電流が観測される。α型の場合トラップ密度は $7.0\times10^{15}\ cm^{-3}$ である。また周波数1MHzにおいて誘電率を測定したところα型で1.51，β型で2.41であった。これはβ型が構造上双極子モーメントが打ち消され難いことが起因されていると考えられる。PVDFはα，β型ともに蒸着膜のIRスペクトルは、蒸着前の結晶構造にほぼ対応している。Fig.2に示すAu-Si-α-PVDF-In接合系のC-V特性よりMIS構造の形成が観測された。

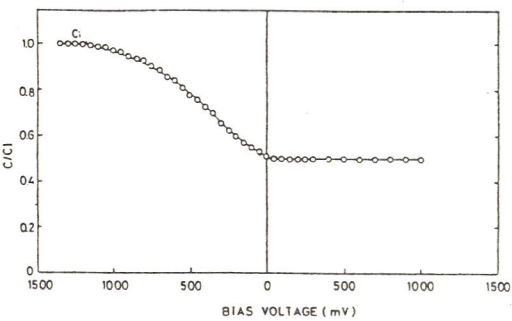


Fig.2 C-V Characteristics of Au-Si-PVDF-In

K.MITA, N.MINAMI, K.NAKANISHI

C205

SSD法によるZn_3P_2の生成

横浜国立大学工学部　山崎利幸，湯田坂雅子，中西和美
日本化学工業(株)　愛川浩功

1　目的　化合物半導体Zn_3P_2は、エネルギーギャップが約1.5eVにあり、少数キャリアの拡散距離が6μm以上であると報告されている。さらに亜鉛、リンは低価格であるので太陽電池材料として有望である。しかし、Zn_3P_2は1193℃という高い融点を持ち、また亜鉛の蒸気圧が非常に高いため生成が難かしい。本研究においては低欠陥で、高純度の結晶を得ることを目的とし、融点以下で化合物半導体を生成できる融液法の一種であるSSD(合成溶融拡散)法を用いて単結晶の生成を試み、その結晶性と半導体特性を調べることを目的とした。

2　方法　亜鉛は純度5Nを用い、あらかじめAr雰囲気中でルツボの形に溶解成形の後、表面酸化物を除去し、黒鉛もしくは石英ルツボに入れ、石英アンプルの上部に固定した。下部に6Nの赤リンを入れ、内部を5×10^{-1} Torrまで引いた後封じた。これを上部、下部独立に温度調整できる炉に入れて、SSD法を行なった。下部は約550℃に固定し、上部の融液温度はルツボ底部を660～1040℃の間で種々な温度に設定した。なお、融液ルツボの温度勾配は20～40℃/cmとした。石英アンプル及び炉内温度分布を図1に示す。このようにして得られた結晶のX線回折、導電率の温度依存性、ならびにホール効果を測定した。

3　結果　リンの圧力が約10 atm(リン雰囲気温度550℃)の場合、亜鉛融液温度を830℃以上にするとルツボ内での反応が進まず、アンプル内壁の低温部にZn_3P_2の結晶が、ひげ結晶の生成を伴って成長する。ルツボ中の結晶成長の一例を図2に示す。SSD法が進行するためには一定温度勾配以下の濃度勾配が保たれねばならない。図にみられるように、一部のルツボ上層にZn_3P_2の析出がみられる。これは亜鉛の気化防止のため融液温度を低くしていることに起因している。生成した結晶は、ルツボ上部から中層に進むに伴って(224)、(400)の成長が選択的に進み、格子定数もASTMカードの値に等しくなる。しかし、ルツボ最下層部は多くの場合亜鉛とZn_3P_2との混晶であり、格子定数も変化がみられる。暗状態における導電率は10^{-4}～10^{-5} S cm^{-1}の値を示す。分光感度測定から1.46eV及び1.23eVのバンドギャップが得られた。

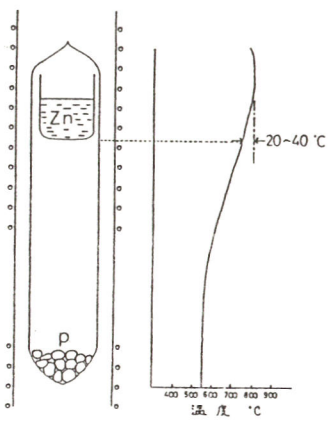


図1　アンプルおよび温度分布

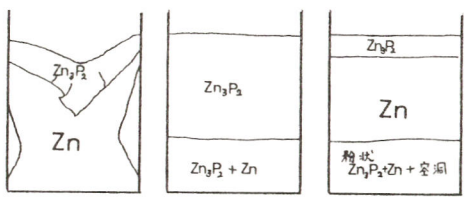


図2　ルツボ中の結晶成長

T. Yamazaki, H. Aikawa, M. Yudasaka, K. Nakanishi

C206

SSD法による化合物半導体の結晶生成状態

横浜国立大学工学部・日本化学工業(株)*
°愛川浩功*，湯田坂雅子，中西和美

1．目的　SSD法は融点よりはるかに低い温度で、高純度の化合物半導体を生成することが可能である。同時に温度制御が主な作製因子で、装置も簡単であるなどの特徴をもっている。しかし、得られる結晶の半導体特性の向上には、SSD法に基づく結晶成長機構を明らかにする必要がある。当研究室では先に結晶成長速度の因子となる融液温度勾配や雰囲気酸素圧が半導体特性に及ぼす影響について報告した。本研究では結晶成長過程の研究の一端として、結晶インゴットの空間的な半導体特性の違いを調べたので報告する。

2．方法　純度6Nのinと赤リンを、上部にIn融液用石英ルツボを有する石英アンプルに封入し、上下それぞれ温度制御できる縦型電気炉を用いてSSD法を行った。上部In融液ルツボは15°C/cmの温度勾配をもたせ、ルツボ下端の温度を900°Cとした。アンプル下部の赤リンの温度は460°C（1気圧）とした。上記条件で210時間保持し結晶を成長させた。原料封入時のアンプル内の圧力は$6\sim7\times10^{-6}$ Torr空気とした。得られた結晶インゴットの数か所から結晶片を取り出し、その各々について、導電率、ホール電圧、およびX線回折の測定を行った。

3．結果　図1にInP結晶インゴット中のホール移動度とキャリア密度の分布を示す。インゴット上部、およびルツボ内壁に近い部分ではホール移動度が低い。また中央部でキャリア密度が低くなっている。また内標準法を用いた粉末X線回折の結果（111）（220）（311）面の回折角から得られた格子定数の分布に有意差は認められなかったが、（200）面ではインゴット上部の格子定数がわずかに大きくなった。この結果を図2に示す。各面の回折強度比はインゴット全体にわたってほぼ一定であった。これらの結果は結晶成長過程において、偏析効果による不純物混入の割合が大きいことを示すものであると考えられる。さらに結晶成長の初期の段階で固液界面は平坦ではなく、中央部が突き出した凸面であることが観察された。インゴット中央部で移動度が大きいのは、この部分が比較的初期に成長しはじめたことを示しており、外部の温度変化の影響を受けにくい中央部で成長が促進されることがわかる。

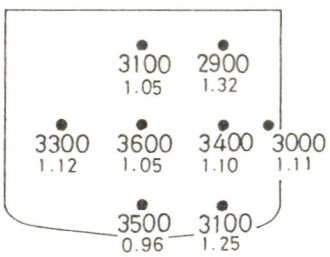


図1　ホール移動度およびキャリア密度の分布
数字上はホール移動度 μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)
下はキャリア密度 n ($\times10^{16}cm^{-3}$)

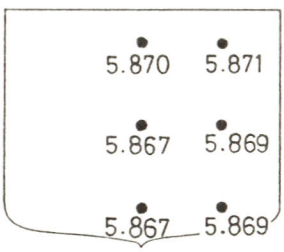


図2　格子定数の分布　(Å)

H. Aikawa, M. Yudasaka, K. Nakanishi

C 207

分子線エピタキシー（MBE）法によるGaAs，AlGaAsの成長

日本工業大学　　鈴木敏正，大川一彦，曽田　昇

東京工業高校　　中村洋一

1・はじめに　　シリコンに代る新しい電子材料として、ガリウムひ素（GaAs）をはじめとする化合物半導体が注目を集めている。これらの化合物半導体のエピタキシャル成長技術として、最近分子線エピタキシー（MBE）法が注目を集め研究されるようになってきた。MBE法は超高真空技術の応用であり、基板の前処理や成長結晶の“その場”観察ができ、原理上単原子層オーダーの薄膜成長制御の可能性も有している。しかし、このMBE法も実際のデバイス作製技術とするためにはいくつかの克服すべき問題点を有している。本研究では、これらの問題点を解決するための基礎的データを得ることを目的として、MBE法によってGaAs，$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$、およびそれらの多層膜を成長した。

2．実験方法　　図1に本研究で使用したMBE装置（リベール社（仏）製MBE2300R&D）を示す。ロードロック室と成長室の2室構成で、成長室には液体窒素冷却のシュラウドが設けられており装置のベース圧力は2×10^{-11}torr以上である。基板サイズは2インチで、20rpm までの回転と800℃までの加熱ができる。その他成長室には四重極質量分析計と加速電圧10kVのRHEEDが設けられている。蒸発原料にはGa（7N，E&M），As（6N，古河鉱業），Al（6N，Alfa Ventron），Si（10N，フルウチ），Be（5N Single Crystal，E&M）を、基板には無ドープ半絶縁性GaAs（M/A）を用いた。エッチング液は$H_2O:H_2O_2:H_2SO_4$=1:1:4を用いた。成長条件は、基板温度570℃（熱電対での測定値），V族とIII 族のフラックス比5，成長速度はGaAsで1.0 μ/h，$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$で1.4 μ/hである。

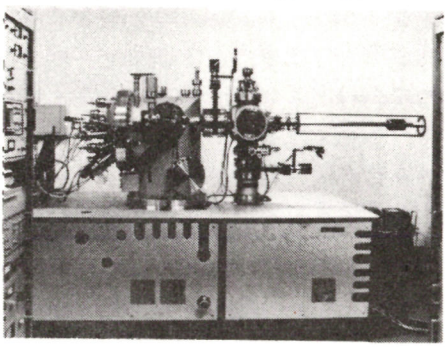


図1．MBE2300R&D（リベール）

3．結果　　図2に作製した試料の断面の一例を示す。各層の組成および厚さは図に示す通りである。これらの各層はRHEED観察およびオージェ分析よりエピタキシャル成長層であった。またこの試料表面の微分干渉顕微鏡写真を図3に示す。MBE成長したGaAs，AlGaAsの表面には、一般にこのような卵形欠陥や積層欠陥が多く（数千個／c㎡）表われ、デバイス化への大きな障害となっている。これらの欠陥の原因についてはGaセルからのGaのスピッティング説や他の蒸発源（Asなど）説、基板の前処理説などいろいろあるが未だ明らかとはなっていない。このエピタキシャル成長層の欠陥の低減が、MBE法をデバイス作製技術として確立するための一つの大きな課題であると思われる。

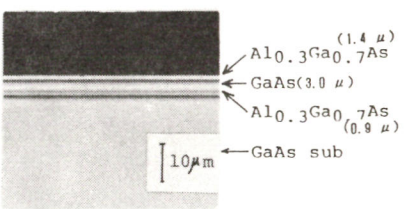


図2．試料の断面

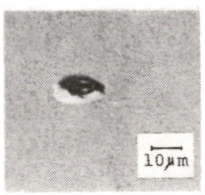


図3．図2の試料表面に表われた卵形欠陥

T．Suzuki，K．Ohkawa，N．Kutsuwada，Y．Nakamura

C 208

ルチル(101)基板上に析出した酸化スズ薄膜の導電性

佐賀大学 理工学部 ○永野正光・池田進

1．透明導電体として利用されている酸化スズ薄膜は種々の配向をもつ粒子からなる多結晶体である。本実験ではCVD法によりルチル単結晶(101)基板上に、基板と同じ配向をもつ酸化スズ薄膜を析出させた。この薄膜の導電率を測定し、酸化スズ粒子の配向方向との関係を調べた。また、ルチル(001)および(110)基板上に析出した酸化スズ薄膜についての結果[1]と比較した。

2．ルチル単結晶から(101)面を切り出してバフ研磨したものを基板とした。これを横型反応管中(1100°および1300°C)に置き、窒素をキャリアーガスとして$SnCl_4$蒸気を送り(流量0.08～1.3 $cm^3 min^{-1}$)、酸素(12 $cm^3 min^{-1}$)との反応により酸化スズ薄膜を析出させた。導電率(σ)は室温、空気中で4端子法により測定した。また、van der Pauw法により移動度(μ)とキャリアー濃度(n)を測定した。

3．$SnCl_4$流量が小さい場合(0.08～0.3 $cm^3 min^{-1}$)、四角形の板状粒子が基板面を覆った。背面反射ラウエ写真から、この薄膜は基板面に対して垂直方向でも平行方向でも、基板と同じ配向をとることがわかった。しかし、その導電率は小さかった。$SnCl_4$流量が大きい場合(1.3 $cm^3 min^{-1}$)のSnO_2薄膜の表面と断面を図1に例示した。表面には凹凸があり、〔011〕方向に沿った縞模様があった。この薄膜の(101)面は基板面と平行であったがラウエ写真のスポットは拡がっており、薄膜を構成している粒子の配向は互に少しずつずれているものと考えられる。薄膜の電気的性質を表1に示した。試料によって導電率にはばらつきがあった。また、〔100〕、〔111〕および〔011〕方向における導電率には明確な差異は認められなかった。析出温度1300°Cの薄膜の導電率は1100°Cの場合より大きくなった。移動度はルチル(001)基板(6～16 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$)や(110)基板(0.3～8 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$)の場合よりも小さくなった。

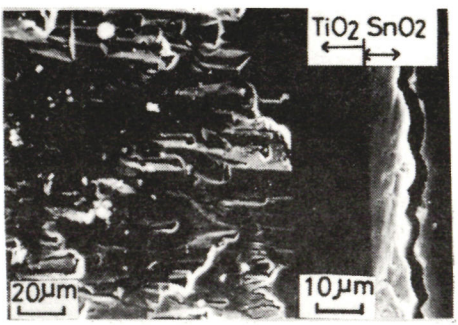


図1．SnO_2薄膜の表面と断面(試料番号824)

表1．(101)SnO_2薄膜の電気的性質．$SnCl_4$流量1.3 $cm^3 min^{-1}$、析出時間1h．析出温度1100°C(*印1300°C)

試料番号	導電率 $\sigma \times 10^2$ $S cm^{-1}$ 〔100〕	〔111〕	〔011〕	μ $cm^2 V^{-1} s^{-1}$	n cm^{-3}
712	23	22	19	-	-
720	160	310	680	-	-
804	230	380	910	0.6	5×10^{19}
824	280	157	72	0.3	4×10^{19}
826*		870		2	1×10^{19}
714-2*	2500	-	-	-	-

1) 永野正光・池田進、昭和58年窯業協会年会予稿集(1983) p. 279

M. Nagano, S. Ikeda

C209

光磁気記録に用いるGd-Fe垂直磁化膜の真空蒸着法による合成(I)

東工大総合理工　°橋本真吉，山崎陽太郎
並河　建，佐藤　実

目的　Gd-Fe薄膜は膜面に垂直な磁化容易軸を有するため，光磁気メモリ，磁気光読出し素子などへの応用が期待されている。[1] しかし，この膜を単一の蒸発源を用いて合成することは，原料物質の蒸気圧が異なるため難しいといわれてきた。[2] 著者らは従来二元蒸着法によりGd-Fe垂直磁化膜の合成を行ってきたが，[3] 同薄膜を光磁気デバイスへ適用するためには，垂直磁化領域を拡大しなければならない。そこで，本研究では，単一蒸発源を用いて，Gd-Fe垂直磁化薄膜を再現性よく，しかも基板全体にわたり均一に合成するための条件を見い出すことを目的とした。

方法　ボート形のヒーター上に，Gdチップ（純度99.9%），長さ1mm，直径0.5mmに切った鉄線（純度99.9%）を混合して載せた。230°C，6時間のベーキング後，真空度が1.3×10^{-4} Paに達してから蒸着を行った。そして，ヒーターに印加する電圧，電流，シャッターの開閉時刻，GdとFeの原料の組成比，及びチャージ量を変えて実験を行い，最適な作製条件を求めた。また，Gd-Fe薄膜は酸化し易いので，生成した膜を大気中に取り出す前に，酸化防止膜としてSiO_xを真空蒸着し，SiO_x/Gd-Fe/SiO_xのサンドイッチ三層構造とした。そして，Kerr効果及びFaraday効果により作製した膜の垂直磁気異方性を調べた。

結果　垂直磁化を有するGd-Fe薄膜が生成するための条件は，チャージ量が0.2g，原料の組成が30～65Gd原子%とし，GdとFeが同時に溶融する電力（約330W）を印加した後，電力を上げ（約1000W），速い速度で蒸着することが有効であることがわかった。単元蒸着により得られる薄膜には膜厚方向に組成のずれが生ずるが，これはGd，Fe溶融後の投入電力とシャッターの開閉時刻を調節することにより十分コントロールできると思われる。また，この膜は右に示す写真のように，3.9μmの微小なビットも十分読み出すことができ，非常に高いコントラストが得られた。本研究ではボート形のヒーターを用いたが，その形状を検討することにより，さらに優れた垂直磁化膜を作製できると思われる。二元蒸着法により得られる膜と単元蒸着法により得られる膜との比較についても発表を行なう予定である。

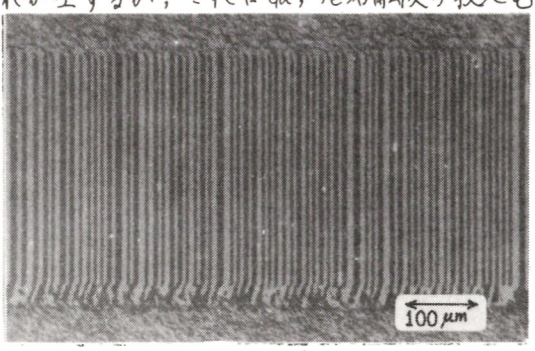


Fig.1　作製したGd-Fe垂直磁化膜により読み出したフレキシブルディスク（沖電気IF 800 model 30）のビットパターン

参考文献　1) C.H.F. Velzel, Appl. Opt., Vol.17, No.13 (1978) 1993～2036
2) R.C. Taylor, J. Vac. Sci. Technol., Vol.11, No.6 (1974) 1148～1150
3) 市川，山崎，並河，佐藤，電気化学協会　第50回大会講演要旨集，p244 (1983)

S. Hashimoto, Y. Yamazaki, T. Namikawa, M. Satou

C 210

GaSe 蒸着膜の特性

東京都立大学工学部　志村美知子，金雅克，馬場英夫

1. 目的

Ⅲ－Ⅵ化合物半導体はⅢ－ⅤおよびⅡ－Ⅵ化合物半導体に比べるとあまり知られていない。我々は前回[1]GaSe単結晶を作製し，その物性（p形半導体）ならびにサンドイッチセルとした時の光起電力特性について述べた。ここではGaSe真空蒸着膜の性質を検討した結果について述べる。

2. 方法

<u>真空蒸着膜の作製</u>　前回作製したGaSe結晶の破片をタングステン製ボートにのせ 1×10^{-5} torrにおいてガラス基板上に真空蒸着を行なった。また蒸着の際にCuをドープし三元系薄膜の作製を試みた。　<u>熱処理</u>　蒸着膜を真空中（1×10^{-3} torr）または窒素気流中で200～380°Cの間の一定温度に30 min間保持した。　<u>光電流</u>　蒸着膜上の一対の電極（間隔2mm）に1Vを印加しキセノン灯全波長光を照射した。

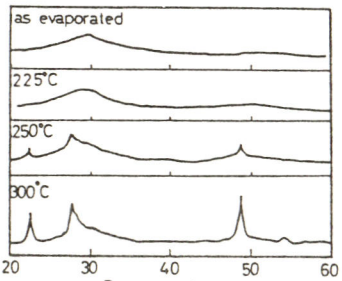


Fig. 1, GaSe 蒸着膜の X 線回折結果

3. 結果

真空蒸着により，金属光沢のある均一な薄膜が得られた。ガラス基板に対する密着性は極めてよく，またamorphousであるが熱処理により240°C付近から結晶化を始めGaSeのpeakを示すようになった（Fig. 1）。真空中では約200°Cより昇華し始めた。しかし窒素下ではこれが抑えられた。熱処理後の薄膜上には時としてGaと思われる丸い塊が生じた。Cuを同時蒸着した薄膜はamorphousで外観上も紫外可視スペクトル（Fig. 2）もCuを含まないものと同じであったが，熱処理後は別種のX線回折結果を示したため三元系の物質であるかどうかを検討中である（Fig. 4）。

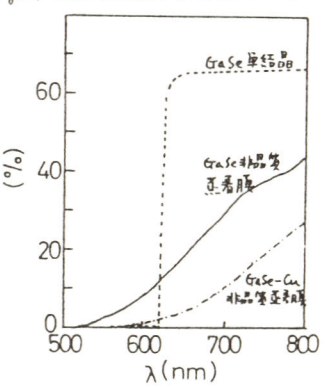


Fig. 2　可視吸収スペクトル

熱起電力測定によると，我々の作製したGaSeは単結晶の状態ではp形半導体（アクセプターイオン化エネルギー 0.28 eV）であったが，蒸着膜の状態ではn形半導体的振舞を示した。

Amorphous GaSe蒸着膜の光電流はFig. 3に示すように，かなりよい応答性を示した。

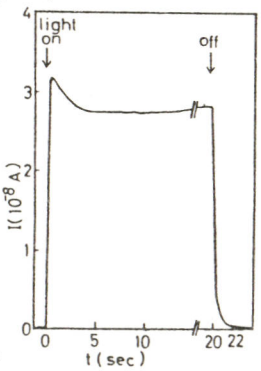


Fig. 3　GaSe 非晶質蒸着膜光応答

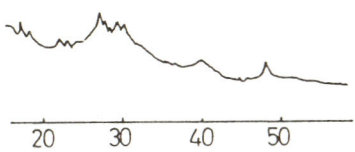


Fig. 4　300°Cにて30min処理したGaSe-Cu蒸着膜

1) 日本化学会 '84年会要旨集

M. Shimura, M. Kon, H. Baba

C 211

陽極酸化アルミナ皮膜のポア中に封入したEu,Tb 蛍光体のPL特性

東京都立大学工学部 °勝野正和、森崎重喜、馬場宣良、
日本メクトロン（株）川田淳一郎

1，目的

陽極酸化アルミナ皮膜はその表面に多数のポア（孔）をもち、吸着能に富むことが知られている。この性質を利用して感湿センサーとして用いられたり、ポア中に他の金属を電解析出させて着色皮膜として用いられたりしている。本実験では以上のような陽極酸化アルミナ皮膜の機能素子化の一端として、フォトルミネッセンス（以下ＰＬと略す）特性をもつ希土類元素ユーロピウム（Eu),テルビウム(Tb)をポア中に封入する方法について検討した。

2，方法

陽極酸化アルミナ皮膜は４Ｎのアルミニウム板を５ｗｔ％のNaOH中で60℃,2 分間脱脂したのち１mol/l H_2SO_4 中で10～20mA/cm², 20 °C で作成した。膜厚は時間によってコントロールした。皮膜化成後水洗し、EuあるいはTb硫酸塩の飽和溶液に浸漬した。その後乾燥させ、次の３つの方法で封入処理をした。①、5wt%のNaOH中に浸漬して不溶性水酸化物沈殿とした後、550℃,30 分間熱処理して酸化物とした。② 0,5mol/l シュウ酸溶液中に浸漬してシュウ酸塩とした。③ 溶融塩中で再陽極酸化してγ-アルミナ皮膜をα-アルミナ化した。これらのサンプルのＰＬスペクトルを日立６５０－６０型分光蛍光光度計を用いて測定した。励起光は２５３ｎｍを用いた。

3、結果

上述の３つの処理法によるサンプルはいずれも２５３nmの励起光によってEuはオレンジ色、Tbは黄緑色のＰＬを示した。溶融塩化成皮膜の場合が発光強度も強く、均一性も優れていた。また一次陽極酸化皮膜が厚い程発光強度が増加した。これは皮膜が厚くなるにつれてポア容積が大きくなり、蛍光物質の封入量が増加するためと考えられる。図に溶融塩化成皮膜の場合のＰＬスペクトルを示した。Eu，Tbそれぞれ特有の発光ピークが確認できた。

さらにＰＬ以外のエネルギー励起についても検討するため、溶融塩化成皮膜に真空中で電子ビームを当て、カソードルミネッセンス（ＣＬ）特性について調べたところ、室内光中でも十分確認できる高輝度の発光を示した。この場合発光色はＰＬの場合とわずかに異なり、Euはより赤色に、Tbはより青色に近い発光となった。

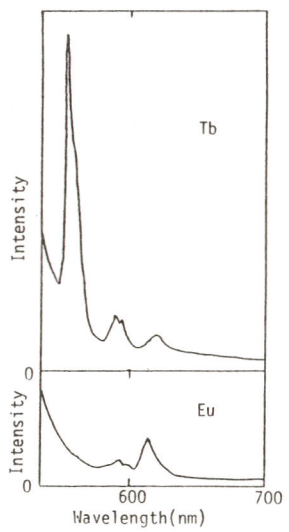


図 Fluorescence spectra of Eu^{3+},Tb^{3+} in α-alumina

Masakazu KATSUNO, Shigeyoshi MORISAKI, Nobuyoshi BABA, Junichiro KAWADA

C212

高分子－無機導電性粉体複合膜エレクトロクロミック表示素子の電気化学反応挙動

三菱電機(株) 材料研究所

野村 健次，増見 達生，出口 弘子，小野 博

1．目的　新しいタイプのＥＣＤ素子として，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ＥＣＤ材料の開発を行っている。この複合膜ＥＣＤにおいて電気化学反応による光学密度（O.D.）の変化を測定し，複合膜内での反応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チレンスルホン酸とのコンプレックスに導電性微粉末（三菱金属製 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，図1のような背面からも光学特性を測定できるセルを作成した。表側および裏側より分光した光を照射して反射光強度を測定しながら，三角波およびパルス状電圧を加えたときの電流および電気量の測定を行った。

3．結果　C.V.と同時に光学密度（O.D.）を測定すると，図2の右下のように電位を負側に走査するにしたがい還元電流が流れてO.D.が上昇する。ビオロゲンの1電子還元反応の完了とともにO.D.は一定値で飽和し，逆方向への走査とともに酸化電流が流れ同時にO.D.が減少して消色する。本材料はこのヒステリシスカーブの巾が狭く，すぐれた可逆性を示している。C.V.におけるクーロン量とO.D.の関係は透明で副反応のない材料では直線関係になるが，複合膜では発色した材料の一部が白色導電性粉末により遮蔽されるために曲線になる。（図2）しかし，高分子膜単体ではＩＴＯ電極界面でしか発色しないために低発色濃度しか得られないのに対して，本複合膜では導電性粉体表面でも発色するために高い発色濃度が得られる。またビオロゲンの高い吸光係数により，ＥＣＤ材料として最もよく研究されている WO_3 よりも同一クーロン量で高い発色濃度を得ることができる。

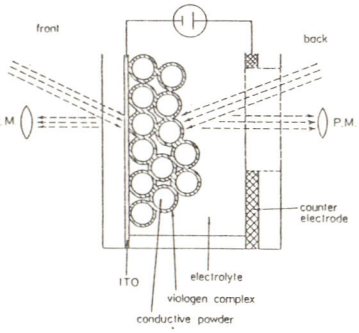


図1　複合膜ＥＣＤセルの模式図

このような複合膜での反応挙動を追跡するのにＩＴＯ電極面からのO.D.測定だけでなく背面からの測定も有効と考えられる。図2に前面および背面で測定したクーロン量とO.D.の関係を示したが，背面からの測定では立上がりに若干の遅れが見られるがほぼ重なった特性を示し，複合膜全体でほぼ同時に発色反応が進行していることが光学的にも確かめられた。

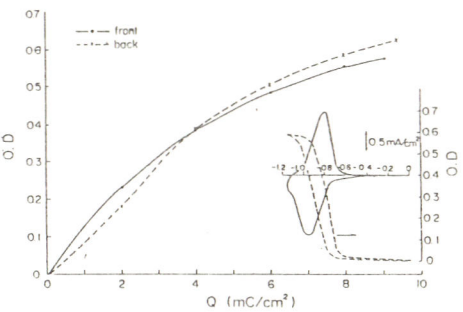


図2　C.V.とO.D（右下）と，このときのクーロン量とO.D.の関係

C213

電着モリブデン酸化物薄膜のエレクトロクロミズム特性

東京都立大学工学部　西山直樹、森崎重喜、馬場宜良

1、【目的】

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モリブデン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着消色時の可視吸収スペクトルを測定することにより、表示素子として適した薄膜の作成条件を評価した。

2、【方法】

電解液にはモリブデン酸リチウム水溶液を硫酸でＰＨ調整したものを用いた。この電解液を恒温槽に入れ、アノードに白金板、カソードに透明電極（ＩＴＯガラス）を用いて定電流電解し、カソード上に薄膜を電着させた。次にこうして得られたモリブデン酸化物薄膜付ＩＴＯガラス（以下薄膜と略す）を$LiClO_4$のプロピレンカーボネート溶液中でアノード又はカソード分極し、次いで溶液よりとりだして素早く水洗乾燥後,薄膜の可視吸収スペクトルを測定した。測定には日立の３３０型自記分光光度計を用いた。

3、【結果】ＰＨの影響について

ＰＨ＝7.0，　6.0，　5.0，　4.0，　3.0，　2.0，　1.5，　1.0，　0.8 の９段階

電解液組成　0.07ＭＬi_2MoO_4　　温度　25℃

電流密度　3A/m²　　電析時間　90s

ｐＨ５以下の条件のときだけ均一で密着性の良い酸化物薄膜が得られた。薄膜の色はＰＨ５～２では褐色、1.5～0.8 では青色であった。これら薄膜の吸収スペクトルは褐色薄膜では400ｎｍ～500ｎｍにピークがあり，青色薄膜では近赤外部に吸収ピークがあった。褐色薄膜は電圧印加時の色の変化に可逆性がなく、ＥＣＤとしては不適当であったが、青色薄膜の色の変化は可逆的で、アノード分極で消色し、カソード分極で青色となり、その再現性は良かった。表に着消色時の600ｎｍにおける光学密度（ＯＤ）とその差（△ＯＤ）を示す。この表よりｐＨ１で作成した薄膜△ＯＤが最も大きく、ＥＣＤとしてすぐれていることが分かった。図にはこの青色薄膜の着消色時の可視吸収スペクトルを示してある。消色時には吸収がほとんどなくなり、透明となるのでコントラストが向上し、ＥＣＤとして有利である。

表　600ｎｍにおける光学密度（ＯＤ）とその差△ＯＤ

pH	O.D.(-)	O.D.(+)	Δ O.D.
1.0	2.05	0.38	1.67
1.5	0.55	0.27	0.28
2.0	0.21	0.00	0.21
3.0	0.80	0.25	0.55
4.0	0.42	0.30	0.12

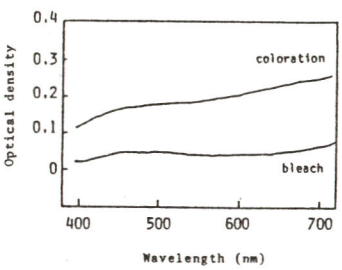


図 青色薄膜の着消色時の可視吸収スペクトル

【謝辞】ＩＴＯガラスを提供された日本板硝子研究所の河原秀夫氏に感謝します。

Naoki NISHIYAMA, Shigeyoshi MORISAKI, Nobuyoshi BABA

C 301

水-アセトニトリル混合溶媒中でのイオン導電率と水のプロトンのNMR化学シフト

埼玉大学理学部　　°守永健一　宮地　精

1. 混合溶媒中でのイオンの導電率と溶媒和による溶媒構造の変化との間の関連性を明らかにするために本実験を計画した。

2. 導電率測定は既報に従った[1]。化学シフトは，アセトニトリルのモル分率 x_{AN} = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 においてTMSを内部基準としてJNM-PMX60siにより測定。

3. 前報に従って Li^+, Cl^- イオンの $\lambda_0^{\pm}$ を求め，Walden積の比 $R=(\lambda_0^{\pm}\eta)_{mixt}/(\lambda_0^{\pm}\eta)_W$ を溶媒組成に対してプロットしたのがFig.1である。Li^+ イオンの挙動は Na^+ イオンよりも Mg^{2+} イオンのそれに酷似している[2]。Cl^- イオンは他のハロゲン化物イオンと同様 $x_{AN}=0.8$ 付近で極小を示し，Br^- イオンより小さいR値0.32となった。

x_{AN} を0.1から0.9に変えたとき，ANのプロトンは僅かに高磁場シフトを示すだけだが，水のプロトンは約2 ppm程度の高磁場シフトを示す。$LiClO_4$, NEt_4ClO_4, NEt_4Cl の0.1～1.0 m（重量モル濃度）溶液について，電解質を含まない溶媒と比較して水のプロトンの化学シフトのずれ $\Delta\delta$ を求めた。$x_{AN}=0.2$ ではいずれも高磁場シフトを示すが，$x_{AN}=0.4$ では $LiClO_4$, NEt_4ClO_4 は高磁場シフトを示すのに NEt_4Cl は濃度を変えてもずれが認められない。$x_{AN}=0.6$ では NEt_4ClO_4 だけが高磁場シフトを示し，$LiClO_4$, NEt_4Cl は低磁場シフトを示す。$x_{AN}=0.8$ ではFig.2に示すように，NEt_4ClO_4 はずれが認められないが，$LiClO_4$, NEt_4Cl では大きな低磁場シフトが認められる。

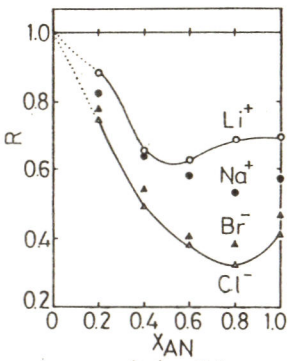


Fig.1 Rの溶媒組成依存性

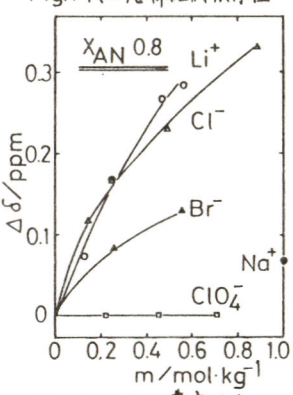


Fig.2 Δδの濃度依存性

1-1電解質の水溶液では多くの場合水のプロトンの高磁場シフトが認められ，水の構造が破壊されたようにみえるのがふつうである[3]。これに対し，$LiClO_4$ では $x_{AN}=0.5\sim0.8$，また NEt_4Cl では $x_{AN}=0.4\sim0.8$ の領域で低磁場シフト，すなわち水の構造形成が認められる。$x_{AN}=0.8$ で水の構造形成に及ぼす効果は　$LiClO_4$, NEt_4Cl > NEt_4Br > $NaClO_4$ > NEt_4ClO_4　の順序である。$x_{AN}=0.8$ でのイオンの導電率のR値との関係をみると，陰イオンでは水の構造形成の順序とイオン導電率のR値の減少の順序とが一致する。すなわち，混合溶媒中で水の構造形成を強力に進める陰イオンほどR値が小さくなっている。

文献）1) 守永健一，宮地 精，電気化学 50, 736 (1982). 2) 宮地 精，守永健一，電気化学 51, 115 (1983). 3) H. G. Hertz and W. Spalthoff, Z. Elektrochem. 63, 1096 (1959).

K. Morinaga

C 302　ハロゲンイオンの溶媒和に関する水および非水溶媒の電子受容力

北海道大学触媒研究所・能登谷玲子，松田秋八

1．単原子陽イオン i の溶媒和自由エネルギーの化学部分 $\Delta G^{\circ}_{i,s}$ は，陽イオンの電子受容性 ε_i と溶媒 s の電子供与性 f_s の積で与えられることが明らかになり（$\Delta G^{\circ}_{i,s}/z_i = \varepsilon_i \cdot f_s$ ----- 1），これら ε_i と f_s の絶対値をほとんど全ての単原子陽イオンおよび15種類の溶媒について既に決定した[1]。z_i はイオンの原子価を表す。この電子授受の考えは，気相＝原子分子の，陰陽イオンへの解離についても定量的に適用されることが，最近明らかになった[2]。ハロゲン化合物 MX の上述の解離エネルギー D'_{MX} からハロゲンイオンの電子供与性 f_X を決定し，さらに陰イオンの溶媒和に関する溶媒の電子受容性 ε_s を決定することがこの仕事の目的である。

2．$\Delta G^{\circ}_{i,s}$ の決定。同一溶媒 s 中の二種のイオン i，j の溶媒和エネルギーの差 $a_{ij,s}$ ($\equiv \Delta G^{\circ}_{i,s}/z_i - \Delta G^{\circ}_{j,s}/z_j$ ----- 2) は，熱力学に基き計算することができる。陽イオンについて，$a_{ij,s}$ とイオン化エネルギーの総和 I_i の間に，3本の直線関係（a, b, C）が存在し；$a_{ij,s} = f_s^{a\text{ or }b\text{ or }C} \cdot (I_i/z_i) + k^{a\text{ or }b\text{ or }C}$ ----- 3，これらの直線により陽イオンは a-，b-，C-グループに分けられ，a-グループのイオンの電子構造は希ガス型である。このことから，理想イオン（$\Delta G^{\circ}_{ideal,s} \equiv 0$ の仮想イオン）を a-グループに属するものと仮定し，k^a の値から $\Delta G^{\circ}_{i,s}$ を決定し，$\Delta G^{\circ}_{i,s}$ をカチオンのみならずアニオンについても算出することができる。

D'_{MX} は次の式から計算される：　$D'_{MX} = D_{MX} + I_M - A_X$ ----- 4，ここに D_{MX} は二個の原子への解離エネルギー，A_X はハロゲン原子の電子親和力である。

3．D'_{MX} について，$\Delta G^{\circ}_{i,s}$ に関すると同様の経験則が成立することがわかった；

$$D'_{MX} = \beta_X \cdot D'_{M\alpha} \text{ ------ (I)}, \qquad D'_{MX} = f_X \cdot I_M \text{ ------ (II)}.$$

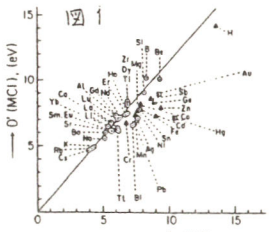
経験則（II）の，a-グループの M に関する直線性から f_X を決定した（図1）。

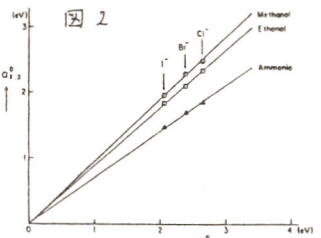
ハロゲンイオンの溶媒和について経験則（I）が成立する（図2）；$\Delta G^{\circ}_{X,s} = \beta_s \cdot \Delta G^{\circ}_{X,\omega}$ ----- 5．添字 ω は水を表す。一方，$\Delta G^{\circ}_{X,s}$ と f_X の関係は図3に示すように直線となり，$\Delta G^{\circ}_{X,s}$ は溶媒と陰イオンのそれぞれに特有な値の積で表される；$\Delta G^{\circ}_{X,s} = \varepsilon_s \cdot (f_X - f_0)$ ----- 6．しかし，陽イオンの場合とは異り，f_X の一定の値 f_0 (= 0.80) において，$\Delta G^{\circ}_{X,s} = 0$ となる。6式に基き，ε_s を決定した（表1）。これら ε_s の値は，Mayer等[3]が経験的に決めた相対値 AN と良い直線関係を示す。

結論として，陰イオンの電子供与性，陽イオンの電子受容性および，それぞれの溶媒和の場合の溶媒の電子受容および供与性の値を，絶対値として決定した。

表 1

Solvent	ε_s
W	8.02
MeOH	7.44
EtOH	6.93
AN	6.63
A	5.52
FAc	6.47
FA	7.35
NM	6.82







文献 1) R. Notoya, A. Matsuda, 33rd ISE meeting Ext. Abs. P. 267, 2) 松田 第5回本大会要旨集 P.220, 3) U. Mayer, Ions and Molecules", Ed. by N. Tanaka et al., Elsevier, 1983. P.219.

R. Notoya, A. Matsuda

C 303　　ニッケル(II)および亜鉛(II)錯体の構造と反応性との関連

東京工業大学大学院総合理工学研究科
大瀧仁志

1. 目的：金属錯体の反応性に関しては錯体の生成定数，反応のエンタルピーなどの平衡論的研究あるいは配位子の置換反応などの速度論的研究が数多くなされているが，反応に関与する溶液中の錯体の構造と関連づけて考察されたことはない。本研究では，溶液のX線回折法により決定された錯体の構造に関する知見にもとづき，錯形成反応の熱力学的諸性質に対する構造化学的解明を行うものである。

2. 方法：錯体の構造は溶液用X線回折装置を用い，25°Cの水溶液中で行った。錯体の熱力学的諸量はポテンシオメトリー(平衡定数)およびカロリメトリー(反応のエンタルピー)により決定した。

3. 結果：ニッケル(II)とエチレンジアミン(en)との間の錯形成反応について，錯体中のNi-OH_2およびNi-N原子間距離(r)，逐次生成定数(K_n)，逐次生成の自由エネルギー(ΔG°_n)，生成のエンタルピー(ΔH°_n)および生成のエントロピー(ΔS°_n)を表1に示した。

錯体の逐次生成定数は錯体中のenの数が増すにつれて小さくなるが，反応のエンタルピー(ΔH°_n)はnとともにより負の値となる。一方，Ni-OH_2結合距離はしだいに長くなるので，ΔH°_nがより負の値となるのはNi-N結合の生成により，N原子からNi原子への電子供与により，Ni-OH_2結合が弱められたためと考えられる。Ni-N結合(Ni-OH_2結合よりはるかに強固)もnの増加とともに長くなる。したがってNi-N結合はenの少い錯体中の方がむしろ強いと考えられる。このことは亜鉛(II)やカドミウム(II)-en錯体についてのラマンスペクトルの測定から確められた。結合が弱められたH_2Oは容易にenと置換され，遊離する際のエントロピーの増加は少いと考えられるので，enの配位に伴うエントロピー損失を打ち消す効果がしだいに小さくなり，ΔS°_nの値はより大きな負の値となるものと考えられる。

表　1

Complex	r_{M-L} / Å	$\log(K_n / M^{-1})$ (μ = 3)	ΔG°_n / kJ mol^{-1} (μ = 3)	ΔH°_n / kJ mol^{-1} (μ = 3)	ΔS°_n / J K^{-1} mol^{-1} (μ = 3)
$Ni(H_2O)_6^{2+}$	2.04 (Ni-OH_2)	-	-	-	-
$Ni(en)(H_2O)_4^{2+}$	-	7.87	-44.9	-45.4	-1.7
$Ni(en)_2(H_2O)_2^{2+}$	2.10 (Ni-OH_2) 2.10 (Ni-N)	6.66	-38.0	-50.2	-40.9
$Ni(en)_3^{2+}$	2.20 (Ni-N)	4.65	-26.5	-53.6	-90.9

同様の考察は$[Zn(en)_n]^{2+}$錯体に関しても成り立つ。また$[Ni(gly)_n]^{(2-n)+}$および$[Zn(gly)_n]^{(2-n)+}$錯体の構造と反応性との関連についても考察する。

C 304

プルシアンブルーECDのメモリーに及ぼす酸素の影響

(セイコー電子工業) °作原秀彦, 安宅龍明, 岩佐浩二

1. 目的

プルシアンブルー修飾電極のエレクトロクロミックディスプレー(ECD)への応用を目的として検討を行っている。ECDとしての特性は、応答、メモリー、サイクル寿命などで評価されるが、プルシアンブルーECDにおいては、その還元体であるプルシアンホワイトの状態でのメモリー、及びサイクル寿命が問題となっている。このことは還元体が酸素還元を行うことによる。ここでは、電解液中の溶存酸素がECD特性に及ぼす効果について検討した。

2. 方法

(1)被膜の製法～既報の方法[2]を用い、電極基板材料としては透明電極(SnO_2)を用いた。

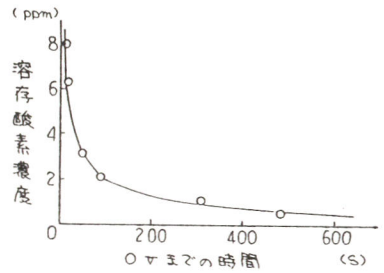
(2)溶存酸素の測定～オリオン社製97-08型酸素電極を使用。

(3)メモリーの測定～電極電位と反射率(白色背景を使用)との関係を求め、電極電位を測定することでメモリーの測定を行う。

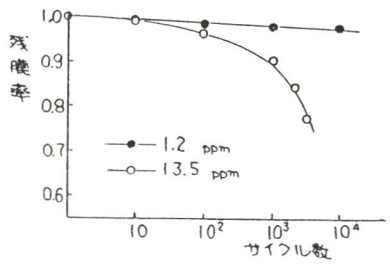
(4)寿命の測定～サイクリックボルタモグラムを積分して求められる電荷量の変化から測定した。

3. 結果

第1図に溶存酸素濃度と-0.2V vs SCE(反射率100%)から0V vs SCE(反射率95%)まで変化する時間の関係を示したが、2ppm以下で急激にメモリーは向上し、0.5ppm以下では1時間以上のメモリーが確認された。これは還元体が酸素還元を行うことにより酸化され電位のシフトがおこることによる。また、サイクル数と残膜率を第2図に示したが、低濃度では非常に安定であり10^4サイクルでもほとんど変化がない。しかし高濃度では10^2サイクルをこえると大幅な減少がみられる。これは酸素還元の際、膜の一部の脱離がおこっていると思われるが、現在検討中である。



第1図



第2図

Ref. 1) 板谷, 内田. 日本化学会第46回秋季大会 予稿集 p131 (1982)

2) K. Itaya, T. Ataka, and S. Toshima, J. Am. chem. Soc., 104 4767 (1982)

T. Sakuhara, T. Ataka, K. Iwasa

C 305　水溶液系におけるポリピロール膜の電気化学合成とそのエレクトロクロミズム

筑波大学物質工学系　相澤益男，°篠原寛明，白川英樹

1．ポリピロールは電解酸化重合により容易に製膜され、しかも高導電性，エレクトロクロミズムあるいは電極触媒機能などを示し、新しい機能素材として注目されている。演者らはこれまで非水溶媒系におけるピロールの電解酸化重合特性を明らかにし、さらに分光電気化学法などにより電解合成したポリピロール膜の電気化学ドーピング特性を検討し、その機構を示した。一方ピロールは水溶液系でも電解重合できるが、合成膜の特性について詳しい報告はまだ行われていない。本報では水溶液系においてポリピロール膜を電気化学合成し、その膜物性および電気化学ドーピング特性を検討した。

2．十分に脱気した0.1Mあるいは1MのKCl水溶液中に所定濃度のピロールを溶解し、Pt電極，Pt蒸着ガラス電極あるいはIn_2O_3OTEを作用極として電解酸化を行った。合成したポリピロール膜の分光電気化学測定は、N_2吹き込み下、0.1M KCl水溶液中で行った。また電解合成した膜を蒸留水，アセトンで洗浄した後、真空乾燥して電導度測定およびIRスペクトルの測定に用いた。

3．10mM，50mM，0.1Mのピロールを溶解した0.1M KCl水溶液中で電位走査を行った結果、0.6V vs. Ag/AgCl付近より正でピロール濃度に依存して増加する酸化電流が認められた。0.1Mピロール溶液中で定電位電解を行ったところ、0.6V以上の電位において Pt電極が着色し、薄膜が生成した。膜厚は電解時間に伴って増加した。Pt上に形成された膜は均一であり、剥離しにくいが、In_2O_3OTE上に形成した膜はしわが観察され、容易に剥離した。基板電極によらず合成された膜のIRスペクトルは有機溶媒系で電解合成された膜と同様のピロールポリマー特有の吸収を示したが、電導度は数～20数$S\,cm^{-1}$であった。0.1M KCl水溶液中で合成膜のサイクリックボルタンメトリーを行った結果、Cl^-の電気化学ドーピング，脱ドーピングを示す酸化および還元電流が観測され、ドーピング時に緑青色，脱ドーピング時に黄色のエレクトロクロミズムを示した。ドーピング，脱ドーピング電流のピーク値は薄膜では走査速度に比例したが、厚膜ではずれ、膜中の電荷物動が律速となった。図1に Pt蒸着ガラス電極上に形成したポリピロール薄膜の電位設定スペクトルを示す。中性状態ではπ-π^*遷移にもとずく大きな吸収が認められ、酸化状態ではこの吸収が減少し、650nm付近に新たな吸収ピークが現われた。これらの結果から水溶液中で電気化学合成したポリピロール膜の特性を考察した。

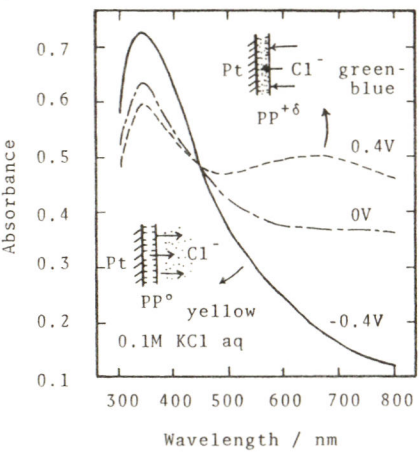


Fig.1 Spectra of a polypyrrole film at various controlled potentials.

M.Aizawa, H.Shinohara, H.Shirakawa

C 306

電極上に単分子層状に吸着したポリピリジン金属錯体の電極反応の解析

東工大総合理工　　大福英治，青木幸一，徳田耕一，松田博明

（目的）　電極上に固定した界面活性なポリピリジンオスミウム(II)及びルテニウム(II)錯体のLangmuir-Blodgett 単分子膜の電極反応を、吸着種間の相互作用を考慮して、サイクリックボルタンメトリーにより解析することを目的とした。

（実験）　用いた錯体は、炭素数19の側鎖をもつ、$M(bpy)_2(ndbpy)(ClO_4)_2$、（ただし、M = Os, Ru;bpy = 2, 2'-bipyridine;ndbpy=4, 4'- dinonadecyl -2, 2'-bipyridine）である。Langmuir-Blodgett 法により、これ等の水に不溶性の錯体をSnO_2電極上に単分子層状に吸着固定した。SnO_2電極の抵抗値が大きいので、正帰還IR降下補償を行って、ボルタモグラムを記録した。支持電解質は、0.18M 硫酸とした。

（結果）　我々はこれまでに、この様な系の電極反応では吸着種間の相互作用のエネルギーの寄与が無視できないことを示してきた。吸着種の配列を考慮しない場合には、相互作用エネルギーを熱力学的な寄与W/RTと速度論的な寄与$\triangle W^{\neq}/RT$とにまとめることができる。これらのパラメーターは$W = (W + \triangle W^{\neq})/RT$を通して、非可逆（酸化）波のピーク電位及び、ピーク電流値と次式により関係づけられる。

$$E_p^a = E^{\circ\prime} - (RT/\alpha_a nF)\ln\Lambda a' - (RT/\alpha_a nF)\{(X_{Rp} - 1/2)W + \ln(1 + X_{Rp}W)\} \quad (1)$$

$$i_p^a = nF\Gamma_T v(\alpha_a nF/RT)X_{Rp}/(1 + X_{Rp}W) \quad (2)$$

ここで$\Lambda a' = 2k^{\circ\prime}/(\alpha anFv/RT)$であり、$X_{Rp}$は次式の根である。

$$X_{Rp}W + \ln(1 + X_{Rp}W) + \ln\{E_1(X_{Rp}W) - E_1(W)\} = 0 \quad (3)$$

（ただし、$E_1(X) = \int_x^{\infty} \exp(-y)y^{-1}dy$）

よってピーク電位の掃引速度vに対する依存性からα_a及び$k^{\circ\prime}$が、ピーク電流値から相互作用のパラメーターが求められる。図1にOs錯体の場合のピーク電位の$\ln(v)$に対する依存性が示してある。図2には、図1より得られた速度論的パラメーターを使って計算した理論曲線と、実測の曲線の比較が示してある。両者にはよい一致がみられた。

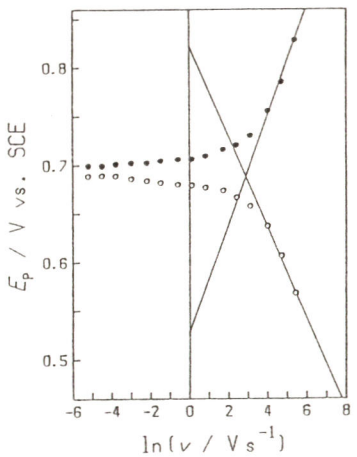


Fig.1 Variations of anodic(●) and cathodic(○) peak potentials with ln(v) for the electrode reaction of Os(bpy)$_2$(ndbpy)(II/III) adsorbed on the electrode.

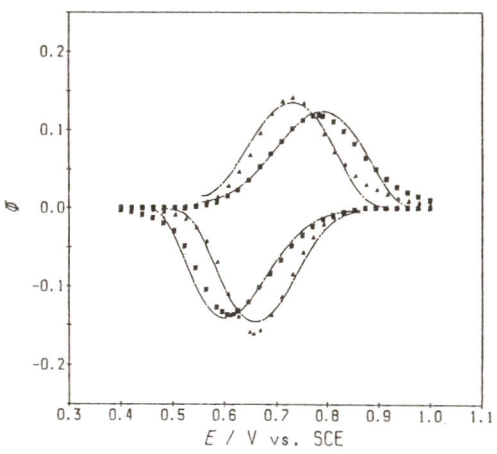


Fig.2 Comparisons of calculated voltammograms (lines) with experimental ones(symbols). Sweep rate: 22.2Vs^{-1}(—·—·—, △) ; 111Vs^{-1}(—·—·—, ■).

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

C 307

電極上に単分子層状に吸着したポリピリジン金属錯体のmediation 効果

東工大総合理工　　大福英治，平田功，青木幸一，徳田耕一，松田博明

（目的）　界面活性なポリピリジン金属錯体、M(II)$(bpy)_2$(ndbpy)（ただし、M=Os, Ru; bpy-2, 2'-bipyridine; ndbpy=4, 4'-dinonadecyl-2, 2'-bipyridine)は、Langmuir-Blodgett単分子膜として電極上に吸着固定でき、mediatorとして機能することが期待される。そこで、回転円盤電極を用いて、いくつかの基質に対するmediation 効果を検討した。

（実験）　電極は5.15mm円筒型ガラスロッド底面にSnO_2を真空蒸着したものを使用した。金属錯体は、Langmuir-Blodgett 法により電極上に吸着固定した。電極触媒を受ける基質としては、$Fe(bpy)_3$(II/III),$Fe(phen)_3$(II/III),Fe(II/III),Ce(III/ IV),ハイドロキノンなどを用いた。

（結果）図1に$Fe(bpy)_3$(II)の酸化に対する、$Ru(bpy)_2$(ndbpy) のmediation 効果を示す電流－電位曲線の例が示してある。裸のSnO_2電極では、$Fe(bpy)_3$(II)の酸化反応は、非可逆な波を示すが、$Ru(bpy)_2$(ndbpy) を吸着固定した電極では酸化電流が増加し、限界電流を示した。測定された限界電流値 i_{lim} と電極の回転数の平方根 $W^{1/2}$ のプロットは、Levich式を満足せず、限界電流は、$Fe(bpy)_3$(II)の拡散過程と、金属錯体間の電子交換反応過程の混合律速により生じていると考え、次のKoutecky-Levich 式に従い解析を行った

$$\frac{1}{i_{lim}} = \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}C^b} \cdot \frac{1}{W^{1/2}} + \frac{1}{nFAk\Gamma_T C^b} \qquad (1)$$

図2に、$Fe(bpy)_3$(II)の濃度を0.02～0.06mMと変えた時の、限界電流値の逆数の、$W^{-1/2}$ に対する依存性が示してある。(1) 式から期待されるように、両者には直線関係があり、その傾き、及び、Y 切片は$Fe(bpy)_3$(II)の濃度の逆数に比例した。Y 切片より電子交換反応速度定数 k が、$3.4 \times 10^8 cm^3\ mol^{-1}s^{-1}$ と求められた。他の基質に対しても、同様の解析を行うことができた。また、Ce (IV),$Fe(bpy)_3$(III),Fe(phen)(III) の還元に対しても、Ru及び、Os錯体がmediation 効果を持つことがわかった。

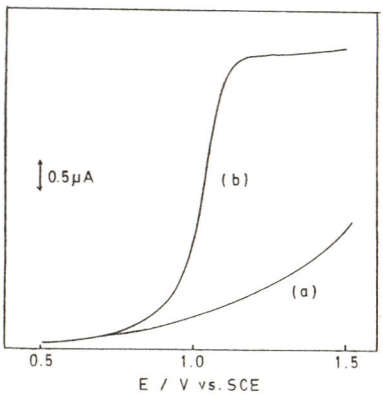


Fig.1 Current-potential curves for the oxidation of 0.06 mM $Fe(bpy)_3^{+2}$ at a bare SnO_2-RDE (a) and at an SnO_2-RDE coated with $Ru(bpy)_2$(ndbpy) monomolecular layer (b). Rotation speed=900rpm. Potential sweep rate=11mVs^{-1}.

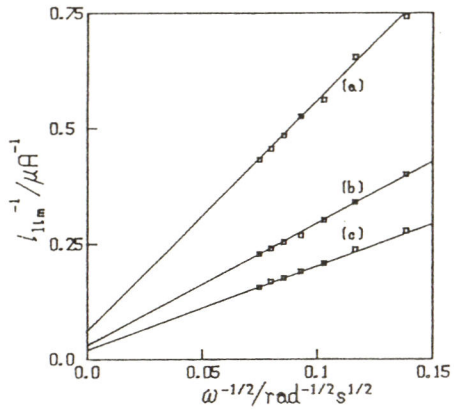


Fig.2 Koutecky-Levich plots for the oxidation of $Fe(bpy)_3^{+2}$ at an SnO_2-RDE coated with $Ru(bpy)_2$(ndbpy) monomolecular layer. $Fe(bpy)_3^{+2}$ concentration; (a) 0.02mM, (b) 0.04mM, (c) 0.06mM.

C 308

可逆、準可逆および非可逆形におけるノーマルパルスボルタンメトリーの理論

東工大総合理工　　青木幸一，徳田耕一，松田博明

（目的）　近年固体電極の発展と共に、その便利な測定法としてノーマルパルス法が盛んに用いられている。ノーマルパルス法では一般に、ポーラログラフ法や回転ディスク電極法において測定されるような限界電流が得られるため、定量的な解析が行い易い。しかしながら、固体電極の場合には、ノーマルパルスボルタモグラムにピークが現れることがある。これはOldhamが指摘しているように、パルス電解した後の待ち時間の間に、電極活物質の濃度分布が均一である初期状態にもどらないためである。したがって、次のパルス電解は、その前の電解による濃度減少の影響を受け、コットレル式によって計算される値より小さな電流が流れる。この濃度減少の影響は電極反応速度に著しく依存する。そこで、本研究では、電極反応速度をも考慮してノーマルパルスボルタモグラムを理論計算し、ボルタモグラムの電位掃引速度v、待ち時間τのパルス時間δに対する比τ/δ、電極反応速度定数k°に対する依存性を検討した。

（方法および結果）　電極反応速度が充分速い場合には、解析解が得られ、それは時間に関する平方根の逆数の和で表される。解析解を数値計算した結果、τ/δが小さくなると限界電流がコットレル式で表される電流、$i_d = nFC^*\sqrt{D}/\pi\delta$より小さくなり、やがてピークが現れる。最大電流$i_{max}$またはピーク電流の電位掃引速度に対する変化を５つのτ/δの値に対して図１にプロットした。電極反応速度が充分遅く完全非可逆系とみなされるときは、簡単な解析解は得られないため、積分方程式を数値解法した。τ/δの値を変えて計算したボルタモグラムを図２に示す。この場合、非可逆性のため待ち時間の間に電流はほとんど流れず、電極活物質の電極近傍への供給は拡散によってのみ行われる。したがって供給速度が遅くなり、通常用いられるτ/δの値ではピークをもったボルタモグラムとなる。ピーク電流とτ/δおよび Wとの関係を検討した。

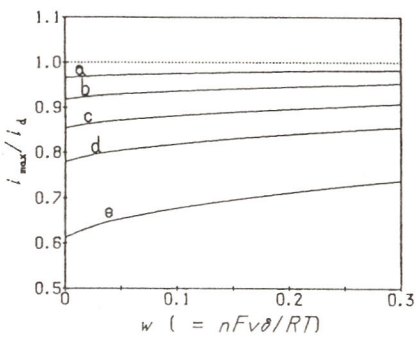


Fig. 1.　Dependence of maximum current, i_{max} on potential sweep rate, v, for τ/δ = a) 10, b) 5, c) 3, d) 2 and e) 1 when the electrode reaction takes place reversively.

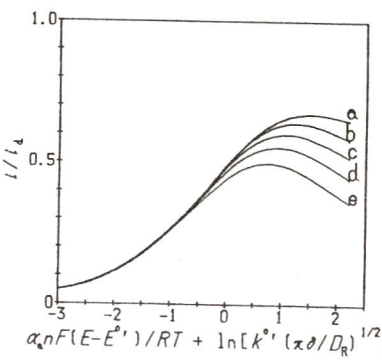


Fig. 2.　Totally irreversible normal pulse voltammograms for w=0.3 when τ/δ= a) 50, b) 20, c) 10, d) 5 and e) 2.

K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda

C 309

電極表面吸着種のラマン散乱 (6) 有機分子の競争吸着

(東京大学工学部) 渡辺 正・川並 侊・本多健一

1. 目的 吸着種観測手段としてのSERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) の応用可能性を検討するために，吸着性分子2種類の混合系や，2個の吸着性残基をもつ化合物について，それぞれ単独分子と比較しつつ，Ag電極上でのSERS測定を行なった。

2. 方法 SERSは日本分光R-800を用いて測定した (514.5nm, ~100mW)。基礎電解液は，強度内部標準として0.1M ClO_4^- を含む0.1M KCl水溶液とした。吸着分子としては，アデノシン(A)-シチジン(C)系（図1参照）などいくつかを試みた。

3. 結果と考察 一例としてA-C系について得られた結果を述べる。溶液濃度が~0.1mMと低い場合に，C，Aそれぞれの単独系，混合系，および結合分子CpAで観測されたSERSスペクトルを一連の電位に対して図2に示す。単独系では，おそらく吸着力の差(A≫C)を反映して，Cに比べAの強度が1桁程度大きい。特にCの振動ピーク (~800 cm^{-1}) に注目すると，C単独 → C+A混合系と変化させた際に，強度が2~5倍に増大し，しかも強度の電位依存性が明瞭に異なったものとなる（図3参照）。この挙動は，吸着力の大きいAが共存しているために，Agの酸化還元処理(ORC)完了時における「SERS活性サイト」の表面濃度が，C単独の場合に比べてずっと高くなり，このサイトにCが共吸着するとして解釈できよう。結合分子CpAでは，Aの強度はA単独の時の1/3程度に下がるが，Cはずっと顕著な強度減少を示す。糖部分の振動ピークも認められないことより，CpAは大部分がAを表面に向けたend-on吸着をしていると考えられる。

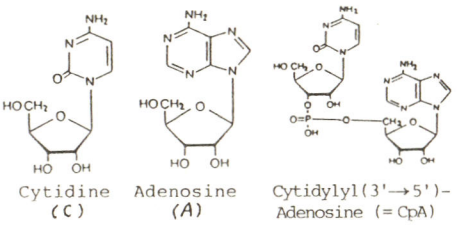


図1. 測定に用いた化合物

濃度1mM以上では，C単独 → C+A混合系の変化に際し，Cの散乱強度は逆に低下した。これはCとAの競争吸着を示唆する。

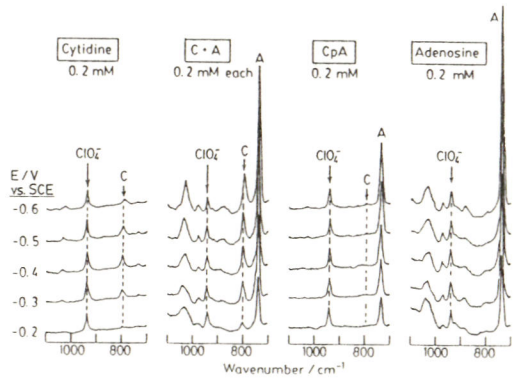


図2. 溶液組成と電位によるSERSスペクトルの変化

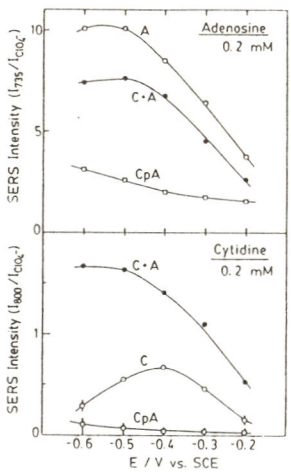


図3. アデノシンピーク強度(上)およびシチジンピーク強度(下)の電極電位依存性

T. Watanabe, O. Kawanami, and K. Honda

C 310

光音響法による電極表面プロフィールの測定 III

九州工業大学 °小林 秀史，高上 憲一，松永 守央，細川 邦典

1．目的　前報までに背面検出法によるＰＡＭ（Photoacoustic Microscope）を用いて、電極表面に付けた深さ約 0.01 mm までの溝の検出が可能であることを明かにした［1］。今回は、同様な試料を用いて溝付近の音響シグナルの位相変化を測定するとともに、試料内部に熱伝導度の異なる物質が存在する場合についての測定結果を報告する。

2．方法　表面に一定の幅、深さの溝を有する試料(Fig.1A)の作成は前報と同様である。内部に熱伝導度の異なる物質（異物）の存在する試料(Fig.1B)は、厚さ0.1mmのＮｉ板表面にFig.1Aの試料と同じ方法で幅 0.1mmの溝を作り、そこに絶縁体を埋め込んだ。その表面に0.1mmの厚さにニッケルメッキをすることにより作成した。測定装置は前報と同様である。

3．結果　Fig.2 に光の照射面側に、深さ0.01mmの溝が存在する場合の溝付近の音響シグナル強度および位相変化を示す。変調周波数は15Hzで溝の位置は X=1.2-1.6mmである。音響シグナル強度のピーク位置と溝の位置はよく一致している。位相は溝の位置にレーザー光が近づくにつれ徐々に変化するのみであり、急激な変化は示さないことがわかる。このことより溝の検出にはシグナル強度の測定が有利であることがわかる。Fig.3 に内部に異物の存在する試料を用いた場合の音響シグナル強度変化および位相変化を示す。ここで○，△，◇は各々、変調周波数が 80,40,15Hz であることを示し、白ぬきは位相を、黒はシグナル強度を示す。異物の位置は X=1.3-1.7mm である。位相はすべての変調周波においてゆっくりと変化しており、これから異物の位置を正確に決定することはできない。音響シグナル強度は 15Hz を除いてピークの位置と異物の存在する位置とはよく一致しているが、溝のエッジの部分にみられるようなピークは絶縁体の場合にはみられない。しかしながら、試料中に熱的性質の異なる部分が存在すれば、この方法により検出可能であることがわかる。

［1］高上，香月，松永，細川，電気化学協会第50回大会要旨集，p216（1983）.

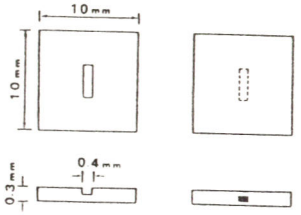


Fig.1A　Fig.1B

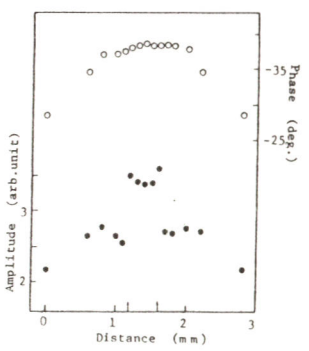


Fig.2

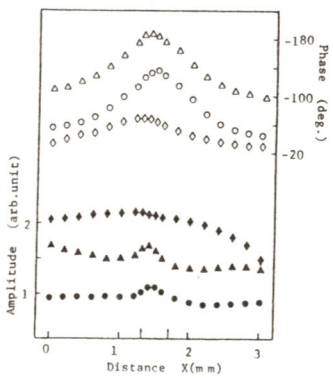


Fig.3

H.Kobayashi, R.Takaue, M.Matsunaga, K.Hosokawa

C 311

背面検出光音響法による鉛酸化物被膜の研究

九州工業大学　○ 舛田 松夫，高上 憲一，松永 守央，細川 邦典

1．目的　前回までに、背面検出光音響法が in situな状態での固体の表面を研究するのに有用な方法であることを示した[1]。そこで、本研究ではこの方法を用いて鉛蓄電池の正極活物質である PbO_2 の放電反応における挙動を in situな状態で測定を行ない、その電極の変化を研究した。

2．方法　試料として厚さ1mmの純鉛を用い、これを5M硫酸溶液中で陽極酸化（2.3V vs Ag／AgCl）して、PbO_2 膜電極を生成した。次に、この電極を用いて定電流放電（2mA/cm^2）を行ない、各電位における電極の in situな状態でPAシグナルを測定してこの電極の変化を観察した。in situな測定にはFig.1に示すセルを使用した。また、すべての測定は光源に 500W-Xeランプを用いて種々の変調周波数で行った。

3．結果　鉛蓄電池の放電時における PbO_2 の挙動については様々な反応中間生成物が考えられているが、十分に解明されているとはいえない。Fig.2は PbO_2 と $PbSO_4$ そして、現在考えられている各種の中間生成物のPAスペクトルを通常の光音響法で測定した結果である。図から明かなように、これらの化合物のPAスペクトルは異っており、電極表面上にこれらの化合物が生じた場合は、同定ができると考えられる。Fig.3に実際に陽極酸化して生成した PbO_2 のPAスペクトルと、この電極を用いて定電流放電した後の−0.5V付近での in situな状態の電極のPAスペクトルを示す。電極を定電流放電した場合のPAシグナルは、−0.4V付近までほとんど変化せず、それ以降徐々に減少していき−0.5V付近では Fig.3に見られるような強度差となる。この2つのスペクトルは両者とも同様な形であるが、放電後は前述のように、シグナル強度が各波長で減少している。また電極表面が白色を示していることを考えると電極が $PbSO_4$ に変化したものと考えられる。以上のように背面検出光音響法を用いることにより、鉛蓄電池の挙動を in situな状態のもとで測定できることが確認できた。現在、より詳細な PbO_2 の挙動を研究するとともに、その中間生成物の同定を行っており、その結果も併せて報告する予定である。

[1] 高上，林，松永，細川，電気化学協会第50回大会要旨集，p217 (1983).

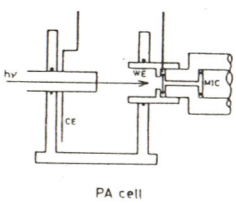


Fig.1

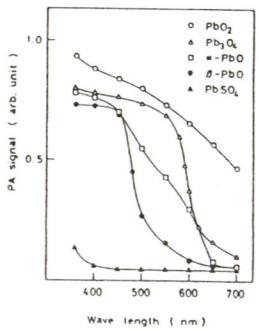


Fig.2

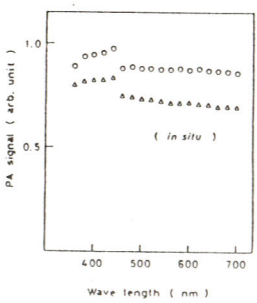


Fig.3

M.Masuda, R.Takaue, M.Matsunaga, K.Hosokawa
H. Daifuku, I. Hirata, K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda

C312

相関光音響分光法の電極表面状態研究への適用 I

九州工業大学　°高上 馞一，松永 美智也，松永 守央，細川 邦典

1．目的　通常の光音響分光法に相関法を適用した新しい分光法である相関光音響分光法が杉谷ら[1]により報告されている。この相関光音響分光法を用いて、発生する音響シグナルの励起光に対する遅れ時間 τ を測定することにより、試料の深さ方向の情報を直接得ることが可能となる。しかしながら、この方法の実際の系への適用はほとんど報告されていない。そこで、本研究では相関光音響分光法による電極表面研究の可能性について検討したので報告する。

2．方法　杉谷らは、系の性質を表わすインパルス応答関数を求めるために相関器を用いて研究を行ったが、本研究では測定値をマイクロコンピューターで処理することにより遅れ時間を求めた。実験装置のブロックダイアグラムを Fig.1 に示す。光源からの光をM系列(N=7)のランダムチョッパーで変調し入力とした。この入力と光音響セルからの出力を同時に A/D変換しコンピューターに送り、入力と出力との相互相関係数を計算した。モデル試料として、アクリル樹脂表面にインクを塗りその上に透明なフィルムをかぶせたものを用いた。さらに、ニッケル板上にCdS薄膜を析出させ、その厚さを変えた時の遅れ時間の変化を測定した。

3．結果　Fig.2 にモデル試料（フィルム 0枚）を用いた場合の遅れ時間 τ と相互相関係数の関係を示す。A/D変換器のサンプリングタイムは 0．5 msである。τ = 5 msのところにピークが存在し、試料内で発生した熱が音波となってマイクロフホンに到達するのに約1 ms要すると推定される。Fig.3 にインクの上にフィルムを重ねていった時の遅れ時間の変化を示す。フィルムの厚さが増すと相互相関係数が最大となる時間が増大することがわかる。この増加分は、熱がフィルム中を伝わるのに要する時間である。以上の結果は杉谷らの報告とよく一致しており相関器を用いずにコンピューターで処理しても同様な結果が得られることがわかる。さらに、ニッケル板上のCdS薄膜の厚さをこの方法で測定した結果についても報告する。

[1] Y.Sugitani,A.Uejima and K.Kato: J. Photoacoustics, 1(2), 217 (1982).

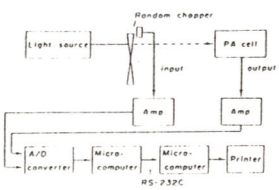


Fig.1

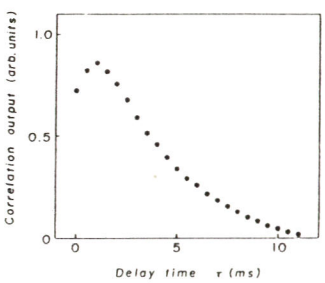


Fig.2

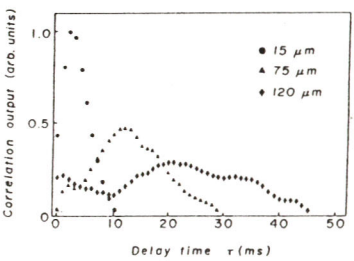


Fig.3

R.Takaue, M.Matsunaga, M.Matsunaga, K.Hosokawa

C 313

チャンネル・フロー電極の過渡応答によるアノード溶解の研究

東京工業大学 工学部　°水流 徹，湯浅俊哉，西村俊弥，春山志郎

〔目 的〕 チャンネル・フロー電極法は，リング・ディスク電極法と同様に上流電極（試料極）で溶出（または反応）したイオンを下流の検出極で連続的に定量分析できるため，アノード溶解の研究に最適の方法である。 これまで，Fe，Cr，Fe-Cr合金のアノード溶解について報告してきたが，本報ではこの電極の過渡応答の解析から，酸性溶液中での鉄のアノード溶解反応機構について検討した。

〔実験方法〕 試料極には，99.99%の純Fe，検出極にはAuを用い，脱気したH_2SO_4-Na_2SO_4溶液をチャンネルに流した。 試料極に定電流ステップを与えて溶出するFe^{2+}を検出極上で$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$の反応電流により定量した。 電極のチェックと後述の標準過渡応答曲線は，pH 10に調整したNa_2SO_4-$K_4Fe(CN)_6$溶液で，試料極・検出極ともにAuの同一形状のセルを用いてもとめた。

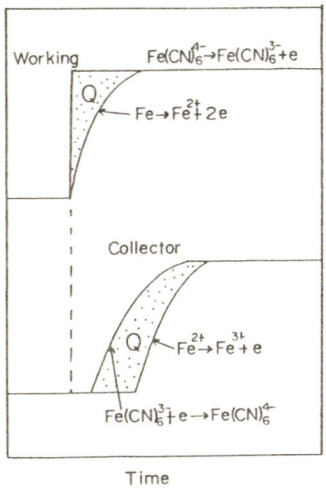
〔結果と考察〕 Feのアノード溶解反応に対するBockris機構は

$$Fe + OH^- \rightleftarrows FeOH_{ad} + e \quad (1)$$

$$FeOH_{ad} \longrightarrow FeOH^+ + e \quad (2)$$

$$FeOH^+ \rightleftarrows Fe^{2+} + OH^- \quad (3)$$

とされ，(2)が律速とされている。 この$FeOH_{ad}$の吸着量は右図の方法により測定することができる。 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$のレドックス反応が吸着中間体を含まない反応であれば，試料極に与えたステップ電流で生成したイオンは検出極までの移動による時間的な遅れをもって検出される（標準曲線，下図）。一方，Feのアノード溶解に対しては，その過電圧で平衡する吸着量に達するまで(1)による表面への蓄積がまず起るため，溶出する電流に遅れを生じる（上図）。 そのため検出電流はさらに遅れる（下図）。 図中のQが$FeOH_{ad}$の吸着量に相当する。 このようにして求めた吸着量と分極曲線などから，(1)にLangmuirおよびTemkinの吸着等温式を適用し，上記反応機構と吸着量（被覆率）を説明することができた。



さらに，溶出の遅れ電流（上図）をもとめるために次の計算を試みた。 レドックス系において，ステップ入力に対する検出電流は，このチャンネル・フロー・セルの伝達特性をあらわしているといえる。 そこで，入・出力電流をFFT（高速フーリエ変換）により周波数域にもどし，割り算すれば系の伝達関数Gがもとまる。 一方，Feのアノード溶解における検出電流をFFTにかけ，前にもとめたGで割れば，試料極で実際に溶出しているFe^{2+}の電流が周波数域でもとまるため，これを逆FFTにかければ時間域での溶出電流となる。 以上の操作により溶出電流をもとめ，流速の影響などを調べたが，流速依存性はみられなかった。

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

C 314

酸-塩基緩衝液の流れを用いる酸-塩基のフローインジェクション電位差分析

九大工　畦森　智恵、今任　稔彦、石橋　信彦
電気化学計器　江藤　幹俊、伊東　哲、浅野　泰一

1．目的：滴定分析の迅速化及び連続化を目的として、新しいフローインジェクション(FIA)滴定法を考案し、報告してきた。[1] 本研究はpH緩衝液をキャリヤー液とし、ガラス電極を用いるFIA酸-塩基滴定法及び本法をSörensen滴定法に適用したアミノ酸の定量法を検討した。

2．原理：緩衝液HA-A^-中のガラス電極の電位E_1は(1)式で表される。

$$E_1 = (E^\circ + 59 \log K_A) + 59 \log (C_{HA}^\circ / C_A^\circ) \quad [mV] \qquad (1)$$

ここで、K_Aは緩衝液中のHAの酸解離定数、C_{HA}°, C_A° はそれぞれHA, A^-の初濃度を表す。この緩衝液に試料として濃度xの強酸を加えると電位は(2)式の様に変化する。

$$E_2 = (E^\circ + 59 \log K_A) + 59 \log \{(C_{HA}^\circ + x)/(C_A^\circ - x)\} \quad [mV] \qquad (2)$$

この電位変化（ピーク高）により試料の酸の濃度が定量できる。弱酸を試料とする場合は、電位変化 $\Delta E = E_2 - E_1$ は緩衝液と試料の酸解離定数の比Kによっても定まり、図1の様になる。

3．実験：1つの流路に酢酸、アンモニア、リン酸などの緩衝液を他方の流路に水を流し、この流路に試料として種々の酸、塩基を注入した。緩衝液濃度と検出感度との関係について検討した。Sörensen滴定法はアミノ酸がホルムアルデヒドと反応して生成する酸を強塩基で滴定する方法で、これを本法に適用し、種々のアミノ酸の定量を行った。さらにHPLCによって分離された混合アミノ酸を本法を用いるポストカラム法で分離定量した。

4．結果：塩酸の検量線を図2に示す。共役な酸・塩基の濃度比が1:1の緩衝液組成のときに検量線は良好な直線性を示し、感度は理論式からの予測と一致して、緩衝液と試料の濃度及びそのpK_aで決まる。また図3にグリシンの検量線を示す。この場合、キャリヤー液としてホルマリンを添加したHPO_4^{2-} - PO_4^{3-}緩衝液を用いた。サンプリング速度は1時間当り40試料で、再現性も良好である。バリンやアラニンなどはグリシンと同じ感度で、グルタミン酸は約2倍の感度であった。図4にHPLCによるa)グリシン、b)L-バリン、c)L-ロイシンのクロマトグラムを示す。この様にHPLCによるアミノ酸の定量にも有用である。

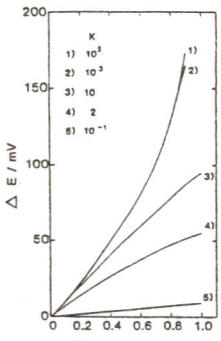


図1.

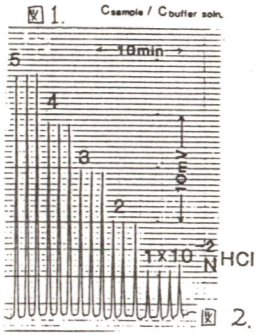


図2.

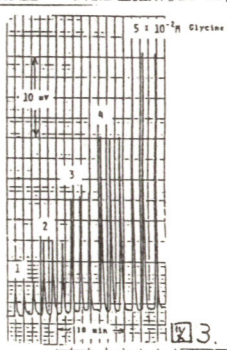


図3.

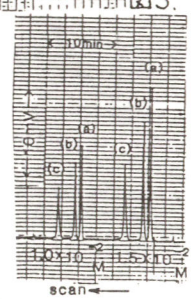


図4.

参考文献：1)石橋信彦、今任稔彦、稲見弘子/第43回分析化学討論会2D02

C.AZEMORI, T.IMATO, N.ISHIBASHI, M.ETO, S.ITO, Y.ASANO

C 315

円筒電極におけるサイクリック・ボルタンメトリー

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用いられており、円筒電極が注目されつつある。本研究では円筒電極を用いたサイクリックボルタンメトリーについて、その基礎的研究としてピーク電流とピーク電位の電極半径、拡散係数、電位走査速度、および復極剤濃度に対する依存性について検討した。

（方法）　静止円筒電極に関する拡散方程式を解くことにより、電流と表面濃度との関係を求め、それをネルンスト式に代入し、電位を時間に関して線形に掃引した場合の可逆電流電位曲線のための解析式を得た。その式は $p=nFa^2v/RTD$ をパラメータに持つ。ここで a は電極半径、v は電位走査速度、D は拡散係数である。それを数値計算した結果、図1のような理論ボルタモグラムを得た。波の特性値であるピーク電流密度 i_p の p に対する依存性を検討した結果、i_p は次のような近似式で表わされることがわかった。

$$i_p = 0.446nFC^*(nFDv/RT)^{1/2} + 0.335nFC^*D/a$$

ここで C^* はバルク濃度を表す。

上式の実験的検証として、白金線を用いた円筒電極を作用電極とし、フェロシアン化カリウム水溶液でサイクリックボルタンメトリーを行ない、得られた電流電位曲線からピーク電流密度に対する濃度、電位走査速度、電極半径、拡散係数等の依存性を調べた。

（結果）　図2は半径50μm、長さ0.87cmの白金円筒電極を用いた1M KClを含む0.5mM フェロシアン化カリウム水溶液で得られたサイクリックボルタモグラムである。平板電極の場合のそれに比べて、diffusion tailが穏やかであることがわかる。ピーク電流と電位走査速度との関係を示したのが図3である。近似式からもわかるように、i_p と $\sqrt{v}$ は線形の関係にあり、切片を持つ直線で表わされることがわかる。この直線の傾きと切片より拡散係数D を求めることができる。

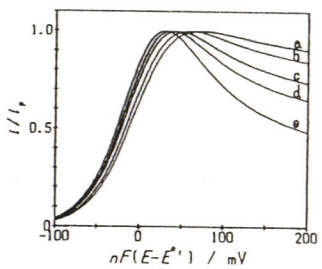


Fig.1. Theoretically calculated linear sweep voltammograms for nFa^2v/RTD = a) 0.01, b) 0.1, c) c) 1.0, d) 5.0 and e) 1000.

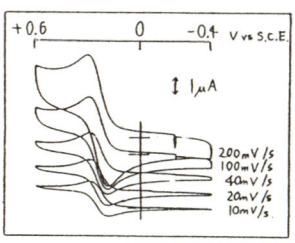


Fig.2. Cyclic voltammograms of 0.5 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ in 1.0 M KCl at the cylindrical electrode 50 μm in radius.

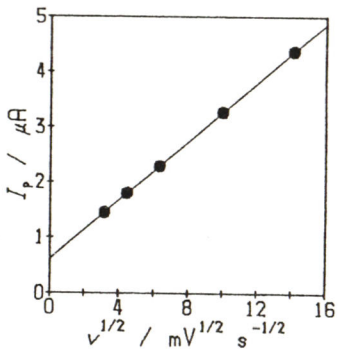


Fig.3. Variations of peak currents with square roots of potential sweep rates.

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

C 316

鉄中の水素透過の電気化学的測定法の検討

九州大学・工学部　林　安徳，岡田　道哉

目的：　電気化学的水素透過法は金属中の水素の拡散係数の測定によく利用されている。しかし透過法では表面反応が関与するため拡散係数の決定には表面効果を考慮する必要がある。特に活性な金属についての測定をしたり，測定温度範囲を拡げようとする時には十分な検討が必要である。内部の拡散過程と表面の反応を区別して議論するために，水素導入のカソード電流を交流で制御し，導入側と放出側の交流応答を解析する。

方法：　純鉄薄板を表面仕上げの後純水素気流中で焼鈍し，水素放出側にPdめっきをして試料とした。電解液には放出側に苛性カリ溶液，導入側に硫酸及びAs入り硫酸溶液を用いた。水素放出面での水素濃度をゼロとし，導入側ではカソード電流の変化に追随して導入面での水素濃度が変動する場合と水素流が変動する場合について拡散過程を解析した。透過がほぼ拡散支配である条件下で拡散過程を基盤にしてそれからのずれを表面効果として議論する。

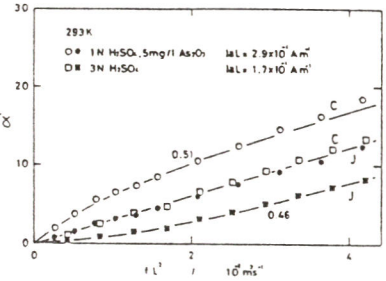


図1　水素導入側境界条件と透過の交流応答
○□；濃度追随，●■；流れ追随

結果：　水素透過の交流応答の拡散過程による位相差は導入面の濃度変動或は流れ変動に対して拡散方程式を解くことによって求まる。濃度に対しては

$$\Phi d = \tan^{-1}\frac{\tan\alpha - \tanh\alpha}{\tan\alpha + \tanh\alpha}, \quad \alpha = \sqrt{\pi f/D}\,L$$

となる。fは振動数，Lは板厚，Dは拡散係数。各振動数で測定される水素導入と放出の電流の位相差が拡散に依るものと仮定して上式からαを計算しα^2とfの関係を求める。拡散支配の場合はα^2とfは直線関係になる。図1に導入側の条件を濃度追随，流れ追随とした場合の応答特性を示した。Asを含まない場合は濃度，含む場合は流れが追随する境界条件に合う。図2には試料の板厚依存性を示したが，薄い試料で拡散支配からのずれが大きいことが分る。厚い試料の振動数依存性から拡散係数を決定して，拡散応答からのずれを表面効果とした。表面反応による位相差を図3に示す。図中実線は水素導入面での吸着・再結合・吸収・拡散の過程を取り込んだ計算により求めたものである。

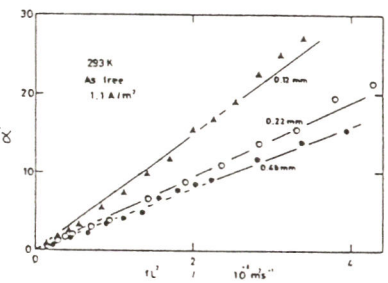


図2　透過の交流応答の板厚依存性

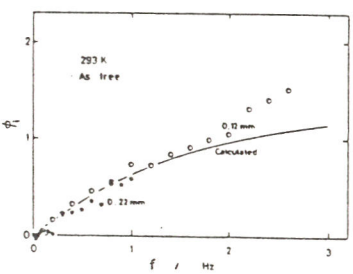


図3　表面反応による応答の位相差

Y. Hayashi,　M. Okada

C 317

水素含有量より見たＮｅｌｓｏｎ図の見直し

大阪府立大学工学部

椿野晴繁，安藤敦司，山川宏二

1．緒　言　石油精製プラント，アンモニアプラントなど装置材料が高温高圧の水素ガス雰囲気にさらされる化学装置が数多くある。水素ガスは解離し，装置材料として使われている炭素鋼や低合金鋼中へ侵入し，材料中のカーバイドあるいは炭素と反応してメタンガス泡を生成し，時には材料の破壊にいたる。この現象を水素侵食と呼んでいる。

水素侵食を避けるため，材料選定にあたっては Nelson 図を使用する。この図は水素侵食の発生を左右する２主因子，温度と水素分圧で整理されている。しかしながら，実プラントおよび実験室での経験のみに基づいて Nelson 図を作成しているため，ＡＰＩにおいて幾多の改訂を重ねているにもかかわらず，現在の０.５Ｍｏ鋼の議論のように確定的なものとはなっていない。

水素侵食の反応種は水素分子ではなく水素原子であることに注目して，Nelson 図を温度と水素含有量で整理し，その問題点を指摘する。

2．結　果　高温高圧水素ガス雰囲気中での炭素鋼および低合金鋼の水素含有量および拡散係数という基本的な物性値は，この方面の研究者が少ないためその報告も僅かである。ほぼ１５０℃以上の高温では，これらフェライト系鉄鋼材料への水素吸蔵は吸熱吸蔵であり，水素含有量は温度とともに増加する。炭素鋼については測定値は一致しており，次式で表わされる。

$$C_H\,(ppm) = 41.6\,P_{H_2}\,(kgf/cm^2)\,\exp(-6533/RT) \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

2.25Ｃｒ－1Ｍｏ鋼については測定者により異なる。酒井ら[1]によると，

$$C_H = 23.4\,P_{H_2}\exp(-6470/RT) \quad \cdots\cdots \quad (2)$$

Geller[2]，Armbruster[3]によると，

$$C_H = 45.2\,P_{H_2}\exp(-6580/RT) \quad \cdots\cdots \quad (3)$$

これらの関係式を用いて Nelson 図を温度と水素含有量の関係に書き直したのが Ｆｉｇ.１である。この図において，実線は水素侵食，点線は表面脱炭が生じる境界線である。これより，炭素鋼の水素侵食は２２５℃以上で生じ，その発生の限界水素含有量は０.７５ ppm となる。（１）式と（３）式の比較より分るように，ＣｒおよびＭｏが数%含有されても，水素含有量は変化しない。そこで，（２）式と（３）式を２Ｃｒ－０.５Ｍｏ鋼に対しても適用した。図より２Ｃｒ－０.５Ｍｏ鋼は奇妙な曲線となった。水素侵食が生じる限界温度は約４００℃であるが，さらに高温になると水素侵食は生じにくくなる。また，表面脱炭が水素含有量に依存するかとの興味ある課題が残されている。２.２５Ｃｒ－１Ｍｏ鋼になると全く理解できない曲線となり，Nelson 図の再考が必要であることは明らかである。

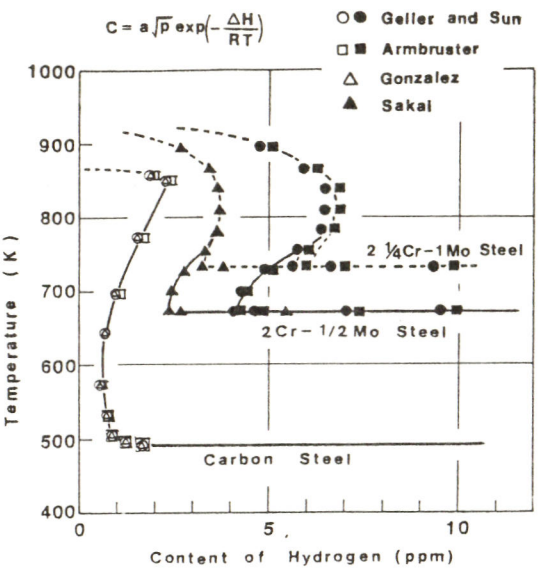


Fig.1　The dependence of hydrogen contents on temperature in carbon steel, 2%Cr-1/2%Mo steel and 2 1/4%Cr-1%Mo steel.
○,●：Geller and Sun,　□,■：Armbruster,
△：Gonzalez,　▲：Sakai et al

文　献　1) T.Sakai,K.Asami,M.Katsumata,H.Takada and O.Tanaka,118th Chem.Plant Welding Soc.(Aug.1981).　2) W.Geller and T-H.Sun,Arch.Eisenhüttenw.,21,423(1950).　3) M.H.Armbruster,J.Amer.Chem.Soc.,65,1043(1943).

C 318

電気化学測定法による高温型水素検出器の開発

大阪府立大学工学部

椿野晴繁，安藤敦司，山川宏二

1．目　的　高温高圧水素ガス雰囲気中で炭素鋼，低合金鋼に生じる水素侵食の危険性を予知することを目的として高温型水素検出器の開発をおこなう。これに先立って実験室での水素透過速度の測定をおこなった。

2．実　験　電解槽は試験片を境にして水素供給部と検出部から構成されており，それぞれ下記の通りである。

	電解浴	R．E．	C．E．
供給部	KCl－LiCl共晶塩浴に水蒸気の吹込み	Ag／AgCl（KCl－LiCl(50：50)）	Pt板
検出部	ナトリウム霧を分散させた溶融NaOH浴	Na//βアルミナ管	R．E．と併用

供試材は炭素鋼と2.25Cr－1Mo鋼を使用し，その形状は内径24mm，外径36mmの円筒状である。なお，内面（検出側）には塩化物浴より平均厚さ0.15μmの金メッキを施した。

検出部はアルゴンガスによる脱気をおこない，供給側には30℃または40℃の水浴を通した湿潤アルゴンガスを吹込んだ。また，供給側は定電流電源に接続し，電流値を瞬間的に1～5mA／cm²の範囲で変化させることにより供給側の水素含有量を変化させ，それに伴なう水素透過速度の経時変化を検出側で計測した。このため，検出側はポテンショスタットに接続し，その設定電位は0.9～1.2V vs Na／Na⁺の範囲で選んだ。

3．結　果　測定結果の1例を理論曲線とともにFig.1に示す。測定値は理論曲線と良く一致し，両者が合致した時の無次元化した時間，τ と実時間，t の組合せを読取ることにより拡散係数，D（＝τl²／t）がもとまる。また，定常透過速度，（＝J∞l／FD）がもとまる。なお，上記の試験片形状では linear diffusion として取扱っても良いことは確認してある。

以上のようにして繰返し測定をおこない，拡散係数を測定した。炭素鋼についてのまとめを他の研究者による報告とともにFig.2にまとめた。すでに報告されている値（実線と点線）は研究者により大きくバラついているが，本研究による値（⊢⊣）は割合良く一致している。なお，発表においては2.25Cr－1Mo鋼の拡散係数および水素含有量についても報告する。

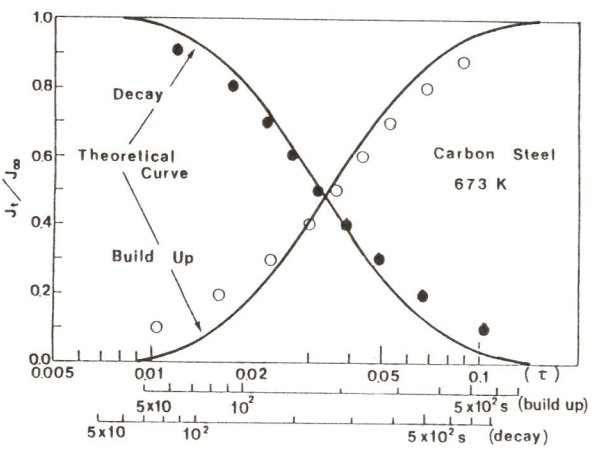


Fig.1 Typical example of measured transient of hydrogen permeation.

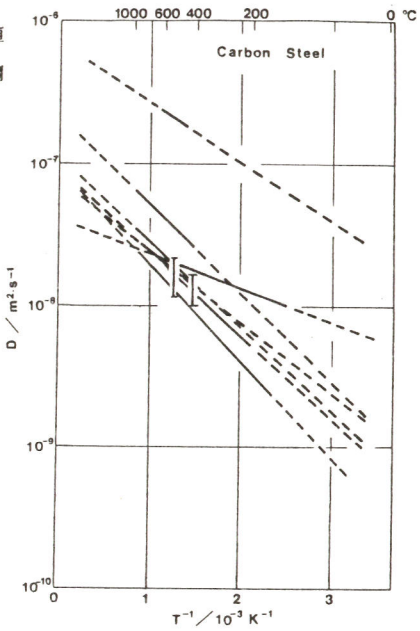


Fig.2 Diffusion coefficient of hydrogen measured in carbon steel.

C 319

ジルコニウムの水素吸収速度

京都大学 原子エネルギー研究所
内藤 静雄，端野朝康

1. 目的

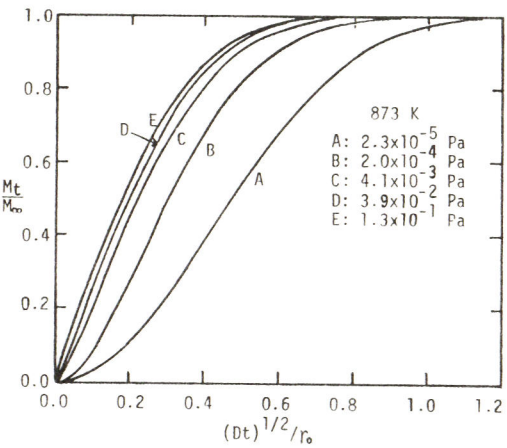
α-ジルコニウムの，ガス状水素の吸収速度を支配する因子を明らかにすることを目的とする。ジルコニウム中の水素拡散が律速となるような場合については多くの研究が行われてきたが，ジルコニウム表面と水素ガスの反応速度も吸収速度に影響を与えるような場合についてはあまり調べられていない。本報告では，ジルコニウム表面への水素分子の解離吸着，吸着した水素原子同志の相互作用，ジルコニウム中の水素拡散の水素吸収速度への影響を調べる。

2. 方法

加熱したジルコニウム球に，水素をある圧力から別の圧力に急激に変化させた後一定に保ちながら吸収させ，吸収量の時間変化を調べた。吸収量は，わかっている体積の容器から水素を供給し，その圧力変化から求めた。試料表面の汚染を防ぐため，装置は排気系を切り離し試料を加熱した状態で10^{-7} Pa程度の圧力に長時間保持できるものを用い，また水素はパラジウム膜を透過させたものを使った。

3. 結果

実験より求まった吸収量の時間変化（例を図に示す。たて軸は規格化された吸収量，Dはジルコニウム中の水素拡散係数，r_0は試料の半径）を水素吸収のモデルから導かれた速度式と比較した。吸収モデルは，水素分子のジルコニウム表面への解離吸着，吸着状態からジルコニウム中での状態への水素原子のジャンプ，ジルコニウム中の水素拡散の各段階からなるものとし，吸着した水素原子同志の相互作用には分子場近似を用いた。各段階に対応する速度式中のパラメータを決定し，それらの値について検討した。このようにして決められた速度式によれば，ジルコニウムの水素吸収速度は水素圧が高く（$>10^{-1}$ Pa）高温（>873 K）ではジルコニウム中の水素拡散速度によって決まり，それ以外では水素分子の解離吸着速度の影響が著しくなり，特に低温（<773 K）では吸着水素原子同志の相互作用が吸着速度を小さくすることがわかった。



S. Naito, T. Hashino

C 320

水素ーハフニウム系状態曲線

京都大学原子エネルギー研究所　由良慶太　馬淵眞人
内藤静雄　端野朝康

目的　水素ーハフニウム系等温曲線は二相共存領域において特徴あるプラトーを示す。我々は、Wagner 理論を基礎にして、相転移に伴う母格子変化の影響を考慮した新しいモデルを作り、理論等温曲線を導いた。これについては　前回1983年合同秋季大会で報告した。しかし、そのモデルでは金属中の水素原子の自由エネルギーを現象論で取り扱うものであったため、理論式中の各種パラメータに物理的な意味を見出すことができなかった。

今回は、現象論を用いずに、水素ーハフニウム系等温曲線を再現するモデルを作り、検討を行った。

方法　10^{-9} Torr 保持可能な超高真空装置を用いて実験を行った。一定温度に保ったハフニウム試料に、水素を吸収させ、水素濃度と平衡圧を測定した。750℃～1000℃ についての等温曲線を得た。

結果　等温曲線は、二相共存領域において勾配のあるプラトーを示した。（図1）しかも、高温ほど勾配が大きくなる傾向が認められた。

水平プラトーをもつ水素ー遷移金属系等温曲線は、Lacher モデルを適用することによって再現されうる。Lacher モデルでの金属中の水素間相互作用は、最近接サイトに入った水素原子対に限られている。しかし、金属中の水素間相互作用は、二原子間の距離に依存し、長距離に及ぶことが確かめられている。その関数形は次式で近似できる。

$$W(R) = \frac{V_0 \cos(2K_F R)}{R^3} \qquad K_F : \text{Fermi momentum}$$

我々は、この形の関数に従う長距離相互作用を考慮し、一組の水素原子対に対するハミルトニアンを次のように与えた。

$$H = 2W(R) S_1 S_2 + U(S_1 + S_2)$$

$S_1, S_2 = 0$ or 1　　U：ポテンシャル

これより、理論等温曲線を導いた。実測値とのフィッティングにより、パラメータを決定し、検討を行った。

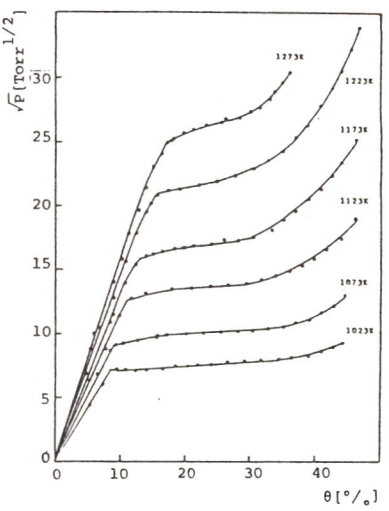


図1　等温曲線（実測）

K. Yura　M. Mabuchi　S. Naito　T. Hashino

C 321

フッ化物を用いたCVD法による炭化タングステンの生成
—— 添加ハイドロカーボンの影響 ——

京都大学工学部　渡辺信淳，○寺田 剛，鄭容宝，中島 剛

1．目的　我々は、今までに六フッ化タングステンを水素還元することにより、比較的低温において緻密で、耐食性に富むタングステン被膜を得たが[1]，硬度においては満足できない。そこで六フッ化タングステンの水素還元反応中に、カーボン源として数種の炭化水素を添加することにより、超硬材料物質の一つであるタングステンカーバイドの生成を試みた。本研究は、タングステンカーバイド生成に及ぼす添加水素の影響について、ベンゼン、シクロヘキサンおよび、1,3－ブタジエン，n－ブタンについて比較検討した。

2，実験　六フッ化タングステン，水素はそれぞれ超高純度のものを用い、直接CVD反応帯に導入した。添加炭化水素として、ベンゼン，シクロヘキサンおよび，1,3－ブタジエン，n－ブタンを用い，前者は、アルゴンをキャリアガスとして，後者は、直接ボンベより反応帯に導入した。基板は、等方性黒鉛を用い、研摩脱脂後使用した。得られた被膜の厚さは、マイクロメーターで、硬度は微小硬度計を用い、結晶構造および、表面形態は、X線回折、走査電子顕微鏡、金属顕微鏡を用いて分析した。

3，結果，考察　各反応条件下におけるタングステンカーバイドのX線回折による定性分析の結果を表に示す。まず、ベンゼンとシクロヘキサンと比較すると、ベンゼンでは、約450℃でW_2Cのみが生成している。しかし、シクロヘキサンではそれより約100℃高い550℃でW_2Cのみを生成する。このことは、反応機構の相違によるものと考えられる。ベンゼンの場合まず、ベンゼン，WF_6のπ-complexが生成され、ベンゼンのπ電子がWF_6の方へ引き寄せられ、ベンゼンの結合が弱められ、より低温で熱分解するためである。シクロヘキサンの場合、そのような影響は認められず、通常の熱分解温度まで炭化物は生成されず、より高温において生成するものと思われる。一方、1,3－ブタジエン，n－ブタンの場合も同様に考えられ、1,3－ブタジエンの方がより低温でカーバイドを生成していることが表より理解される。またこの場合、時徴的なことはWCを生成しやすいということがわかった。以上より、より低温でカーバイドを生成させるには、カーボン源として共役系炭化水素が適していると思われる。

Table　Qualitative analysis by X-ray diffraction patterns of the product at the various reaction condition

Sample	Carbon source	Temperature /°C	W	W_3C	W_2C	WC
A	Benzene	350	○	△		
B	"	450			◎	
C	"	600	⊙		△	
D	"	700		△	○	△
A	Cyclohexane	350	△	○		
B	"	450	○	○	△	
C	"	550			◎	
D	"	700		△	△	△
A	1,3-Butadiene	350		○		
B	"	450		◎		
C	"	550		△	○	
D	"	700	△		◎	
A	n-Butane	350	◎	△	△	
B	"	450	◎	△		
C	"	550	△	○	△	
D	"	600	○		◎	

◎ much　○ moderate　△ a little

1) 渡辺信淳，鄭容宝，電気化学　51，767 (1983)

N.WATANABE　T.TERADA　Y.CHONG　T.NAKAJIMA

C 322

タンタル酸塩単結晶の合成とその性質

山梨大学工学部　○児島 弘直
田中 功

1．目的　タンタル酸塩 $FeTa_2O_6$ は、タピオライトと呼ばれ、Feと Taが秩序的に配列した正方晶トリルチル構造である。この結晶では、鉄は2価の状態で存在しているため、単結晶を育成する際には酸素分圧の制御が必要であり、現在までに $FeTa_2O_6$ 単結晶の育成は報告されていない。本研究では、育成雰囲気制御の容易な集光FZ法により、$CO-CO_2$ ガスを用いて酸素分圧を制御して $FeTa_2O_6$ 単結晶を育成した。さらに、$FeTa_2O_6$ 育成結晶の誘電特性について検討した。

2．実験方法　出発原料として $Fe(COO)_2\cdot 2H_2O$ と Ta_2O_5 (99.9%) を用いて $FeTa_2O_6$ 組成比に秤量，エタノール混合し，1000℃，2hr 焼成した後、ラバープレス法により径5mm，長さ60mm程度の丸棒状に成形し、Ar雰囲気中で1400℃，2hr 焼結させたものを原料棒に用いた。結晶育成には、ハロゲンランプ式単楕円型赤外線集中加熱炉を使用し、育成速度 0.8～2.0 mm/hr，育成雰囲気には、$CO-CO_2$ 混合ガスを用いて CO_2/CO 流量比を 0.16，1.56，15.67，249 で行なった。又、誘電率の測定には、変成器ブリッジ（安藤電気製 TR-10C）を用いた。

3．結果および考察

CO_2/CO 比 1.56，0.16 の低い酸素分圧条件下では、多数のクラックがはいった包晶であった。CO_2/CO 比 15.67，249 のとき、クラックのない金属光沢をもった黒色の単結晶が育成できた。又、[001] 方向に育成させると，(110)，$(1\bar{1}0)$，$(\bar{1}10)$，$(\bar{1}\bar{1}0)$ の4つの強いファセットが観察された（図1）。



図1．$FeTa_2O_6$ 育成結晶

図2には、$FeTa_2O_6$ 育成結晶 [001] 方向の $(\varepsilon'-\varepsilon'_\infty)$ および ε'' の周波数依存性を示す。$\log(\varepsilon'-\varepsilon'_\infty)$ と $\log f$，$\log\varepsilon''$ と $\log f$ は、いずれも直線関係にあり、グラフの傾きから

$$\varepsilon'-\varepsilon'_\infty \propto \omega^{-1.17}$$
$$\varepsilon'' \propto \omega^{-0.87} \quad (\omega = 2\pi f)$$

の関係にあることが認められた。

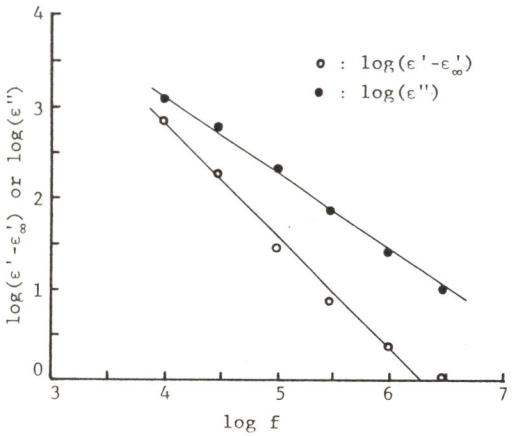


図2．$(\varepsilon'-\varepsilon'_\infty)$ および ε'' の周波数依存性

H. Kojima, I. Tanaka

C 323

イオン注入法による鉄表面の着色(I)

埼玉工業大学*・理化学研究所　岡部芳雄*・高橋勝緒・岩木正哉

はじめに　金属イオンと酸素イオンとの二重イオン注入を用い，注入した金属イオンの酸化状態に及ぼす影響を調べている。本報告では，酸化物無機顔料に用いられるTi酸化物の形成を鉄基板中で，Ti^+-O^+二重イオン注入により行い，鉄表面の着色を試みた。

実験　純度99.9%の純鉄にTi^+を1×10^{17} Ti^+/cm^2，150 keVで注入した後，Oを$1\sim2\times10^{17}$ O^+/cm^2，35又は50 keVで注入し，試料を作成した。各試料を0.5M酢酸緩衝溶液中でのサイクリックボルタムメトリ(CVM)や-0.25Vでの定電位電解(PS)により，電気化学的に処理した。CVMにおいて，電位掃引範囲および掃引速度はそれぞれ，-0.7～+1.0 Vおよび50 mV/sであった。注入したTiやOの結合状態や濃度はX線光電子分光法(XPS)により測定した。

結果　Ti^+-O^+二重イオン注入試料において，XPS測定から，最初に鉄中へ注入したTiはO^+注入により酸化されていることが認められた。しかし，注入直後の試料表面では発色は認められず，電気化学的処理により着色した。イオン注入および電気化学的処理条件と着色結果を表1に示す。発色はCVMやPSの両処理法で観測でき，色は酸素の注入量に強く依存することが分った。図1にXPS測定から得られた，電気化学的処理前後のTiの深さ方向濃度分布を示す。図から，着色表面のTi濃度は，電気化学的処理前と比較して著しく高いことが分る。これは電気化学的処理に伴い，鉄の選択的溶解を生じ，そのため，試料表面におけるTiの濃化を進行させていると思われる。

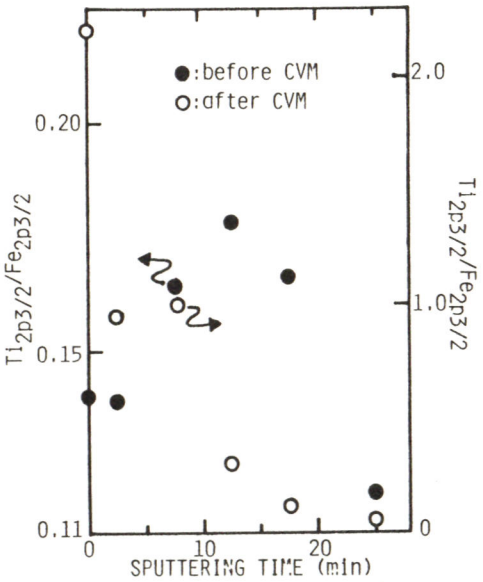


Fig. 1. Ti concentration profiles before and after electrochemical treatment for #2.

Table 1. Conditions of ion implantation and electrolysis for coloring.

specimens	dose of 2nd implant	energy (keV)	electrochemical treatment	sweep cycles	charge (mC/cm^2)	color
#1			CVM	20	91	colorless
#2	$2\times10^{17}O^+/cm^2$	50	CVM	25	296	dark blue
#3	$1\times10^{17}O^+/cm^2$	50	CVM	25	309	brown
#4	$2\times10^{17}O^+/cm^2$	35	CVM	21	79	purple
#5	$1\times10^{17}O^+/cm^2$	35	CVM	21	139	light yellow
#6	$1\times10^{17}O^+/cm^2$	35	CVM	51	181	gold
#7	$2\times10^{17}O^+/cm^2$	35	PS		4	light yellow
#8	$2\times10^{17}O^+/cm^2$	35	PS		45	purple
#9	$2\times10^{17}O^+/cm^2$	35	PS		71	marine blue

Y. Okabe, K. Takahashi, M. Iwaki

C 324

イオン注入したグラシーカーボンの表層組成と電気化学的性質

(理化学研究所*, 東レ開発研究所**) 高橋勝緒* 吉田和夫** 岩木正哉*

はじめに　グラシーカーボン(GC)基板表層へ，種々の元素をイオン注入することにより，作用電極としての性質が変化することについては，既に'83秋季大会で発表した。これらの変化は主に次のような注入効果，(1) 異種元素の注入による組成変化，(2) イオン照射に伴う損傷またはアモルファス化，によるものと考えられた。これに加え，本研究では，注入したTiやZnがGC中では酸化物として存在することが，X線光電子分光(XPS)の結果から判明し，また，イオン注入中の真空系からの微量不純物の吸着やGC基板中に存在する微小孔の影響も現れることが認められた。

実験　東海カーボン社製GC 20 グラシーカーボンを鏡面に研摩した後，Ar^+, Zn^+, Cd^+, および Ti^+ 注入を行った。注入エネルギー 150 keV, 注入量 $(1\sim10)\times10^{16}$ ions cm^{-2} とした。表層組成は，2次イオン質量分析法(SIMS)により注入元素の濃度－深さ分布を，また，TiおよびZnの酸化状態をXPSで測定した。電極としての特性評価は，$HClO_4$, $NaClO_4$, NaOH 水溶液中でノルマルパルスポーラログラフィー(NPP)により，水素および酸素発生反応について調べ，残余電流および鉄シアノ錯体の酸化還元反応についてはサイクリックボルタムメトリー(CVM)により行った。

結果　図1に Zn^+ 注入したGC電極の水素発生反応についてのNPPの測定結果を示す。注入量および注入後の表面処理により，還元電流の立上り電位が約1Vも変化することを示している。曲線名の数字は 10^{16} ions/cm^2 の注入量を示し，a,s,mは，それぞれ，注入したまま，表面をわずかにスパッタしたもの，および，注入最大濃度面までのスパッタを行ったことを示す。注入量については，5×10^{16} ions/cm^2 において水素過電圧が増大することが見られる一方，表面処理の影響も著しいことがわかる。

図2は，5a, 5s, 5mについての鉄シアノ錯体の酸化還元挙動を示すCVMの結果である。水素過電圧の大きい5aがredox反応では反応性が高く，Zn表面濃度の高い5mではその逆の傾向が見られる。これらの電極特性への複雑な影響は，表層構造や，注入層中での金属の酸化状態などによるものと考えられた。

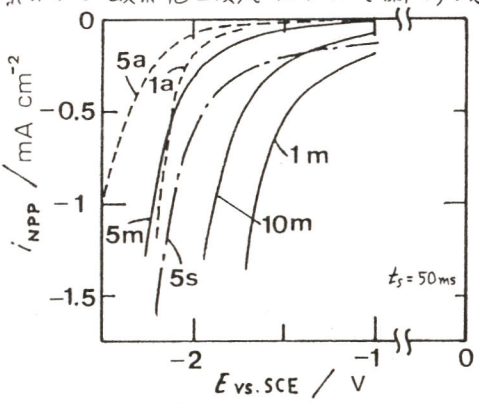


図1. Zn注入GC電極/1M $NaClO_4$ 系の NPP

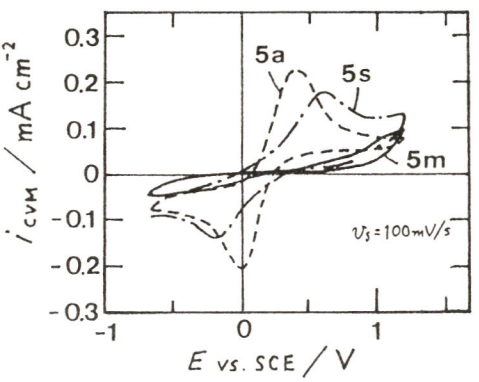


図2. $K_4Fe(CN)_6$ 2mM · $NaClO_4$ 1M 系の CVM

K. Takahashi, K. Yoshida, and M. Iwaki

C 325

酸素発生反応としての硫酸塩の熱分解

横浜国立大学環境科学研究センター

○田川博章，川辺勝也

［目的］水の多段熱化学分解による水素製造法において，循環物質に硫黄を用いるときは酸素発生反応として硫酸または金属硫酸塩の熱分解が使われる。特に硫酸塩の熱分解は生成する酸化物に自触媒作用が期待できるので，酸素発生に有利である。かような立場から若干の金属硫酸塩の熱分解速度を測定し，電化協才50回大会（A107, 1983）において報告したが，さらにマグネシウム，カドミウム，ランタン，ジルコニウムの硫酸塩について測定したので報告する。

［方法］試料としては $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CdSO_4 \cdot 3H_2O$, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ を用い，熱重量測定（TG）は乳鉢で粉砕したものを，また分解速度の測定では300°C付近で加熱脱水した無水塩を円筒型ペレット（直径7mm，高さ約2mm）に加圧成型して用いた。熱分解による重量変化はCahn社の電気微量天秤を熱天秤として組込んだ装置を用いて測定した。反応は高純度窒素気流中（流量200 $cm^3\ min^{-1}$）にて行った。

［結果］マグネシウム，カドミウム，ランタン，ジルコニウムの硫酸塩のTGによる熱分解開始温度は，昇温速度2°C min^{-1} の場合にそれぞれ800, 759, 772, 397°Cであった。分解生成物はランタンの場合を除き（1200°C以下では $La_2O_3 \cdot SO_3$）いずれも酸化物であるが，硫酸カドミウムの場合は840°Cを越えると生成物が昇華するのが見られた。遷移金属硫酸塩の熱分解に比べると，ここで用いた硫酸塩では熱分解開始温度と重量変化が激しく起る温度との間隔が大きいことが特徴である。

硫酸塩の熱分解は生成酸化物が硫酸塩の外周に層を作り，その界面が試料表面から内部に向ってほぼ等方的に進行する。生成層の深さ x と分解率 α との関係は，ペレットの直径を $2R$，厚さを $2H$ とすると $1-\alpha = (R-x)^2(H-x)/R^2H$ で与えられる。この式から α に対応する x を求め，分解時間 t との関係を調べることによって分解機構を検討することができる。すなわち ① 界面反応律速では $x = k_c t$，② 拡散律速では $x^2 = k_D t$，③ 両者の組合せでは $t = x/k_c + x^2/k_D$ になる。硫酸マグネシウムの熱分解の場合の生成層の厚さと時間の関係を図1に示すが，これは ③ に適合する。またカドミウム，ランタン，ジルコニウムの硫酸塩も ③ の場合になる。$t/x = 1/k_c + x/k_D$ から求めた k_c, k_D はそれぞれ Zr > La ≒ Cd > Mg, Zr > La > Cd > Mg の順になり，活性化エネルギーは k_c については Mg 359, Cd 179, La 228, Zr 297 kJ mol^{-1}, k_D については Mg 208, Cd 462, La 362, Zr 202 kJ mol^{-1} であった。分解開始温度が高くなる順序は k_c, k_D の順序とほぼ一致し，また分解開始温度は金属の酸化状態が高くなると下る傾向にある。

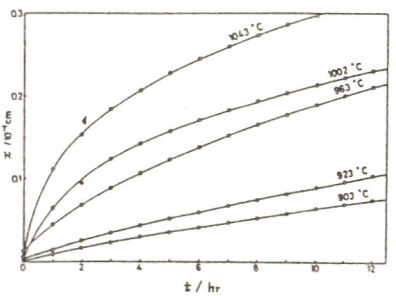


図1 $MgSO_4$ の分解層の厚さ x と時間 t の関係

H. Tagawa, K. Kawabe

C 326

SiO_2-ZrO_2系非晶体の低温合成

(関西大学工学部)○門側幸宏，山手有

1．金属アルコレートを原料とするSiO_2-ZrO_2系非晶体の製造については、二、三の報告が見られる。それらの結果によると、ゲル化にかなり長期間を要しており、実用的な観点からすれば、ゲル化の期間を短縮する必要があるように思われる。そこで、本研究では、このような点を考慮して、珪酸エチルとオキシ塩化ジルコニウム水溶液とからゾルーゲル法によってSiO_2-ZrO_2系非晶体を低温で合成したので、その結果について報告する。

2．溶液の組成は、表1のとおりである。ゲルの調製は、200ml三角フラスコに所定量の珪酸エチル，水およびオキシ塩化ジルコニウム水溶液を入れ、これに解膠として塩酸を加えて、室温で4～120分間撹拌混合して均一な透明溶液を得た。溶液はシャーレに移して室温に0～76時間放置してゲル化させ、自然乾燥した。ゲルを200°～1200°Cで30分間加熱処理した生成物についてX線回折を行ない、非晶体の生成を確認した。

3．溶液1～14から作成したゲルを1000°Cで30分間加熱処理した場合の生成物のX線回折の結果を図1に示した。これより、No.6の場合、2θ=22°付近のブロードな回折ピークのほかには、明確な回折ピークは見られない。これに対して、No.1～3およびNo.9～14の場合には、22°付近のブロードな回折ピークのほかに、30.4°, 35.1°, 50.5°および60.1°付近に回折ピーク(No.1)が見られる。後者の4つの回折ピークは、ZrO_2結晶の析出によるものと考えられる。また、No.4, 5, 7および8の場合にも、22°付近のブロードな回折ピークのほかに、正方晶ZrO_2の析出による30.0°の回折ピーク(No.4)が見られる。つぎに、溶液4に塩化マンガン($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)を約0.0036モル加えた溶液から作成したゲルを1200°Cで30分間加熱して得た生成物(No.15)のX線回折の結果を、市販(和光純薬)のZrO_2および$ZrSiO_4$のX線回折の結果と共に図2(a)～(c)に示した。これより、No.15の場合、主に、21.1°と26.7°(△印)，21.9°と26.2°(●)，30.5°, 50.2°と60.0°(×)および20.1°, 27.1°, 35.8°, 43.9°と53.6°(○)に回折ピークが見られる。21.1°と26.7°はα-石英，21.9°と36.2°はα-クリストバライト，30.5°, 50.2°と60.2°はZrO_2結晶，20.1°, 27.1°, 35.8°, 43.9°と53.6°はジルコン($ZrSiO_4$)の回折ピークである。以上のことより、ゲルを加熱していくと、まず非晶体ができ、ついでZrO_2結晶が析出してきて、その一部がジルコンに変化するものと考えられる。

表1．溶液組成

溶液番号	組成（モル比）		
	$Si(OC_2H_5)_4$	H_2O	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
1	0.0539	1	0.0155
2	0.0539	1	0.0103
3	0.0809	1	0.0103
4	0.1078	1	0.0103
5	0.1348	1	0.0103
6	0.1618	1	0.0103
7	0.1887	1	0.0103
8	0.2156	1	0.0103
9	0.0944	1	0.0182
10	0.1078	1	0.0182
11	0.0539	1	0.0091
12	0.1348	1	0.0182
13	0.1618	1	0.0182
14	0.1887	1	0.0182

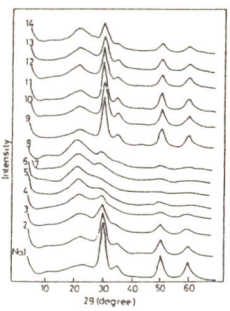


図1．溶液1～14から作成したゲルを1000°Cで30分間加熱して得た生成物のX線回折

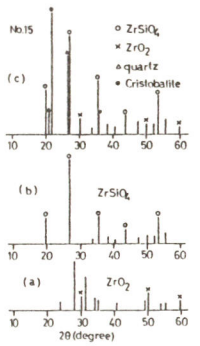
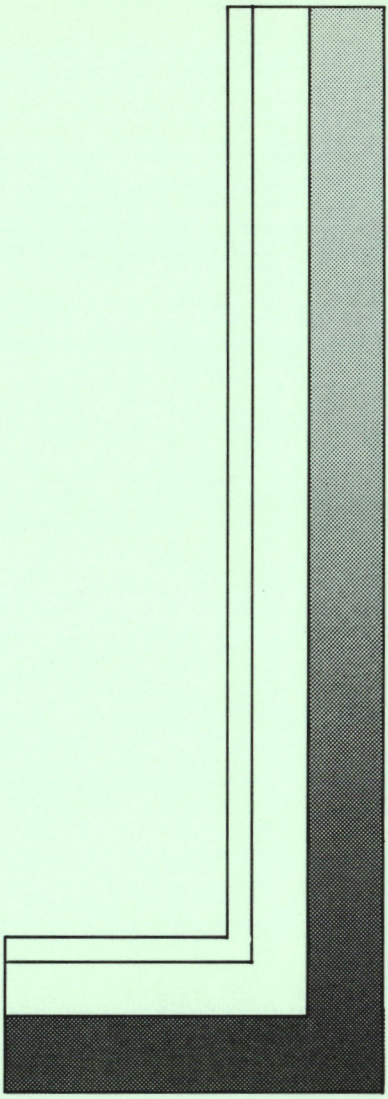


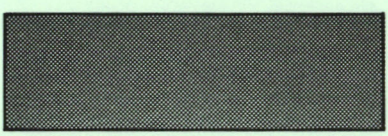
図2(a)～(c)．ZrO_2, $ZrSiO_4$および溶液15から作成したゲルを1200°Cで30分間加熱して得た生成物のX線回折

Y. Kadogawa, T. Yamate



第１日　S2-1～S2-4
　　D101～D121
第２日　D201～D215
第３日　D301～D325

D　会　場



D101

多孔質炭素正極集電子を用いるNa/X型溶融塩電池の挙動

九州工業大学　°松永守央　北川幸平　衛藤伸生　細川邦典

1．目的　$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるNa/S(IV)電池やNa/Se(IV)電池は、4V以上の高起電力を有する作動特性に優れた電池である。これまでの研究から、この型式のエネルギー密度をさらに改良するためには、NaClが飽和した組成域の溶融塩をも利用することが必要であり、その結果、正極集電子の改良が不可欠であることが明らかとなった。そこで、本研究では、正極集電子に炭素系の多孔質材料を用いる電池の挙動について検討した。

2．実験　実験に使用した$AlCl_3$, NaClは所定の方法で充分に精製し、硫黄、セレンは市販品(6N)を未処理のまま使用した。電池セルはパイレックスガラスで作製し、β"-アルミナ(日本特殊陶業社製、Li_2O doped)は使用前に450℃で真空乾燥した。

3．結果　従来型の電池では、放電時に溶融塩組成が塩基性に近づくとタングステンスパイラル正極集電子上に、NaClと考えられる透明な固相が析出して、この固相が通電を妨害し急激な電位の低下が見られた。そこで、Fig.1(a)に示すようなβ"-アルミナ管にカーボンフェルトを巻き、タングステン線で固定して電極表面積を増大させたNa/S(IV)電池を試作した。このセルで得られた典型的な充放電曲線をFig.2に示す。この結果より、放電末期の挙動が従来のNa/S(IV)電池で観察された急激な電位低下とは異なり、スムーズな電位変化を示すとともにNaClが飽和した組成域での放電が可能であることが判明した。しかし、充放電時の分極は、タングステン線集電子を用いた従来の電池に比べて大きく、この原因としてカーボンフェルトとタングステン集電子の接触抵抗が考えられ、また集電子の種類にも問題があると考えられる。そこで、次にモリブデン板を用いてカーボンフェルトとの接触面積を大きくしたセル Fig.1(b)を試作した。このセルを用いたNa/Se(IV)電池で得られた充放電曲線をFig.3に示す。この実験セルにおいても、塩基性の$AlCl_3$-NaCl溶融塩を利用できることが確認された。しかし、分極特性は著しく悪く、現在グラファイトフェルトを用いて正極集電子構造を変えたセルについて検討しており、その結果も併せて報告する予定である。

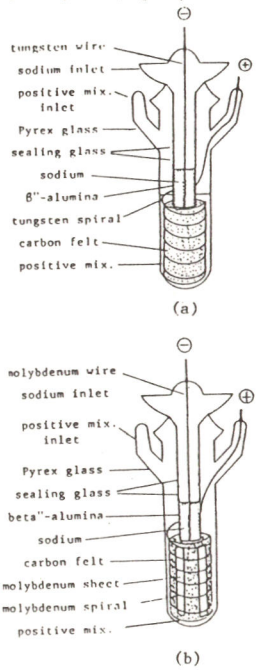


Fig.1 Experimental cells

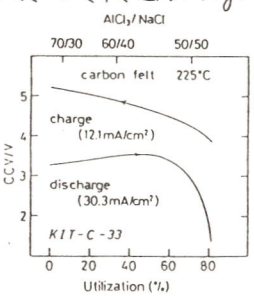


Fig.2 C-D curves of a Na/S(IV) cell

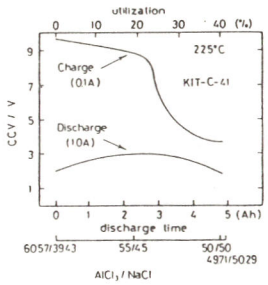


Fig.3 C-D curves of a Na/Se(IV) cell

M. Matsunaga, K. Kitagawa, N. Eto, K. Hosokawa

D102

四塩化テルルを用いるNa/X型溶融塩電池の挙動

九州工業大学　○松永守央　津田一博　北川幸平　細川邦典

1．目的　$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるNa/S(IV)、Na/Se(IV)電池の研究から、高エネルギー密度、低分極特性を有するNa/X型電池を開発するには、塩基性組成の溶融塩を用いる必要があることが明らかとなった。そこで、本研究では、塩基性浴中で安定であり、$SeCl_4$より強い酸である$TeCl_4$を活物質に用いる電池について検討した。

2．実験　$AlCl_3$、NaCl、Naは所定の方法で充分に精製し、テルルは市販品(純度6N)をそのまま使用した。電池セルは、Pyrexガラスで作製し、Li_2Oをドープしたβ"-アルミナは使用前に450℃で2週間真空乾燥した。両極の集電子にはタングステン線入パイラルを用いた。セルはすべて放電状態で準備し、Table 1に示した3種類の電池について検討した。

3．結果　本研究で得られた代表的なNa/Te(IV)電池の充放電曲線をFig. 1に示す。$AlCl_3$/NaClのモル比が50/50以上の酸性浴におけるNa/Te(IV)電池の起電力は、200℃で約3.7Vであり、この電池もまたNa/X型電池の特徴である高起電力を示すことが判明した。Fig. 1から明らかなように、主として酸性浴組成で充放電を行うセル(T-32)では、充電時に特に大きな分極が観察された。一方、塩基性の浴組成域で作動する電池(T-41)では、分極が小さく、Na/X型電池の分極には正極溶融塩の組成(pCl)が著しく影響することが明らかとなった。特に、Na/Te(IV)電池では、Na/S(IV)、Na/Se(IV)電池では放電が困難であった$AlCl_3$/NaCl比が50/50以下の組成でも安定な充放電が可能であることが判明した。この原因は、$TeCl_4$の存在により50/50以下の組成域でもNaClが正極集電子上に析出しないためであると考えられる。また、Fig. 2にセルT-41で得られたエネルギー効率、エネルギー密度、正極活物質の利用率の電流密度依存性を示した。Na/S(IV)電池の作動特性に比べていずれも低い値しか得られていないが今後、セル構造、溶融塩組成の最適化を図ることより、さらに高性能特性を有する電池が得られるものと考えられる。

Table 1

cell No.	$AlCl_3$/NaCl fully charged	fully discharged	theoretical capacity
T-31	64.0/36.0	49.2/50.8	1.74 Ah
T-32	65.0/35.0	45.2/54.8	2.50 Ah
T-41	54.4/45.6	42.3/57.7	1.51 Ah

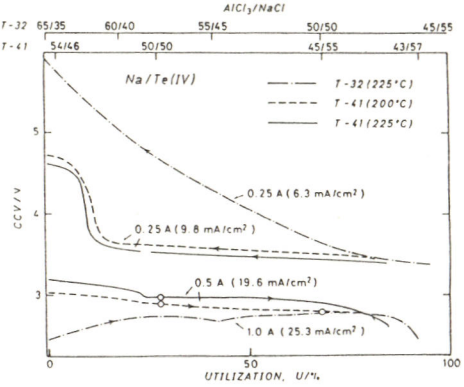


Fig. 1 Charge-discharge curves of Na/Te(IV) cells

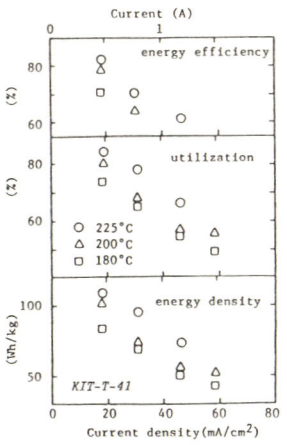


Fig. 2 Performance of a Na/Te(IV) cell (No. T-41)

M. Matsunaga, K. Tsuda, K. Kitagawa, K. Hosokawa

D103

NASICONを用いるNa/X型電池の研究

九州工業大学　°合田　卓，松永守央，細川邦典

1．目的　$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるNa/X型電池の充放電作動特性は，隔膜に用いるβ"-アルミナに含まれる水分に著しく影響されるため，電池の製造過程では慎重かつ複雑な取り扱いが必要である。そこで本研究では，製造がβ"-アルミナに比べて容易であり，また空気中で取り扱うことが可能なNASICONを試作し，Na/S(IV)やNa/Se(IV)電池への適用の可能性について検討した。

2．実験　$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$および$Na_{3.09}Zr_{1.96}Mg_{0.04}Si_2PO_{12}$の組成のNASICONを以下の方法により製造した。まず，所定比のNa_2CO_3，ZrO_2，SiO_2，$NH_4H_2PO_4$，MgOをエタノールを加えて粉砕し，乾燥後直径13mm，厚さ約1mmのディスクに成形した。このディスクをO_2雰囲気中で190°Cで16時間さらに900°Cで4時間仮焼成した。さらに，再粉砕後，ディスクに成形しO_2雰囲気中で1150°Cで10時間焼成した。なお，得られた試料はX線回折によりNASICONであることを確認した。このようにして試作した二種類のNASICONをナトリウムおよび正極溶融塩に浸漬し，その表面形態の変化を検した。さらに，NASICONを用いた小型のNa/S(IV)電池を試作し，その挙動について検討した。

3．結果　NASICON（$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$）を使用したNa/S(IV)電池で得られた150°Cでの充電時の分極曲線をFig.1に示す。このセルで得られたNASICON単位断面積当りの比抵抗は7.4Ω/cm²程度であった。この値は，β"-アルミナを用いる電池で得られた150°Cにおける値よりも著しく小さく，NASICONを使用することにより低温度で作動する低分極特性のNa/X型電池が期待できることが判明した。しかし，充電を続けるとNASICONの表面が正負両極とも変化してゆくことが観察され，安定な充放電を続けることが困難であった。そこで，モル比が63/37の$AlCl_3$-NaCl溶融塩中に200°Cで10日間試料を浸漬し，その表面形態の変化を調べた。その結果，通常のNASICONは表面が著しく脱落しており，またSEM写真から結晶粒が溶解していることが判明した。さらに，X線回折でもNASICONでは観察されなかったパターンが存在し，現在この反応生成物についてその同定を進めている。一方，MgOを添加したNASICONは，肉眼観察では無添加の試料に比べて表面形態の変化は少なく，X線回折でもほとんど変化が見られなかった。しかし，SEM写真では表面の一部が溶解していることが観察され，$AlCl_3$-NaCl溶融塩により浸食されるとの結論に達した。現在，MgOを添加した試料を用いたNa/S(IV)電池の充放電特性の検討，NASICONの金属ナトリウムへの耐食性の検討，および異なる製造法によるNASICONの試作を進めており，その結果も併せて報告する予定である。

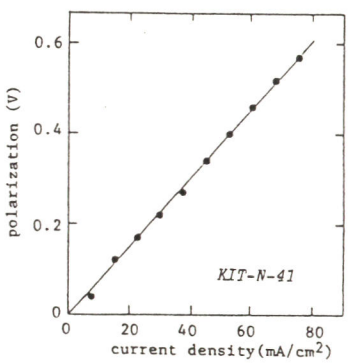


Fig.1 Polarization of a Na/S(IV) cell at 150°C

T. Gouda, M. Matsunaga, K. Hosokawa

D104

Al/FeS_2型溶融塩二次電池における溶融塩の構造解析

東京理科大学理工学部　　○高橋節子，小浦延幸

1.目的　　新電池の一つとしてAl/FeS_2型溶融塩二次電池をとり上げ，その開発を続けている。これまでの研究において，浴組成変化による電池性能への影響の大きいことがわかった。そこで，Al極の電極反応機構を詳しく知るためにも，また，電着性との関連性をも知るためにも，浴の構造解析を行うこととした。

2.方法　　MD法シミュレーションにより，まず,Al，Na，Cl各イオンを配置し，二体ポテンシャルを計算した後，1step 1×10^{-14}secで各イオンを動かした。系が平衡に達したことを確め，さらにそれを越えてシミュレーションを行い，動径分布関数(RDF)および熱力学的性質を求めた（分子科学研究所大型計算機を使用）。また，密閉型セルを用いた溶液X線法により，種々温度での浴の構造解析も行った。

3.結果　　浴組成変化および添加剤の影響を電池性能から検討した結果，それらの影響の大きいことが明らかとなった。また，浴中イオン種についても，$AlCl_4^-$,$Al_2Cl_7^-$,$Al_3Cl_{10}^-$のような錯体が存在すると言われている。そこで，実際にどのような構造になっているかをMD法コンピューターシミュレーション，溶液X線法から調べてみた。

初めに，最も簡単な50mol%$AlCl_3$-50mol%NaCl系についてのシミュレーションを行った。Fig.1のような初期配置で，一辺34.71Åの立方体中にAl216個，Na216個，Cl864個を配置し，二体ポテンシャルを計算して，各イオンを動かした。二体ポテンシャルは(1)式のHuggins-Mayer型ポテンシャルを用いた。

$$\Phi_{ij}=\frac{Z_iZ_je^2}{r}+A_{ij}b\exp\left[\frac{1}{\rho}(\sigma_i+\sigma_j-r)\right]-\frac{C_{ij}}{r6}-\frac{D_{ij}}{r8} \qquad (1)$$

Z：電荷数，e：単位電荷，b：定数，ρ:softness parameter，σ：イオン半径，C_{ij}：双極子－双極子の分散ポテンシャルの係数，D_{ij}：双極子－四重極子のポテンシャルの係数，r：イオンi,j間の距離，A_{ij}: Pauling factor

(1)式のパラメーターで$b=0.19015\times10^{-19}$ J,ρ=0.290 Åとした場合に得られたRDFをFig.2に示した。RDFの第一ピーク位置は最近接イオン間距離に相当し，例えば，Al-Cl間の距離は1.4Åであった。さらに，RDFの第一極小点までの積分により配位数が計算でき，Alに対するClの配位数は3.7と求まった。また，X線回折の結果からもこれが裏づけられた。

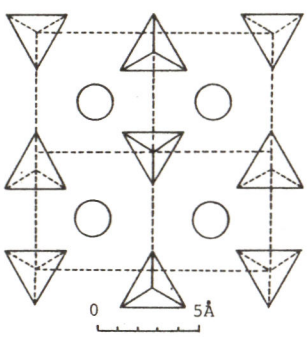


Fig.1 Initial configuration

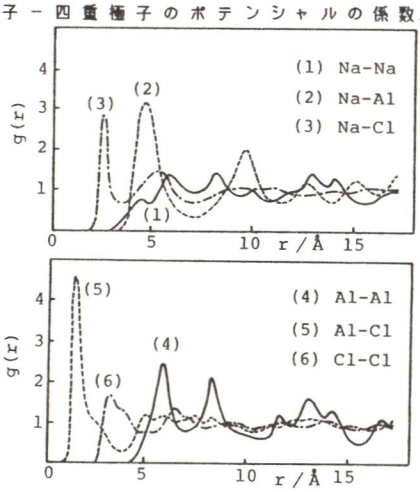


Fig.2 Radial distribution of 50 mol% $AlCl_3$-50mol% NaCl at 250°C.

S.Takahashi, N.Koura

S 2—1

新しい二次電池の動行

大阪大学工学部　田村英雄

1. はじめに

1859年 Raimond Louis Gaston Planté がはじめて鉛蓄電池を発明して，以来125年を経た今日においても「バッテリーといえばまず鉛電池が考えられる」という現実が，この分野のこれまでの推移を如実に示すものである。すなわち今日までに幾つかの新しい構成の二次電池が開発されており，さらに各の電池の性能はもちろん大中に改良されてきているが，理論的にも技術的にも飛躍的な展開は認められず，総てが鉛電池と相対的に平行しての発展に止まっていたものといえる。

しかしながら近年，量的，質的共にエネルギー消費の形態が拡大されて，軽便で可搬性，しかも安全でクリーンな電源としての電池が重用され，それに伴って性能面の要求は高度なものとなった。他方科学技術の急速な発展にも支えられて電池技術は目覚しく進歩した。こうした中において次々と新しい高性能電池の開発が意欲的に進められている。

一次電池が小型高エネルギー密度を志向しているのに対して，二次電池はそれがエネルギー変換効率に優れ大容量化に適する特性を活かして，エネルギー貯蔵用，非常用とか，可搬・移動性でクリーン電源として電動車用動力源などへの応用を考えた開発が取り上げられた。さらに又新しい合成材料が開発されると共に，全く異なる構成による有機系二次電池も生み出されるに至った。

以下これらの開発動向について紹介するが，エネルギー貯蔵用二次電池に関しては重複をさけて，用途面からの考察は省略する。

2. 新しい二次電池開発における要件

高性能二次電池の開発に際して，一般的に要求される性能としては次の各項目があげられる

1）エネルギー密度，出力密度が高い。

2）エネルギー変換効率が高く，充放電くり返しによる寿命が長い。

3）維持・管理が簡単容易で，安全性に優れる。

4）容積，重量ともに低く，材料その他を含めて価額が低廉である。

従って新しい二次電池の構成を考える場合，まず正負各活物質の理論比容量（Ah/g 又は Ah/cm³）の大きなものを選び，これらを電池として組み合わせた時の電池理論容量（Ah/g，Ah/cm³）が高く，充放電反応の可逆性が良好で，自己放電率が低いものとせねばならない。さらに実用に際しての電池出力は構成によっては理論容量の数分の1以下になることや，原材料の資源問題，環境問題なども考慮する必要がある。又その電池の使用目的に応じて特殊な性能を特に重視する必要があったり，常温作動，高温作動などについての制約を受ける場合などがある。このようにある目的に適合する新しい二次電池の開発は決して容易な課題ではない----といえる。

最近の傾向としては正極活物質としては，金属酸化物の外に酸素やハロゲン，ならびに硫黄，硫化物など，又負極活物質にはアルカリ金属が注目される外に，新しく両活物質に有機高分子が取り上げられている．電解質には水溶液の外に溶融塩，固体電解質ならびに有機非水溶液など極めて広い領域にわたる材料が用いられるようになった．

3. 新型二次電池開発の現況

現在研究開発中の二次電池は常温型，高温型合わせると20種以上となる．

(1)常温型二次電池

従来の鉛・硫酸電池の性能は著しく向上したが，重くてエネルギー密度（Wh/kg）が高くならず，サイクル寿命も余り永くなく，自己放電率が高いなどの欠点があるのに対応してニッケル・カドミウムアルカリ電池が作り出された．しかしこれが高価なことからより安価なアルカリ電池の開発が盛んに行われ，カドミウムに代って鉄，亜鉛が負極として取り上げられた．しかし鉄極はなお活物質としての利用効率が低く（40%以下），亜鉛極は充電で樹枝状析出となりやすいなどの欠点があり，なおこれに対する研究が進められている．

古い歴史を持つ空気湿電池を二次電池化する考えで，亜鉛，鉄，アルミニウム，カドミウムなどの金属を負極とする金属・空気二次電池も各所で研究され，エネルギー密度は高いが充電の際の空気極（正極）に問題があり，この改良が開発の重点とされている．

外にエネルギー密度の高い点で注目されている亜鉛・ハロゲン電池がある．これは塩素や臭素の固型化が可能となって二次電池への開発が具体化したものだが，電解液中のハロゲン酸に対する問題が未解決の現在である．又アルカリマンガン電池，リチウム非水電池，再生型燃料電池の二次電池化などもあるが，常温型で注目される最新のものはポリアセチレン電池である．高分子のポリアセチレンを活物質として，非水溶媒に過塩素酸リチウムを溶かしたものを電解液としたこの電池は，充電で正極にアニオン，負極にカチオンがドープされ，放電でこれらが可逆的に液中へ出て電気エネルギーが得られる機構の電池で，問題点は多く残されているが将来の有機二次電池として大きな期待がかけられている．

宇宙開発の発展に伴い，宇宙船や人工衛星用の特殊電池としてニッケル・水素電池が開発されている．未だ実績は無いが高信頼性が期待され，長寿命電池と見られている．

(2)高温型二次電池

溶融塩や固体電解質を用いて300～450°Cの高温で作動するもので，高エネルギー密度で大きな電流を取りあつかうのに適する電池として，前者ではリチウム負極に硫黄，テルル，セレン，硫化物，塩素などの正極を組み合わせ，塩化リチウムを主成分とする混合溶融塩が電解質として用いられている．後者はβアルミナ固体電解質をナトリウム負極と硫黄，硫化ナトリウム，塩化アンチモン正極と組み合わせている．いずれも構造材料に問題があり，その高温耐食性のための材料開発に，また電池の構造の改良に力が注がれている．

βアルミナでは高い導電性とNa^+の選択透過性に優れ，強度の高い成形体の製造技術が，電池の性能に大きく影響するため，電池技術の外にセラミックス関係の開発も重要である．

4. むすび

新しい二次電池は将来の大型エネルギー変換用デバイスとしての活用が考えられるだけに，電池の新分野への展開として困難な課題ではあるが期待すべきものというべきである．

S 2—2

エネルギー貯蔵用二次電池

大阪工業技術試験所　　高橋洋夫

1．わが国の開発状況

電力は貯蔵が困難で，需要と供給の同時性が特徴の一つとなっている．そのため，発電設備は年間の最大ピーク需要に応じられるだけの能力をもつ必要があり，また、需要の変動に応じて発電電力を時々刻々調整しなければならない．わが国の電力需要は季節間や昼夜間の格差が年々大きくなり，発電設備の年間負荷率は50％台となっている．一方，将来の電源構成は石油火力に代わって，原子力，ＬＮＧ火力，石炭火力などの大容量プラントが主となると予想される．これらは一定負荷で定常的に運転することが，高い効率を保持するうえで必要である．したがって，電力を適当に貯蔵し，需要のピーク時にこれを放出して負荷の変動に対応することができれば，発電設備の効率的な運用が可能となり，経済性の面でも，省エネルギーの面でも大きな効果が期待できる．

工業技術院では，上記のような背景のもとに，昭和55年度から大型省エネルギー技術研究開発の一環として「新型電池電力貯蔵システムの研究開発」を実施している．これは図１に示すようなスケジュールで進められており，当所は新型電池の評価試験方法の研究ならびに委託先で開発された電池の評価試験の実施を担当している．58年度は第一次中間評価の時点に当たり，これは並行開発されてきた４種類の新型電池（１kW級）の開発達成度や固有の特徴を明らかにし，次のステップすなわち10kW級電池の開発に進むことへの適格性を技術的な面から判断するために位置付けられたものである．当所ではこのための技術的資料を得るために，４種類の電池の基本的性能についての第一次中間評価試験（容量，充放電効率，自己放電率，負荷率及び寿命の各試験）を58年10月から実施してきた．59年１月までに寿命試験を除くすべての試験を終了したが，どの電池もかなり良好な性能を示した．試験に用いた電池の仕様諸元を表１に，また，試験結果の１部を図２と表２に示した．寿命試験は現在も実施中であり，61年９月まで継続する予定となっている．

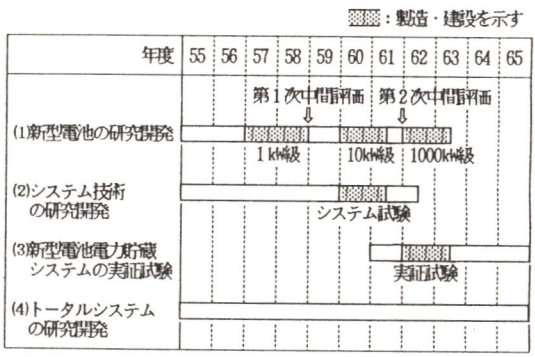


図1　「新型電池電力貯蔵システム」プロジェクトのスケジュール

表1　第一次中間評価試験用電池の仕様諸元

電池名	ナトリウム－硫黄	亜鉛－塩素	亜鉛－臭素	レドックス・フロー型
電池構成	６セル並列×１０直列	３０セル直列×２並列	１６セル直列×４並列	３０セル直列
ユニットセル電圧	１．８Ｖ	２．０Ｖ	１．６７Ｖ	０．９０Ｖ
容量	１３０Ａｈ／８Ｈ．Ｒ．	７５Ａｈ／８Ｈ．Ｒ．	７５Ａｈ／８Ｈ．Ｒ．	３２０Ａｈ／８Ｈ．Ｒ．
開路電圧	２０．８Ｖ	６３．０Ｖ	２９．６Ｖ	３１．２Ｖ
充電電力	１．７０ｋＷ	１．４１ｋＷ	１．２５ｋＷ	１．３４ｋＷ
放電電力（８時間率）	１．４６ｋＷ	１．０１ｋＷ	１．００ｋＷ	１．００ｋＷ
放電電力（６時間率）	１．９５ｋＷ	１．３１ｋＷ	１．３０ｋＷ	１．２０ｋＷ
放電電力（４時間率）	２．９２ｋＷ	１．９１ｋＷ	１．９０ｋＷ	１．７０ｋＷ

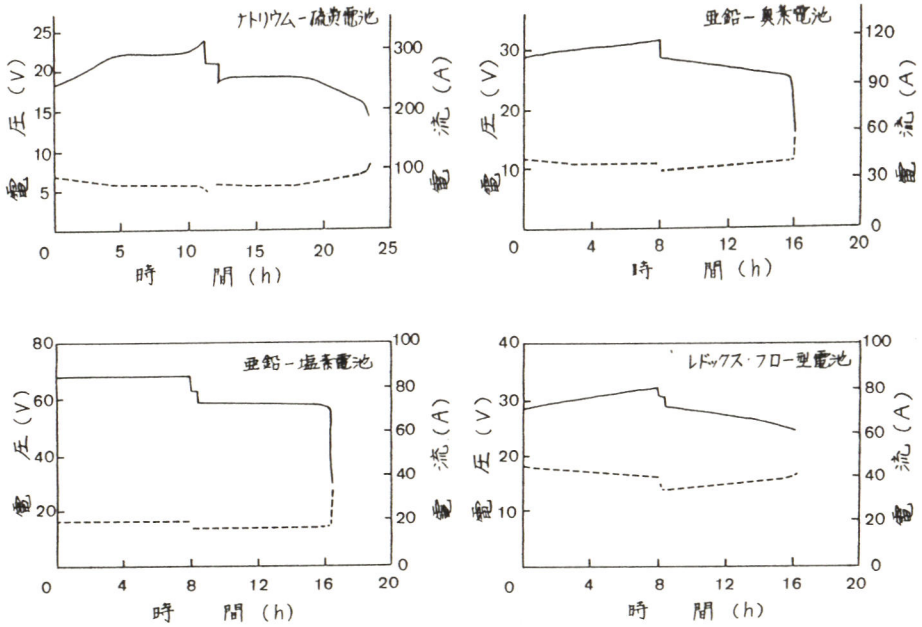


図2　容量試験の際の充放電電圧（電流）特性曲線
————：電圧，----------：電流

表2　負荷率試験結果まとめ

		ナトリウム－硫黄	亜鉛－塩素	亜鉛－臭素	レドックス・フロー型
8時間率	放電電力量 Wh (%)	16345 (100)	7993 (100)	8024 (100)	7890 (100)
	電気量効率 %	100.3	84.2	91.6	87.4
	電圧効率 %	85.7	84.5	87.5	87.8
	エネルギー効率 %	85.9	71.1 (76.1)	80.1	76.7 (83.2)
6時間率	放電電力量 Wh (%)	15711 (96.1)	7947 (99.4)	7951 (99.1)	8070 (102.3)
	電気量効率 %	101.5	84.8	92.2	89.6
	電圧効率 %	81.0	83.4	86.1	87.6
	エネルギー効率 %	82.3	70.7 (75.9)	79.3	78.4
4時間率	放電電力量 Wh (%)	14428 (88.3)	7666 (95.9)	7736 (96.4)	8200 (103.9)
	電気量効率 %	99.8	85.7	93.0	95.0
	電圧効率 %	76.6	79.7	83.1	83.9
	エネルギー効率 %	76.5	68.3 (72.5)	77.2	79.8

注：(1)第一次中間評価試験では，各試験とも電池本体を対象とし，ヒーター，ポンプ等の補機については対象外とした．
(2)8時間率については容量及び充放電効率試験の結果のうち，エネルギー効率の高い方のデータを採用した．
(3)エネルギー効率のかっこ内の数字は，公式試験終了後に電池開発先で行った参考試験のデータである．

工業技術院では，第一次中間評価の結果，各電池とも開発が順調に進捗しているものと判断し，61年度の第二次中間評価の時点まで，4種類の電池の並行開発を継続することに決定した．

2．外国の開発状況

海外で電力貯蔵用電池の開発に積極的に取り組んでいるのは米国だけである．米国ではエネルギー省と電力研究所が研究開発の中心となり，とくにエネルギー省は電力貯蔵用，電気自動車用および太陽光発電用の3本柱で新型二次電池の研究開発の推進に当たっている．

S.Takahashi

D105

Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極の開発(第7報)
添加物効果および充放電サイクル特性の解析

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が，これまでに放電特性を向上させるため，正極への炭素系導電剤や金属硫化物の添加を試みてきた[1]。今回は金属酸化物を取り上げて添加効果を調べ，あわせて正極反応過程をも考察した。さらに，サイクル寿命，活物質利用効率等を考察するため，充放電サイクル特性の解析も試みた。

2方法　電池の作製，作動方法等は前報[2]と同様とした。正極放電反応の活性化エネルギーの測定は，分極抵抗法により，$Ln i_0$-1/Tの傾きから求めた。

3結果　比較的安価で入手しやすいことから，一連の酸化物 (CuO, NiO, Ni_2O_3, Co_3O_4, V_2O_5, SeO_2, MnO_2, ZrO_2, TiO_2)の添加効果を調べた(Fig.1)。 CuOを除いて，陽イオンが高原子価でかつイオン半径が小さい添加物程，放電特性を向上させる傾向がみられた。とくにV_2O_5添加では，V_2O_5自身の充放電反応はみられなかったが，活物質利用効率は76%にも達した。さらにVCl_3添加を試みたところ，V_2O_5添加と同様な向上がみられ，Vイオンの存在のよいことが明らかとなった。そこで，Vイオン添加効果を考察するため，各放電電圧部で放電反応の活性化エネルギーを求め，比較検討を行った。V_2O_5添加と無添加とでは差はあまりみられず，双方とも低電圧部の活性化エネルギーの小さいことが明らかとなった。また，定電流カソード分極時の過電圧の経時変化などから，電極相中における反応生成物と濃度過電圧との関係について，検討を試みている。

次に，活物質の粒径の差により充放電サイクル特性が大きく異なり，粒径が小さい程初期の放電容量は大きく，粒径が大きい程サイクル寿命が長くなる傾向が得られた。そこで，以上の事実を解析するため，正極反応過程をモデル化して充放電サイクル特性のシミュレーションを試みた。その結果，利用効率が低くなる理由として，活物質内部へ反応が進行できる深さは数μm程度であること，また充放電のくり返しにより活物質は微細化してゆくため，活物質が正極から脱落し，放電容量，サイクル寿命が低下してしまうことなどが考えられた。

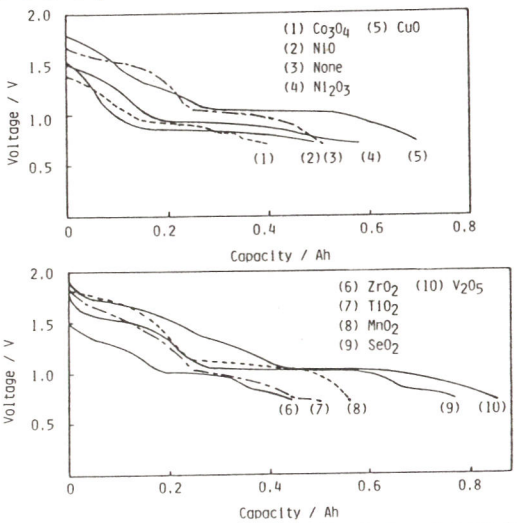


Fig.1 Discharge curves for the FeS_2 electrode with various metal oxides at 240 °c and 10mA/cm^2.

文献
1) 小浦，高見，第24回電池討論会講演要旨集　2B21(1983)
2) 小浦，井上，電気化学　49，71(1981)

N.Takami, N.Koura

D106

Al／FeS_2型有機溶媒系二次電池の正極反応及び添加剤効果

東京理科大学理工学部　由井俊毅，○小浦延幸

1目的　常温作動，Alの電着性改良を目的に有機溶媒系Al／FeS_2型二次電池を取り上げ，研究を行なっている。今回は，比較的導電率が高く，Alの電着状態も良い[n-BPC]/[$AlCl_3$]＝1/2系を電解液とし，FeS_2極への添加剤効果，及び電極反応の解析を試みた。

2方法　電極作製法，電解液の調製法，並びに電池作動テストは前報[1]と同様である。回転リング・ディスク電極（ＲＲＤＥ）測定に用いた電極は，DiskはFeS_2，Ringはグラファイト，絶縁管はテフロン収縮チューブで，その捕捉率は0.41であった。

3結果　FeS_2極の利用効率向上を目的に，８種類の金属硫化物（FeS，CuS，NiS，PbS，ZnS，CdS，Cu_2S，MoS_2）添加を試みたが，その中でCuS，NiS，Cu_2S添加が最も効果的であった。CuS，Cu_2Sについては添加量変化を試みたが，それぞれ添加量を増加させるにつれ容量増加が見られた。Fig.1には，CuSの添加量を変化させた放電曲線を示したが，添加量を増加させるにつれ低電圧部プラトーが延びた。このこととCuS添加極のサイクリックボルタンメトリーの結果とを合わせ考えると，CuS添加による高電圧部の容量増加は，単に電子伝導性向上にのみよったものであり，低電圧部の容量増加は，CuSが電極反応そのものに関与したためと推測される。一方，Cu_2S添加では，36mol%添加で容量が0.42Ahに達した。集電体に，Moの代わりに，vitreous carbonを用いると，1.8Vの高電圧プラトーが得られ，FeS_2の利用効率も20％と大幅に改善された。これは，活物質のFeS_2粉がポーラスな集電体に均一に分散接触するため接触面積が大きく増大し，そのため電極内のIRが大幅に減少すること，反応面積も大幅に増大することなどによるためと考えられる。次に，この浴中でのFeS_2の電極反応解析のためサイクリックボルタンメトリー，ＲＲＤＥ測定等を行なった。ＲＲＤＥ測定では，自然電位（約1.5 V vs.Al）からカソード方向に走査すると，0.9 V vs.Alで反応が起るが，この電位にディスク電位を設定し，リング電位を0 V vs.Alからアノード方向へ走査させると0.6，1.0 V vs.Alにそれぞれピークが見られた。このことより，0.9 V vs.AlにおけるFeS_2の反応は，２つの並列反応として起っているものと考えられた。また，サイクリックボルタンメトリーから，高電圧部，低電圧部の反応の解析も試みた。

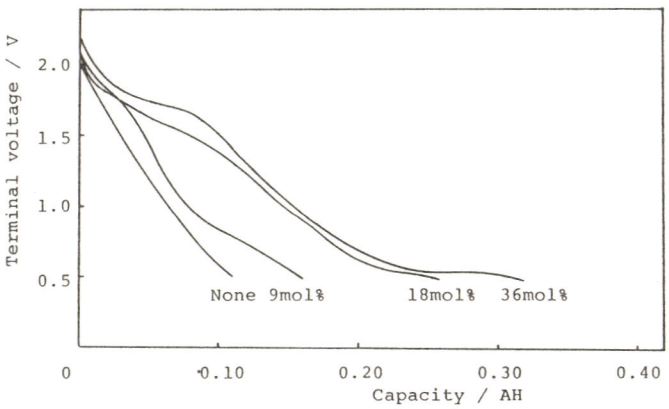


Fig.1 Discharge curves for the FeS_2 electrodes with CuS additive.

文　献

1）高橋，小浦，電気化学，50，689(1982)

T.Yui , N.Koura

D107

有限要素法によるNa/S電池の性能解析(第2報)

日立製作所・日立工場　川本広行　波東久光

前報に有限要素法を用いてNa/S電池内の電位分布を求めた結果について報告した[1]。本報では,さらに放電量をパラメータとした内部抵抗の計算結果について報告する。図1に計算対象の電池構造を示す。ただし,各放電量に対応してNaの液面と陽極の抵抗率を変化させている。陽極の等価抵抗率は,空間分布も含めて,文献(2)に報告した方法によって求めた。なお計算定数は文献(2)と同一である。電池の内部抵抗は $R=\Delta V\left(\int_{\Gamma_1}-\frac{1}{\rho}\nabla\Phi\,d\Gamma\right)^{-1}$ より求まる。ただし,ΔV:固定境界Γ_+とΓ_-間の電位差,Φ:電位,ρ:抵抗率である。図2に電池中央A-A断面における電位分布を示す。10,30Ahでは陰極の内部抵抗は十分小さいが,50Ahではナトリウムの液面低下にともなって,陰電極の内部抵抗が全体の約16%にも及んでいることがわかる。この内部抵抗はNa注入管等の形状・材質を工夫することによって下げうるものであり,有限要素法はこのような電極の詳細な最適設計を行なうのに適している。つぎに図3は放電量に対応する全内部抵抗を文献(2)に報告したネットワーク法による計算結果と比較したものである。両者はほぼよく一致しているが,ネットワーク法の方が若干大きく計算されている。これはネットワーク法では陽極下部の寄与を無視していることと金属部の抵抗は概算値であり大きめに評価していることによると考えられる。したがって,より正確にはネットワーク法によって陽極の内部抵抗を求め,これを等価抵抗率に換算し,この値を用いて有限要素法で二次元の詳細計算を行なうのがよい。なお,このような二次元の電位分布の計算結果から,固体電解質下部の開口部に大きな曲率をもたせ,かつ下部陽極厚さを側面部と同じにすることによって,文献(3)で解析的に示したように,この部分の電流密度を均一化できることも確認した。

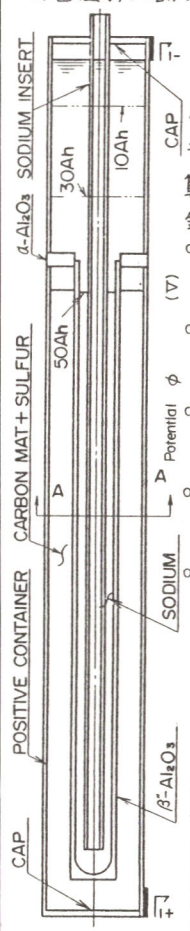


Fig.1 Schematic Drawing of Na/S Cell

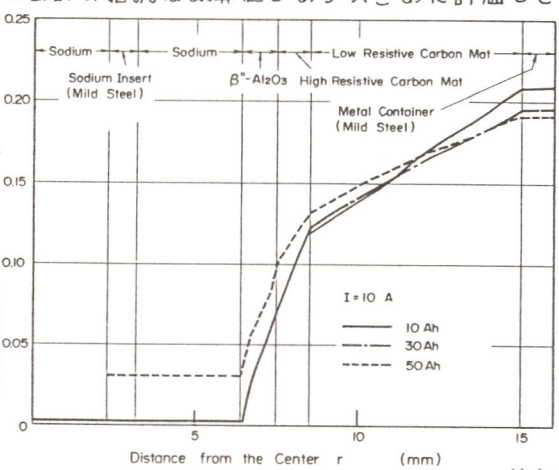


Fig.2 Radial Potential Distribution of Cell (Section A-A)

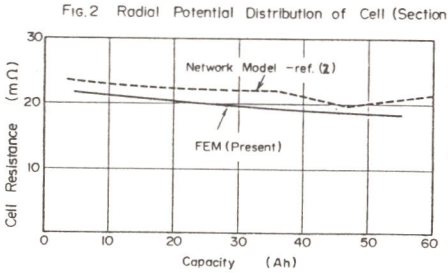


Fig.3 Cell Resistance

(1) 川本,波東,電気化学協会第50回大会予稿集,A206(1983).
(2) 川本,第24回電池討論会予稿集 2B17,2B18 (昭和58).
(3) 川本,同上,2B19 (昭和58).
(4) チンケビッチ,基礎工学における マトリクス有限要素法,(昭48) 培風館.

D108

ナトリウム-硫黄電池の構造が電池性能に及ぼす影響(第2報)

日立製作所・日立工場　　川本広行

Na/S電池を実用化する上での最大の問題点は固体電解質の劣化・破損にあるといわれている。この破損は特に陽極上端面に接する部分に生じることが多いと報告されている。[1] そこで，本報告では前報[3]と同様な等角写像法によってこの部分における電流密度を計算した。図1(a)部を(b)のように近似し，Schwarz-Christoffel変換によってこのz-平面を(c)のt-平面に写像する。[4][5]

$$dz/dt = C\sqrt{t-1}\,/\{(t-a)\sqrt{t}\} \quad \cdots\cdots (1)$$

式(1)を積分して定数C，aを定めると，$a=(1+\frac{T_2}{T_1})^2/\{(1+\frac{T_2}{T_1})^2-1\}$，$C=-(T_1+T_2)/\pi$ となる。

$$z = C\log\{zt-1+2\sqrt{t(t-1)}\}+C\sqrt{(a-1)/a}\,\log[2a-1+\{2a(a-1)-2\sqrt{a(a-1)}t(t-1)\}/(t-a)] \quad \cdots\cdots (2)$$

w-平面を距離$i\Delta V$だけ隔てた無限平行線とすれば，$dw/dt=\Delta V/\{\pi\sqrt{t(t-a)}\}$であり，電流密度Jは次式で表わされる。ただし，$\Delta V$は電位差，$\rho$は固体電解質と陽極の抵抗率である。

$$J=\frac{1}{\rho}(dw/dz)=\frac{1}{\rho}(dw/dt)\cdot(dt/dz)=-\Delta V\sqrt{t-a}\,/\{\rho(T_1+T_2)\sqrt{t-1}\} \quad \cdots\cdots (3)$$

図1(d)に$T_2/T_1=6$の場合の計算値を示す。ただし，EもしくはA点における電流密度は式(3)に$t=\pm\infty$を代入し，$J_0(\equiv J_A=J_E)=-\Delta V/\{\rho(T_1+T_2)\}$と表わされるため，この値で規格化している。D点でJ=0になること，E点でJ=J₀になることは自明である。固体電解質の内径側の電流密度はO点近傍でなだらかに変化している。一方外径側ではC点でJ/J₀=∞となり(特異点に相当する。)，この部分で破損が生じやすいという実験結果[1]との相関性を示唆している。このような電流密度の集中を緩和する方策として，この部分に高抵抗のカーボンマットを取付けること等が考えられる。

つぎにこの端面効果と電池の内部抵抗の関係について解析する。D-E'間を流れる電流Iは，

$$I=\int_D^{E'} J\,dz=\frac{1}{\rho}\int_a^{r_0}(dw/dt)\,dt=\frac{2\Delta V}{\pi\rho}\{\log(\sqrt{r_0-a}+\sqrt{r_0})-\log\sqrt{a}\} \quad \cdots\cdots (4)$$

であり，端面効果を無視した場合の電流I_0は$I_0=x_0J_0$であるから，端面効果による陽極軸方向長さの変化ΔLは，

$$\Delta L/(T_1+T_2)=\rho(I-I_0)/\Delta V$$
$$=\frac{2}{\pi}\{\log(\sqrt{r_0-a}+\sqrt{r})-\log\sqrt{a}\}-x_0/(T_1+T_2) \quad \cdots\cdots (5)$$

となる。$x_0/(T_1+T_2)$を十分大きくとり，式(5)を計算した結果，$T_2/T_1>1$では$\Delta L/(T_1+T_2)<0.13$となり，端面効果が電池の全抵抗に及ぼす影響は無視できるほど小さいことがわかる。

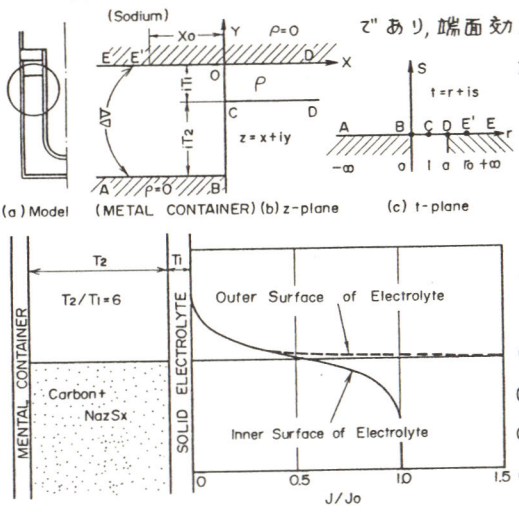


FIG.1 Current Density of the Upper Part of Electrolyte

(1) 岩渕，木村，YUASA-JIHO，51(1981)57.
(2) 川本，波東，電気化学協会第50回大会予稿集，A206(1983).
(3) 川本，第24回電池討論会予稿集，2B19(昭和58).
(4) K.J.Binns and P.J.Lawrenson, "Analysis and Computation of Electric and Magnetic Field Problems", Pergamon Press (1963).
(5) 川本，機械学会論文集48-427(1981)376，Bulletin of JSME 26-219 (1983) 1654.

D 109

ナトリウム-硫黄電池に用いる固体電解質の劣化·破損のメカニズム(第1報)

日立製作所・日立工場　　川本広行

Na/S電池に用いる固体電解質は溶融ナトリウムに対して漏れ性が十分ではないといわれている。[1] この漏れ性不良によって生じるボイド(図1(a))が固体電解質の劣化·破損特性に及ぼす影響について解析する。図1(a)を文献(1)と同様な仮定の下に(b)のようにモデル化し，このz-平面をSchwarz-Christoffel変換によってt-平面に写像する。[2] 式(1)を積分して定数Cを定めると(2)となる。

$$dz/dt = C/\sqrt{t(t+1)} \quad \text{----------(1)} \qquad z/T = \frac{2}{\pi}\log\left(\sqrt{t}+\sqrt{t+1}\right) \quad \text{----------(2)}$$

w-平面を距離ΔVだけ隔てた無限平行線とすれば，$dw/dt = \Delta V/\{\pi\sqrt{t(t+a)}\}$であり，電流密度Jは次式で表わされる。ただし，$\Delta V$は電位差，$\rho$は固体電解質と陽極の抵抗率であり，Jはボイドのない場合の電流密度$J_0 = \Delta V/(\rho T)$で規格化されている。

$$J/J_0 = \frac{1}{J_0\rho}(dw/dz) = \frac{1}{J_0\rho}(dw/dt)\cdot(dt/dz) = \sqrt{(t+1)/(t+a)} \quad \text{----------(3)}$$

図1(d)(e)に$2R/T$($2R$:ボイドの直径に相当する。)をパラメータとした場合の境界面の電流密度の計算結果を示す。図からつぎのことがわかる。(1)ボイドの境界点は特異点であり，電流密度は無限大となる。したがってこの境界点から固体電解質にクラックが生じる等の劣化·破損が生じる可能性がある。なお，固体電解質表面に別の原因で絶縁層が存在する場合にも電気的にはボイドと等価である。(2)ボイドが大きいほど特異点近傍における電流密度の高い範囲が広い。すなわち，ボイドが大なるほど劣化·破損の可能性は大きいと考えられる。(3)金属容器側には極大値は存在しない。したがって，漏れ性不良に起因する劣化·破損はナトリウム側から生じると考えられる。つぎにこのようなボイド，もしくは絶縁層の生成による内部抵抗の増加について解析する。図1(b)においてDE'間を流れる電流Iは，

$$I = \int_D^{E'} J\,dz = \frac{1}{\rho}\int_0^{r_0}(dw/dt)\,dt = \frac{z\Delta V}{\rho\pi}\left\{\log\left(\sqrt{r_0}+\sqrt{r_0+a}\right)-\log\sqrt{a}\right\} \quad \text{----------(4)}$$

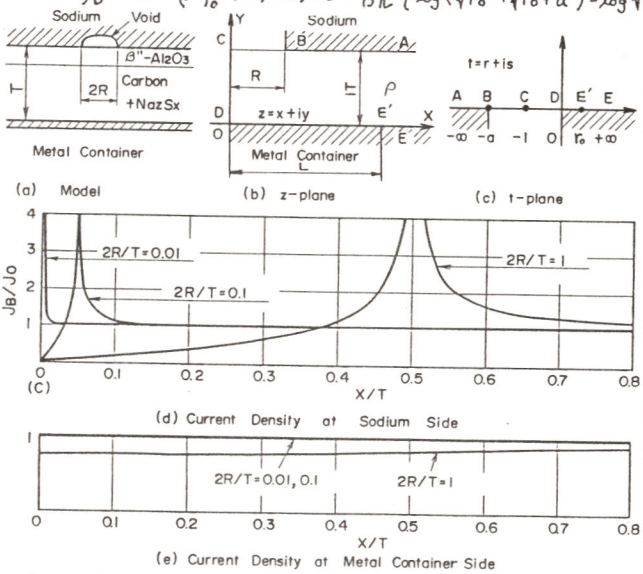


FIG.1 Current Density Influenced by the Low Sodium Wettability

であり，絶縁層のない場合の電流I_0は$I_0 = J_0 L = \Delta V L/(\rho T)$であるから，絶縁層に起因する電池の等価軸方向長さの減少分ΔLは次式で表わされる。

$$\Delta L/L = \rho(I_0 - I)/\Delta V = \frac{L}{T} - \frac{2}{\pi}\left\{\log\left(\sqrt{r_0}+\sqrt{r_0+a}\right)-\log\sqrt{a}\right\} \quad (5)$$

L/Tを十分大きくとって上式を計算した結果，$2R/T = 1$でも$\Delta L/L \fallingdotseq 0.18$であり，相当大きな絶縁層があっても，内部抵抗の増加はほとんどないことがわかる。

(1) A.V. Virkar et al., J. of Materials Science, 15 (1980) 302.

(2) K.J. Binns and P.J. Lawrenson, "Analysis and Computation of Electric and Magnetic Field Problems", Pergamon Press (1963).

D110

レドックスフロー電池用電極材料の性能評価

横浜国立大学 工学部 ○八田 直樹、太田 健一郎、高橋 正雄

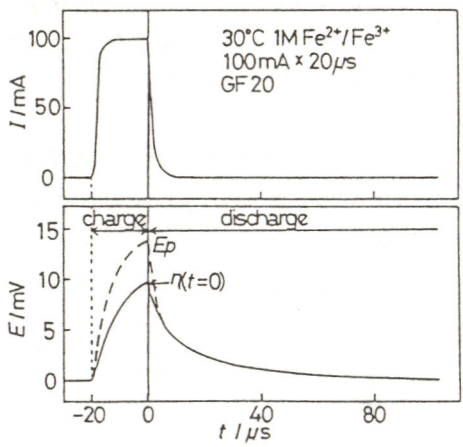
緒言 塩化鉄ー塩化クロム系レドックスフロー電池は電力貯蔵用大型二次電池として注目されている。この効率は、電極である炭素材料の触媒能によって大きく左右される。この触媒能の評価方法としてポテンシャルステップ法を適用した結果を演者らは報告した（'83 年秋季大会要旨集p.251）が、本研究ではクーロスタット法に注目し、実用高濃度鉄溶液系へのこれの適用を試みた。

方法 固体グラファイト棒を集電体とし、これに圧着させた幾何面積0.785cm^{2}の数種のカーボンクロスを試験電極とした。電解液には30°C・1M $FeCl_2$／1M $FeCl_3$の4M HCl溶液を採用し、この系における $Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e^-$ の酸化還元反応に対する触媒能を測定した。参照電極には白金黒付白金線を、また対極には面積約50cm^{2}の白金はくを用いた。パルスジエネレーターとガルバノスタットによって短時間（20μs程度）の定電流パルスを試験電極に印加して電極界面の電気二重層を充電し、二重層と並列に存在する反応抵抗を通してこの電気量を放電させた。この間の電位応答をトランジエントメモリーを用いて測定した。

結果 図ノに一例として日本カーボン社製GF20に対する印加電流パルス波形とその電位応答（破線）を示した。この放電時における時間tと電位（＝過電圧η）の対数との関係を示したのが図2であり、両者には直線関係のあることが判る。この直線の傾きおよびt＝0へのηの外挿値から幾何面積規制の交換電流密度j_0と電気二重層容量C_{dl}が、またパルス遮断前のピーク電位Epとη(t＝0)の差から試験電極ー参照電極間の液抵抗Rnが求められる。解析の結果、j_0＝0.180Acm^{-2}, C_{dl}＝183μFcm^{-2}, Rn＝0.046nとなった。またC_{dl}は充電初期の電位応答の傾きからも算出でき、この値は177μFcm^{-2}となって前記の値と一致した。定電流パルス印加時間内での（充電電気量）／（全印加電気量）の値は0.704と計算されるので、この間は電極反応がほとんど起こっていないと考えられ、したがって濃度分極の影響も無視できるため、この評価は妥当であるといえる。なお破線で示した電位応答曲線からIRn降下を差し引いた実線が真の試験電極の電位応答に相当する。

一方、この系のj_0をRn＝0.046nを補正したポテンシャルステップ法によって測定したところ、0.216 Acm^{-2}となり、クーロスタット法による測定値との一致を見た。

クーロスタット法はj_0, C_{dl}を同時に、しかも容易に求められる点で優れていると考えられる。



図ノ 電流応答および電位応答

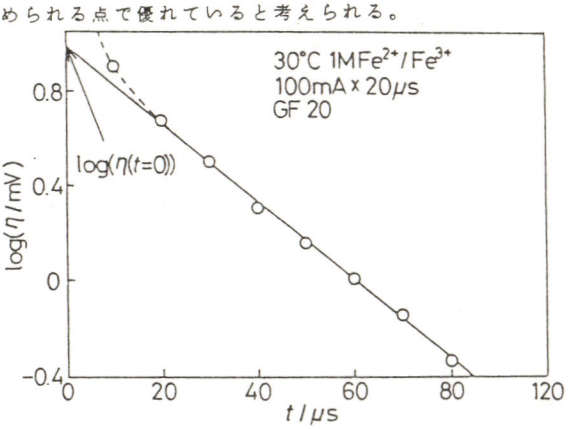


図2 t 対logηプロット

N.Hatta , K.Ota , M.Takahashi

D111

液透過型二次電池に関する研究

(同志社大・工)　○山下正通　竹村英昭　窪川真男

目的：流液型二次電池には大別して、flow-by 型と flow-through 型とがある。本報では高出力密度の流液型二次電池の開発を目的として、その有用性について検討することにした。最も単純な方式は flow-by 型であり、電解液を活物質面に添って流動させる方法である。Flow-through 型は、多孔質電極(活物質充填型を含む)を用いて、電解液を活物質中に透過させる方法である。

方法：(1) flow-by 型として10Ah級二輪車用ペースト式鉛蓄電池を用い、各極板(正極4枚 1.8×75×62mm, 負極5枚 1.5×75×62mm)とセパレーター(強化繊維隔離板 1.1mmなど正極側にガラスマットがついたもの)との間隙に電解液(比重1.28の硫酸)を下方から強制循環させ、充放電を行い、その際の端子電圧、正極電位、負極電位、電解液の比重を測定した。(2) flow-through 型として、バスケット状(ニッケル網)電極中をジンケート飽和5N苛性カリ溶液(ZnO約0.42 mol/lを含む)を透過させる方式のものと、通常の多孔質亜鉛電極および亜鉛粒子ベッド電極を用いてアルカリ電解液を透過させる方式のものとを用いた。とくに亜鉛負極については各種流液型二次電池に用いられており、充電時のデンドライト生成、自己放電による水素発生など問題点が多いので検討した。

結果：図1に flow-by 型鉛蓄電池の10A放電曲線を示す。図より明らかなように、電解液の循環液量を増すと、放電特性がよくなることがわかる。図2は図1のセルで液量100mlとし、液循環しないときの重量効率を基準とした場合の放電容量増大率を示す。これより、10A放電(0.5時間率電流)では最大37%の増加が認められた。

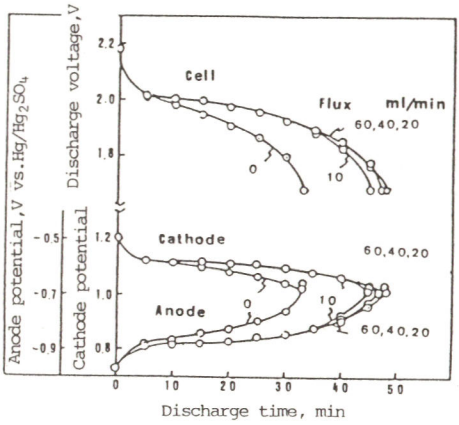


図 1

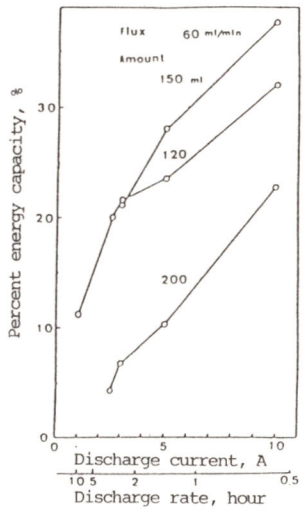


図 2

flow-through 型亜鉛極については、バスケット状電極の場合、流速による影響は充電中に著るしく現れるが放電中には殆んど認められなかった。また、亜鉛粒子プレス成型多孔質電極では対極側と集電子側とでは充放電前後で電極表面の形状が異なった。ベッド型の場合には、流液方向、集電子／活物質／対極　の位置関係が分極特性に影響を与えた。

Masamichi Yamashita, Hideaki Takemura, Masao Kubokawa

D112

鉛蓄電池両極活物質の充電反応に対する硫酸濃度の影響

京都大学 工学部

°金村聖志，竹原善一郎

1．目　的　鉛蓄電池は，種々の用途に利用されている二次電池である。新しい使用目的のため多くの研究が現在もなされている。本研究では，この電池の充電反応について調べた。既に報告した様に充電反応は正負両極ともに，硫酸鉛の溶解速度により影響を受ける。そこで，硫酸濃度の硫酸鉛の溶解速度に及ぼす影響について調べた。

2．方　法　種々の濃度の硫酸中で放電した電極を充電方向に電位走査し，充電反応ピークについて調べた。このピークを積分し充電電気量を求めた。また，放電電気量に対する充電電気量の比（$Q_{charge}/Q_{discharge}$）を充電効率として求めた。

3．結　果　Fig.1から，負極では2.5M H_2SO_4中で最大の充電効率を示す事が分かる。負極の充電反応は主に硫酸鉛の溶解速度に関連していると考えられる。硫酸鉛の溶解速度は，硫酸鉛の表面積が大きい程またはPb^{2+}イオンの溶解度が大きい程，増大する。硫酸濃度とこれらの因子の間の関係は，ほぼ逆であるため，2.5M H_2SO_4中で充電効率が最大になったものと思われる。一方，正極ではFig.2から，1.0M H_2SO_4中で充電効率は最大となる。正極の場合，負極と異なり電荷移動がかなり遅い。（交換電流密度が負極に比較して2桁程度小さい。）電荷移動の速度はPb^{2+}イオンの濃度が高い程大きいと考えられる。Pb^{2+}イオンの溶解度は1.0M H_2SO_4中で最も大きいため，充電効率が1.0M H_2SO_4中で最大になったと思われる。正極の場合，充電反応は主に電荷移動の過程で大きく影響されると思われる。硫酸鉛の溶解速度の影響だけなら正負両極で充電効率に関して同様の傾向を示すと思われるが，正極ではさらに電荷移動の因子が入ってくるため充電効率の最大となる硫酸濃度が負極とは異なるものと考えられる。

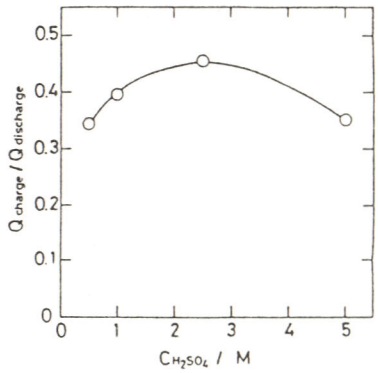


Fig.1 The effect of the concentration of sulfuric acid on the charging reaction of Pb electrode.

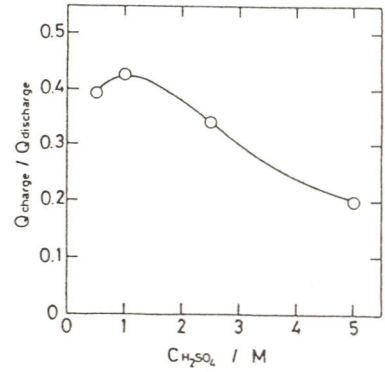


Fig.2 The effect of the concentration of sulfuric acid on the charging reaction of PbO_2 electrode.

K.Kanamura, Z.Takehara.

D113

伝達関数の高調波成分と電池の放電状態

（阪工試）°岡崎 進，樋口俊一，高橋祥夫

1. 目的

近年、電気自動車用やロードレベリング用の各種二次電池の開発が盛んであるが、これらの使用目的を考えると、電池の残存容量を正確に把握することは極めて重要であると言える。しかしながらこれまでに、残存容量計としては、電池の端子電圧、充放電電気量、インピーダンス、また鉛蓄電池においては電解液硫酸濃度に基づいたものが種々提案されているが、いずれも精度が不十分である。そこで、本研究においては、残存容量に対して大きな相関を持つ電池パラメータを新たに見出すことを目的として、正弦波交流入力に対する出力波形のゆがみ、つまり高調波成分に注目し、電池の残存容量との関係を求め、その可能性を検討した。

2. 方法

電池としては市販の鉛蓄電池を選び、種々の放電状態における基本波応答並びに高調波応答をディジタルフィルタ（NF社製 FRA 5-5720）を用いて測定した。入力周波数は0.1～100 Hz程度の間で通常のインピーダンス測定と比較して大きな振幅のものを選んだ。

3. 結果

Fig. 1に応答電流の印加電圧周波数及びその振幅に対する依存性をペースト式鉛蓄電池6N12-4Aを例にとって示す。容易に推測されるように、振幅が大きいほど応答の非線型性も大きくなっている。また、周波数が低いほど非線型性は大きくなっている。これらより測定に適した条件を選び、電池の残存容量との関係を求めたが、これをFig. 2に示す。電池の残存容量と応答第2高調波電流とは極めて良い直線性を有しており、残存容量計への適用の可能性が示されている。しかしながら、端子電圧やインピーダンスの場合と比べ比較的小さいものの、実際の使用条件における放置の影響、放電電流の影響等もやはり相当存在し、これらは今後より詳細に検討していく必要がある。

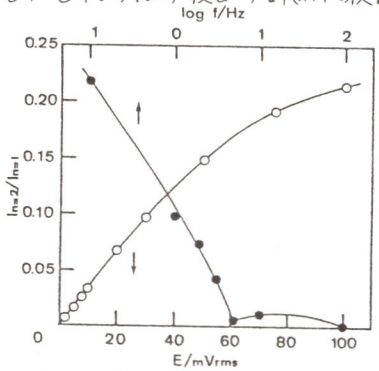


Fig. 1 印加電圧の周波数、振幅と応答電流の非線型性（○：1Hz，●：30mVrms）

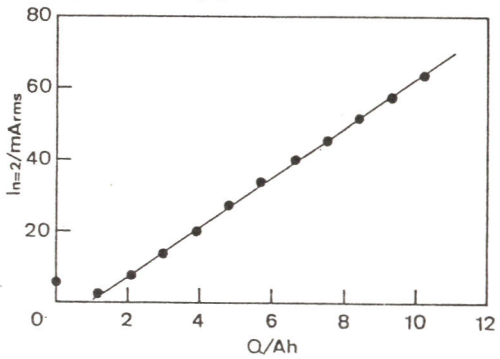


Fig. 2 応答第2高調波電流と電池の残存容量（30mVrms，1Hz）

S. Okazaki, S. Higuchi, S. Takahashi

S 2−3

溶融塩の新しい二次電池への応用

九州工業大学　　松永守央

1．はじめに

溶融塩を用いる二次電池は、

(a)水の分解電圧の制限を受けないため、高起電力・高エネルギー密度が期待できる

(b)一般的には溶融塩電解質が高イオン導電性を示すため、オーム損が小さい

(C)高温で作動するため、両極における過電圧が低く、エネルギー効率が高い

などの特徴を有し、常温で作動する電池では得ることができない高性能特性が期待される。しかし、電池を取扱う研究者、技術者にとって溶融塩はあまり馴染みのない物質であり、わざわざ高温で作動するという厳しい条件にしてまでも、溶融塩を用いる必要がある実用上の要求が乏しかったため、ロケット用や軍需用の熱電池以外には、溶融塩電池が用いられた例はない。以下に述べる現在の研究は、エネルギーの貯蔵や電気自動車など将来必要となるであろう目的に備えて実施されており、溶融塩電池を実用化するのに必要な基礎技術の確立と広範囲にわたる基礎研究を実施し、溶融塩を用いる二次電池の可能性と今後の展望を明らかにする必要があると考えられる。

2．溶融塩二次電池の概要

現在研究が進められている溶融塩二次電池は、使用する溶融塩の種類から、

(i) $LiCl-KCl$ などの塩基性溶融塩を使用し、300℃以上の比較的高温で作動する電池

(ii) $AlCl_3-NaCl$ などの酸性溶融塩を使用し、250℃以下の比較的低温で作動する電池

の二つに分類される。(i)は典型的なイオン性物質であり、高いイオン電導性を示し、エネルギー効率の点で有利であり、(ii)は分子性物質を含み、電導度がやや劣るが、低温で作動するため、材料面で有利である。また、電池の構成物質の観点から次のように分類される。

(iii)溶融塩を電解質に使用し、両極が固体活物質である最も一般的な型式

(iv)固体電解質を使用し、負極に液体金属、正極に溶融塩を用いる型式

(v)固体電解質と溶融塩電解質を併用し、液体金属負極、固体正極活物質を用いる型式

それぞれに長所、短所があり、いずれの組合せが溶融塩を用いる電池として適当であるかは議論の分かれるところであり、より一層の研究が必要であると考えられる。

(i)(iii)の型式の電池の代表例は、Li合金/FeS 電池である。この電池は、Li/Cl_2 電池の多くの欠点を改良するため、負極を安定な電位を示すLi-Al固体合金もしくは高エネルギー密度を有するLi-Si合金に変え、正極に液体のTe, Se, Sを用いる研究を経て、最終的には $LiCl-KCl$ 溶融塩に溶解しない硫化鉄が採用され、現在の型式に至っている。Argonne N.L. を中心にして大規模な開発が進められているこの電池は、溶融塩電池が比較的簡単な製造工程で精密な構造のものを作れることを実証し、材料面での研究を著しく促進させ、溶融塩電池の可能性を明らかにした点で、歴史的には非常に重要な役割を果たしたといえる。Li-Al/FeS 電池は、起電力が約1.4Vという低い点を除けば、通電時に溶融塩組成が変化

M. Matsunaga

せず高いイオン電導性のLiCl-KClの使用量が少くてすむため、高エネルギー密度、低内部抵抗、高い安全性という優れた特性を有している。今後の課題は、材料面の開発とそれに伴う寿命特性の改善であり、開発動向が注目される。

もう一つの代表的な電池は、Na/S電池（ベータ電池）で代表されるivの型式である。このタイプの電池は、ナトリウムイオン導電性の固体電解質の両側に、ナトリウムと溶融塩という液体の活物質を配置するという従来の電池とは異なる構造をもち、活物質の劣化がないという特徴がある。Na/S電池を溶融塩電池のカテゴリーに入れるのには、異論があるかも知れないが、溶融状態の硫黄と多硫化ナトリウムを正極に用いるという点で、広い意味での溶融塩電池であると考えられる。起電力が約2VのNa/S電池は、良く知られているようにエネルギー密度、出力密度に優れており、原料資源が豊富かつ安価であるという長所がある。今後の課題は安価でかつ安定な性質をもつβ"-アルミナの製造、集合電池における寿命特性の向上および電池システムの熱管理である。

ivの型式に属するもう一つの電池は、Na/S電池の正極を$AlCl_3$-NaClなどの混合溶融塩に置き換えたNa/X型電池である。この電池には種々の溶融塩を用いることが可能なため、

(a)正極溶融塩の特性により作動温度を変えられ、Na/Sよりも低温での作動が可能である。その結果、材料面で著しく有利であり、また固体電解質隔膜の寿命も改善される。

(b)正極活物質として溶融塩に溶解する種々の物質を用いることができる。特に、酸性溶融塩系では、非常に酸化力の強い物質を正極に使用することが可能であり、その結果高起電力、高エネルギー密度、高エネルギー効率が期待できる。

などの特徴を有している。この型式の電池として最初に発表されたのは、Na/$SbCl_3$電池である。210℃において約2.8Vの起電力を有し、高いエネルギー密度と安定な充放電が可能であるこの電池は、有望な電池として評価されていたが、正極集電子の寿命という材料面の問題のため、現在は研究が停止している。筆者らが現在研究を進めているNa/S(IV)，Na/Se(IV)，Na/Te(IV)電池は、起電力がそれぞれ4.2V，4.1V，3.7Vという著しく高い値を示し、150~250℃で作動する電池である。この種の電池の作動特性は、β-もしくはβ"-アルミナの特性に著しく影響されるという問題があるが、200℃程度で作動する電池としては著しく高いエネルギー効率を示し、17ヶ月間の連続運転においても作動特性の劣化は認められず、長寿命特性を有する可能性が実証された。今後の課題は、固体電解質の改良と実用型セルにおける材料開発であり、さらに検討する価値のある電池といえる。

iii)iiiの型式としては$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるAl/FeS_2電池、iii)vの型式としてはβ-アルミナと$AlCl_3$-NaClを電解質に用いるNa/TiS_2，Na/VS_2などが研究されているが、紙面に限りがあるため、これらの電池の作動特性については省略することをお許しいただきたい。

3. 新しい溶融塩二次電池の展望

溶融塩二次電池の現状について述べてきたが、その将来展望について結論を下すことは容易ではない。なぜなら、現在用いられている溶融塩系は基本的にはわずか3種類であり、電池の活物質もしくは電解質として利用できる溶融塩系が多々存在する可能性が高い。特に、有機物を利用した室温溶融塩の応用やNa/X型電池に使用できる各種溶融塩について検討する必要があり、そのなかからさらに新しい電池が生まれる可能性があると考えられる。

S 2—4

新しいマイクロ電池の二次電池化の可能性

京都大学 工学部
竹原 善一郎

二次電池の歴史は古く，1859年に現在の二次電池の原型であるプランテの鉛蓄電池が，1899年にユングナーのアルカリ蓄電池が開発されている．その後の100年の間に，この二つの電池は多くの改良が加えられ，性能改善がなされてきたが，これ以外の実用二次電池はほとんど製造されていない．一方，最近の科学技術の進歩は電子機器，医用機器，コードレス家庭製品などの普及をもたらし，さらに地上だけではなく，人工衛星などの手段によって宇宙開発なども可能となってきた．そのため，これらに内蔵する密閉化された小型の高出力二次電池の開発が強く望まれるようになった．このような目的からアルカリ蓄電池が，その密閉化に成功し実用されているが，他にこれに十分代わり得る電池は開発されていない．しかし，二次電池を高性能化することは重要で，そのため新しい電池系を見出して行く必要がある．現在，やや大型化した電池には，酸化ニッケルと水素の組合わせからなるアルカリ電池が，小型のマイクロ電池には非プロトン性有機溶媒からなる電解質あるいは固体電解質とリチウム負極からなる組合わせの電池が期待され，研究が進められている．

1. 密閉化された二次電池に課せられる条件

電池は一般には図1に示すように，正極・活物質／電解質／活物質・負極の組合わせからなり，活物質と電解質との間で電気化学反応（放電反応），すなわち負極でアノード反応，正極でカソード反応が進み，外部に電気エネルギーを取りだす装置である．二次電池は，さらに，放電の逆方向に電流を流し（充電反応），活物質を再生し，繰り返し使用する．この場合，充電状態で活物質が安定であることは勿論であるが，充放電反応の可逆性（電気化学的，活物質の状態両面）がすぐれ，しかも，充電時の副反応によるエネルギー利用効率の低下，充放電の繰り返しによる活物質の電極からの脱落や不活性化による寿命の低下がないことが重要となる．さらに，密閉化するためには，充電時の気体発生による電池内圧の増加や電解質の分解による電解質の消耗などもあってはならない．このように多くの制約を伴なうため，密閉型の小型二次電池に適した電解質と活物質の組合わせを見出すことはむつかしい．従来の水溶液電解質を用いる電池では，正極活物質には金属酸化物が負極活物質には水素過電圧の大きい鉛，カドミウム，亜鉛などの金属が用いられた．この場合，二次電池となるためには，図2の(a)(b)の反応過程をとることが必要で，正極活物質にはPbO_2，NiOOH，負極活物質には，Pb，Cdが用いられる場合に限られた．水溶液を用いる場合，充電時に水が分解し，正極で酸素，負極で水素が発生する．そのため，電解質が消耗し，また，電池内圧が上昇する．アルカリ蓄電池では，

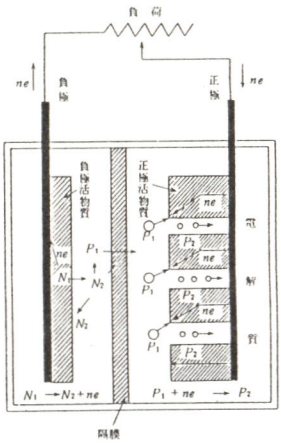


図1 電池の基本構成図

正極のNiOOH上で発生する酸素を，負極のCdが吸収し放電状態の$Cd(OH)_2$にもどる作用があるため充電時の水の分解が抑えられ，密閉化が可能となる．固体活物質と水溶液を組合わせた電池系では，NiOOH / KOH水溶液 / Cd系以外の新しい密閉型小型二次電池を見出すことは不可能に近い．

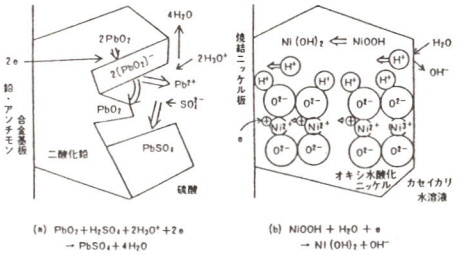


図2　固体二次電池活物質の放電反応

2．新しい小型二次電池の可能性

最近，電池に液状や気体の活物質を用いることが可能となった．また，電解質にも水溶液以外に，非プロトン性有機溶媒に塩類を溶解した溶液，溶融塩，固体が用いられるようになった．このように，電池の活物質，電解質が多様化されると，それらの組合わせの選択の範囲が広くなり，二次電池化できる組合わせが増えてくる．小型という点と，両極活物質の接触を抑えるという点からは液状活物質の利用は好ましくない．気体の場合，燃料電池の最近の発展から，二次電池用気体電極の開発も容易となり，気体を高密度の状態で電池中に閉じ込めることができれば小型二次電池を製作することが可能となる．NiOOH / KOH水溶液 / H_2系の電池は，負極にCdを用いるものに比べ，電解液の劣化しにくく，電池のサイクル寿命が長い電池として期待されている．

電解質に水溶液以外のものを用いる電池では，小型電池という点からは，非プロトン性有機溶媒溶液が固体電解質を用いるものを考えることができる．いずれも，電解質溶媒や固体の骨格が活物質と接触して分解しないことは勿論，強い酸化還元雰囲気となる充電状態でも分解しないことが要求される．活物質には，図2(b)のような反応をするものを選ぶのが好ましい．負極に金属を選んだ場合，$Me \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftarrows}} Me^{n+} + ne^-$ の型の反応で，金属の溶解と電析の反応を利用することも可能だが，充放電の繰り返しで，樹枝状の電析がおこるので，二次電池化はむつかしい．図2(b)の型のものでは，充放電の可逆性がよいという点から層間隔の広い層状化合物の利用が好ましい．とくに，NiOOHと類似の構造をもつTiS_2は $TiS_2 + Li^+ + e^- \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftarrows}} LiTiS_2$ の反応を進めることができるので，非水系リチウム二次電池の活物質として期待できる．その他，多くの無機化合物がこの種活物質として考えられるが，二次電池活物質として用いるには，Li^+の出入りに対する可逆性が良好になるよう改質することが必要である．また，炭素の化合物はアニオン，カチオンいずれも活物質中に出入りさせることができるので，二次電池の正または負極活物質として考えることができる．ポリアセチレンなどが期待されている．図3の単極電位の差の大きいものをそれぞれ正，負両極活物質に選ぶとよい．このような組合わせによる小型密閉型二次電池の開発の可能性は非常に高いが，電池の保存性，電解質の安定性，サイクル寿命などさらに解決されねばならない問題も多い．

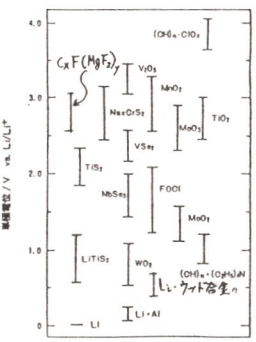


図3　種々の化合物がリチウムなどとトポ化学的化合物をつくる場合の電極電位の範囲

Z. TAKEHARA

D114　　水素吸蔵合金の電池への応用

松下電器（株）　中央研究所
°生駒宗久　川野博志　蒲生孝治　森脇良夫　柳原伸行

1．目　的

現在、実用化されている二次電池の代表的なものとして、Ni－Cd蓄電池、Pd蓄電池などがある。これらの電池は一般用途に広く利用されており、さらにエネルギー密度が高く、サイクル寿命が優れて、しかも低公害な新しい二次電池の開発が要望されている。

このような背景から、近年、電気化学的に水素の吸蔵・放出が可能な水素吸蔵合金を負極（水素吸蔵電極）とするアルカリ蓄電池が検討されている。

本報では、各種水素吸蔵合金について充放電特性を調べ、アルカリ蓄電池用負極としての可能性を検討した。

2．方　法

合金試料は、純度99.5％以上の金属を各組成比に配合し、アルゴン雰囲気中で高温アーク溶解させて作製した。これらの合金を38μm以下の粉末に粉砕し、発泡状ニッケル（3 cm×3 cm×0.12 cm）の内部に約2gづつ充填し、1.8 ton／cm^2の圧力で加圧したものを水素吸蔵電極とし、充放電特性を調べた。Ti_2Ni電極は焼結式（真空中、900℃、1時間）を、他の電極はペースト式（ポリエチレン樹脂7.5 wt.％）を採用した。Cd電極は、CdO粉末を発泡状ニッケル（ペースト式）に充填したものを用いた。電解液は比重1.30 KOHを用い、測定は大気圧下で行った。

3．結　果

3－1　放電曲線の平坦性　　図に示す各種水素吸蔵電極の放電特性から、電極a，bは電極cに比較して、放電曲線の平坦性は良好である。これは、水素吸蔵合金の平衡水素圧の平坦性と関係すると考えられ、水素平衡圧の平坦性の良好な合金材料が負極として適している。また、電極a，bは放電電位がdに比較して高いことがわかった。

3－2　放電容量　　電極aは常温で数気圧の平衡水素圧を持つ材料であり、充電時には水素発生を伴い、放電容量は小さい。しかし、電極b，cは常温で1気圧以下の平衡水素圧を持つ合金であり、充電時にはほとんど水素発生は認められず、20℃では電極aよりも大きな放電容量を示し、温度による放電容量の変化も比較的小さいことが推測される。以上のことより、水素吸蔵合金は、蓄電池用負極として利用できる。

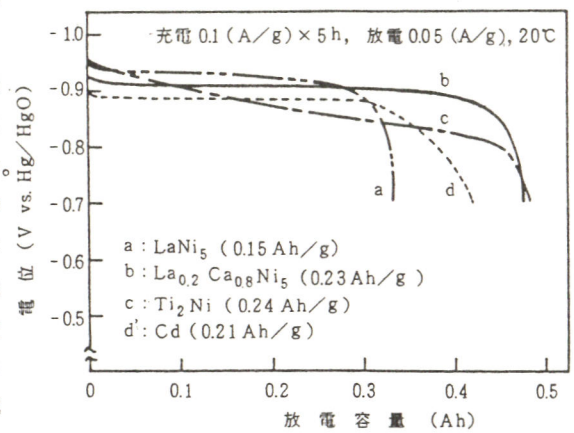


図　各種水素吸蔵電極の放電特性（5サイクル目）

M．IKOMA，H．KAWANO，T．GAMO，Y．MORIWAKI，N．YANAGIHARA

D115

ポリピロールを利用した高密度電池における充放電特性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，遠坂哲彌

1．目的　高密度電池としての可能性をもつポリピロールに注目し、ポリピロールへのアニオンドーピング—脱ドーピング過程、およびポリピロール電極とリチウム電極との組み合わせによって構成したリチウム－ポリピロール電池の充放電特性をＦＦＴインピーダンス法から解析することを目的とした。

2．方法　重合溶液には、10mMピロール，0.1M $LiClO_4$/プロピレンカーボネート（PC），0.1M $LiBF_4$/PC.電解液には、1M $LiClO_4$/PC，1M $LiBF_4$/PC を使用した。ベース電極は白金，対極は白金板，参照極はLi/Li^+を用いた。ポリピロール膜は、4.4 Vの定電位酸化重合より膜厚をクーロン数で制御して作成した。リチウム－ポリピロール電池は負極にＬｉシート，正極にアニオンドープを行ったポリピロールを用いた。

3．結果　Fig 1に重合通電量96mC·cm^{-2}のポリピロール電極の電流—電位曲線を示した。図よりアノード電流の立ち上がりは、いずれも2.7Ｖ付近であるが、立ち上がり方はClO_4^-ドーピングの方が急激である。一方カソード電流は、それぞれ3.2 V (ClO_4^-脱ドーピング)，3.0 V（BF_4^-）でピーク値を示している。これらのことからClO_4^-イオンの方がドーピング—脱ドーピングが容易におこることがわかり、電池を構成する際はClO_4^-の方が有利であると考えられる。Fig 2は、ＰＣ中でのポリピロール膜へのClO_4^-ドーピング過程のインピーダンス表示である。図より実軸から45°傾いた直線が得られることから、電荷移動の抵抗は小さく、反応が拡散支配であると考えられる。またドーピングの進行とともに実軸からの傾きが増加していることからポリピロール膜の容量成分の寄与も考えられる。Fig 3に各ドーピングレベルまでの充放電時におけるリチウム－ポリピロール電池の電池電圧変化を示した。充電時では、初期ドーピングレベルで電圧上昇がみられ、放電時では、どの充電レベルからのものでも2.7Ｖ付近から電圧の急低下がみられる。これは、充電時ポリピロール膜の表面付近に比較的高密度にドープされたアニオンが膜の内部へ拡散する以前に放電させているため、表面のアニオンドーパント濃度の著しい減少がおこり、その結果2.7Ｖ付近からの急激な電位低下が生じると考えられる。

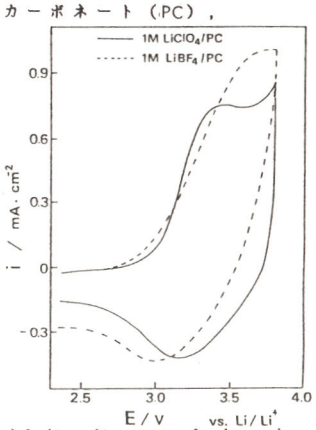


Fig.1 Cyclic voltammograms of polypyrrole coated electrode (prepared using 96mC·cm^{-2} of charge) at doping-undoping process in various solutions at 50mV/s.

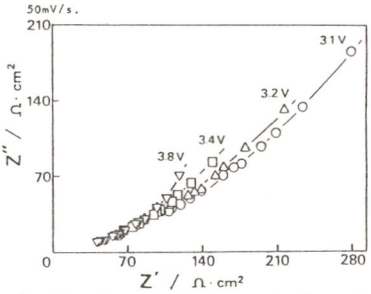


Fig.2 Impedance representations of polypyrrole coated electrode (prepared using 96mC·cm^{-2} of charge) at anion doping process in 1M $LiClO_4$/PC.

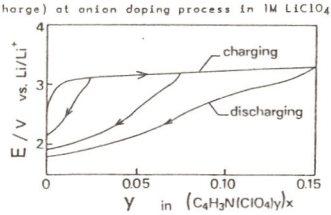


Fig.3 Cell voltage of $(C_4H_3N)_x$-Li battery as function of y for charging-discharging process at 0.1mA·cm^{-2}. Polypyrrole film prepared using 96mC·cm^{-2}.

Y. Yatsuda, H. Sakai, T. Osaka

D116

リチウム二次電池用正極活物質としての $(Nb_xV_{1-x})_2O_5$ $(0 \leq x < 1)$ の充放電特性

岩手大　工学部　○熊谷　直昭　石山　一郎　丹野　秋

1. 緒言　近年、高エネルギー密度をもつ非水系リチウム二次電池についての研究が活発に行なわれている。我々はこれまでに Nb_2O_5、V_2O_5 等の酸化物を正極活物質に用いた非水系リチウム二次電池の充放電特性および構造変化等について検討し、報告してきた。本報告では Nb_2O_5 と V_2O_5 の中間組成からなるニオブバナジウム酸化物を新しい正極活物質として取り上げ、その放電および充放電挙動について検討した結果を報告する。

2. 実験方法　正極活物質の $(Nb_xV_{1-x})_2O_5$ は、金属Nb粉末を空気中で加熱酸化して得た Nb_2O_5 と特級試薬の V_2O_5 を種々のモル比で混合し、空気中で800℃3日間加熱することにより合成した。これらの酸化物を導電剤のグラファイトと混合、成型して電極とした。電解液は1M $LiClO_4$-PCを用い、Li負極はLi片をNi網に圧着し、参照極はNiリード線にLiをつるし電解液と同じ溶液に浸して用いた。定電流、25℃で放電、充電しそのときの電位を自動記録させた。

3. 結果　Fig. 1に Nb_2O_5-V_2O_5 系の状態図を示す。これより800℃においては10～50モル%の V_2O_5 の範囲で $(Nb_xV_{1-x})_2O_5$ の固溶体が生成することがわかる。この中から $(Nb_{0.9}V_{0.1})_2O_5$、$(Nb_{0.75}V_{0.25})_2O_5$ および $(Nb_{0.5}V_{0.5})_2O_5$ の三種の化合物を合成した。H'はH型の Nb_2O_5 の構造と少しずれた構造をもつことを示しており、得られた $(Nb_xV_{1-x})_2O_5$ のX線回折図はいずれも文献と一致している。Fig. 2には酸化物電極のOCVおよび放電曲線を示す。OCVは放電初期の～20 mAhg^{-1}に3V付近の第1段電位域、2.5V付近の第2段域およびより低い1.7V付近の第3段域の段階的な曲線を示す。これから得られるエネルギー密度は活物質当たり約500 Whkg^{-1}とかなり大きい。第1段目の放電容量は V_2O_5 含量によって変わらず、また、V_2O_5 のOCVと一致しており、これは未反応の V_2O_5 または酸化物表面層の V^{5+} の放電によると思われる。しかし、第2段域の容量は V_2O_5 含量にほぼ比例して増すことが認められ、これはバルクの V^{5+} の放電によるであろう。さらに、第3段放電域は Nb_2O_5 のOCVと一致しており、Nb^{5+} の放電によるものであろう。これらの放電曲線にもOCV曲線と対応して段階的な変化がみられる。

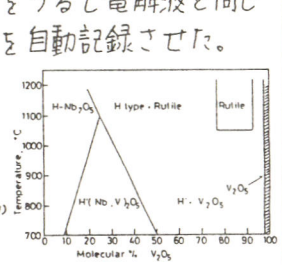


Fig. 1 A schemanic diagram of the phases observed in the Nb_2O_5-V_2O_5 system
H' : Deviative H-Nb_2O_5

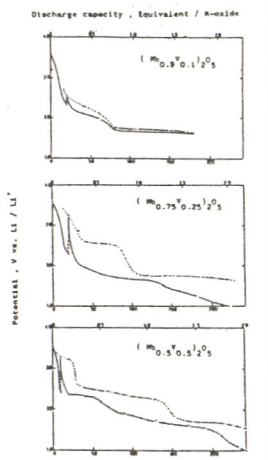


Fig. 2 OCV and discharge curves of the oxide cathodes
Current density : 0.20 mA cm^{-2}, Electrolyte : 1M $LiClO_4$-PC
Temperature : 25 C , (—●—) : OCV curve , (—○—) : Discharge curves. OCV was determined on standing for 20 after discharge.

これらの酸化物電極の 0.2 mA cm^{-2} での充放電繰り返し結果を示す。いずれの酸化物もかなりの繰り返しが可能であり、たな、$(Nb_{0.75}V_{0.25})_2O_5$ の組成のものな10サイクル後でも約130 mAhg^{-1}の充放電容量の下に最も優れた挙動を示すことが分かる。さらに0.6 mA cm^{-2}でも同程度の繰り返し容量が得られた。

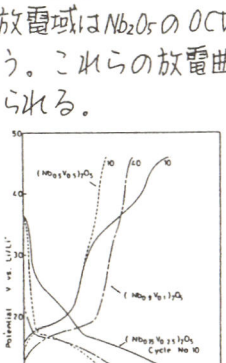


Fig. 3 Charge - discharge cycles of several niobium-vanadium oxide electrode at a current density of 0.20 mA cm^{-2} with 1M $LiClO_4$-PC
Temperature : 25°C

参考文献 1) Brown and Hummal, Trans. Brit. Ceram. Soc. 64(9), 419(1965)

D117

リチウム非水系電池二酸化チタン正極中でのリチウムの拡散の可逆性と電解質溶媒の効果

京都大学工学部

竹原善一郎，能間俊之，○金村聖志，西村睿彦

1．目　的　リチウム電池の正極活物質として、種々の金属酸化物が考えられ、実用化されているものもある。これらの中で、正極活物質に二酸化チタンを用いた場合の放電は、リチウムイオンのトポ化学的な反応で進み、放電後期には、別の相の生成が起こると考えられている。しかし、律速反応と思われるリチウムイオンの固相中での拡散については、未解明の部分が多い。そこで、二酸化チタン固相中でのリチウムイオンの拡散、およびそれに及ぼす溶媒の効果を、主として交流インピーダンス測定による解析から検討した。

2．方　法　二酸化チタンは、チタン板のシュウ酸によるエッチング後、酸素中で440°Cの熱処理を加えて作製した。交流インピーダンスは、高速フーリエ変換(F.F.T.)を用いて、90 Hz ～ 4.42 kHz の周波数範囲で測定した。PC，γ-BL，DMSOの3種を溶媒に用いた。

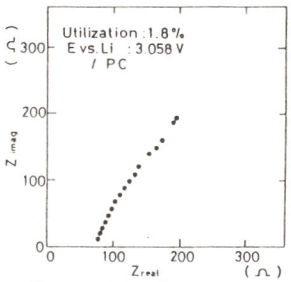


Fig.1　Cole-Cole プロット

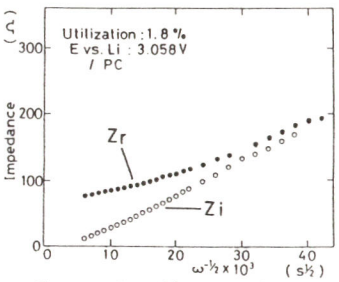


Fig.2　Randles プロット

3．結　果　得られたCole-Coleプロット(Fig.1)，Randlesプロット(Fig.2)を示す。Fig.1では，電荷移動律速を示す半円が得られず、傾きが45°よりも大きい直線だけが得られた。傾きが45°より大きくなる原因を酸化物皮膜のインピーダンスと考え、Fig.3に示す等価回路を用い、解析した。

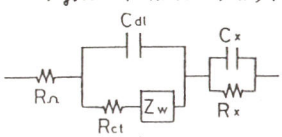


Fig.3　等価回路

また、Fig.2のRandlesプロットでは、高周波数領域で、Zrealと$\omega^{-1/2}$の間に直線関係が成りたっている。この時の傾きσは次式で与えられる。

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left(\frac{1}{D_O^{1/2}C_O^*}+\frac{1}{D_R^{1/2}C_R^*}\right) \quad (A;\text{真の反応表面積})$$

上式に$D_O = D_R = D$の仮定を入れることにより、σの値から$A\sqrt{D}$の値が求められる。得られた結果をFig.4に示す。Fig.4から、$A\sqrt{D}$の値は、溶媒によっては、それほど異っていない。これから、二酸化チタン固相中のリチウムイオンの拡散には、溶媒は大きい影響は、及ぼさないと思われる。

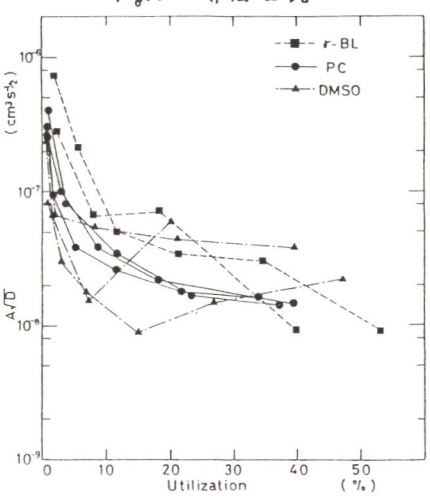


Fig.4　種々の溶媒中における活物質の放電割合による拡散定数の変化

Z.Takehara, T.Nohma, K.Kanamura, T.Nishimura.

D118

ポリアニリンを用いる2次電池(III)

広島大学 工学部　木谷皓，°賀屋雅詔，佐々木和夫

1. 諸言

本研究室では，電気化学的に合成したポリアニリンフィルムの性質について研究を進めており，昨年の電池討論会では，ポリアニリンフィルムをLi電池の正極活物質へと応用した場合の電池の特性について発表した。これは，近年研究が盛んである導電性ポリマーへのアニオンのドーピングという性質を利用し，電池の活物質としてポリアニリンを用いたものである。ところで，このポリアニリンはもともと水溶液から電位走査法にて合成したものであり，合成の際にも膜自身の酸化還元波が観察され，さらに空気中にて容易に取り扱うことができるため，今回は同フィルムを用いて，亜鉛を対極とする水溶液系の電池を組み，その電池の特性について検討をしたので報告する。

2. 方法

正極活物質のポリアニリン(PAn)フィルムは，0.1M-アニリン＋0.1M H_2SO_4 水溶液を用い，Pt板上に，電位幅 −0.2V ～ +0.8V (S.C.E.)，走査速度 100mV/秒 で，電位走査法にてフィルム状にPAnを合成した後，水洗したものを用いた。電解液は，1M $ZnSO_4$ 水溶液または同溶液に H_2SO_4 を加えてpHを低下させたものを用い，対極には市販の粒状の亜鉛を用いた。電解槽および参照電極室は恒温槽にて30°Cに保った。充放電試験はすべて室温で行ない，充電はガルバノスタットにて定電流充電を，また放電は定負荷抵抗を用いて行なった。

3. 結果

代表的な充放電曲線を図1に，また得られた結果を要約し以下に示す。

1) 充電後の開路電圧は，充電深度により異なるものの，約1.2～1.6Vであった。

2) 20KΩ定負荷放電試験による放電曲線は，小さなプラトーをともなうが，時間の経過とともに電圧は減少し，0.9V付近で電圧の降下が大きくなった。さらに放電させ0.75Vを放電終止電圧とした。

3) 充放電サイクル試験の結果電池の特性の劣下が現われず，2次電池の活物質として有用であることがわかった。

4) 充放電試験による電気量効率は90%以上の値を示した。

5) 最大放電容量は，前回発表した非水系電池(106Ah/kg)の場合と同様に，100Ah/kgを上回る容量をもっていることがわかった。

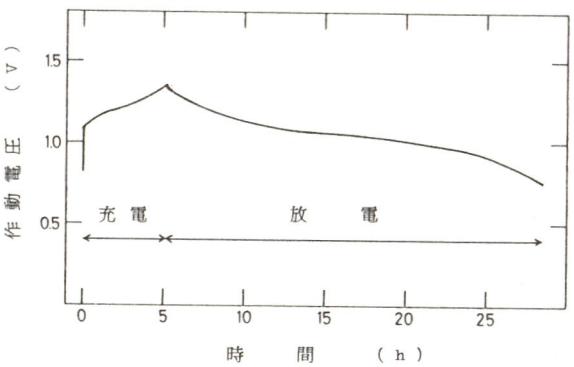


図1　ポリアニリン—亜鉛電池の充放電曲線

A.Kitani, M.Kaya, K.Sasaki

D119

新正極活物質群 MX_5 の電池特性

日本電信電話公社 茨城電気通信研究所
○岡田重人、大塚秀昭、山木準一、岡田武司

1. 目的

インターカレーション反応を前提としたLi2次電池の正極活物質として、Liに対しそのホストとなりうる各種低次元物質が広く検討されている。中でも遷移金属カルコゲナイド MX_n は、M,X,nの組み合わせによって TiS_2 や $NbSe_3$ をはじめとする多種多様の低次元導体を供給している。特にnの変化に伴なう次元性及び電池特性の系統性は興味深く、この系特有の研究テーマである。本報告ではその一環として、1次元的鎖状 MX_3 チェインが2次元的層状 X_2 レイヤーに織り込まれた3次元的トンネル状構造を持つ MX_5 (Fig.1) の正極特性の検討結果を $ZrTe_5$ を中心に述べる。

2. 実験

ZrとTe両元素を所定モル比にて混合の上、ハロゲン気相成長法により420/470℃の温度勾配で約1ヶ月間加熱した所、低温側に約1cm長の針状単結晶、高温側に粉末結晶を得た。粉末X線回折により $ZrTe_5$ と同定され、その格子定数は $a=3.92$ $b=14.62$、$c=13.77$ Åと求められた。正極活物質には粉末結晶を用い、導電剤(炭素粉末)、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と共に77.8:18.5:3.7 wt%で混合の上、ロール成型して正極ペレットとした。電解液には1M·$LiClO_4$-PC/DME(1:1)を用い、Liを負極としてボタンセル(23mmφ、2mmt)を作製し、これにより電池特性を測定した。

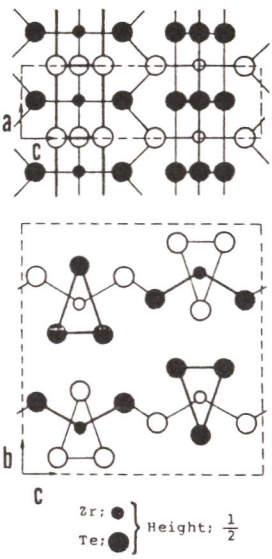


Fig.1 Structure of $ZrTe_5$.[1)]

3. 結果

簡単なリダクションモデルから予想すると次式の様に MX_5 は、MX_2 の1電子、MX_3 の3電子、MX_4 の5電子関与を凌ぐ7電子関与相当の放電容量が期待される。

$$M^{4+}(X^{2-})(X_2^{2-})(X_2) + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow (Li^+)_7 M^{3+}(X^{2-})_5$$

放電試験の結果(Fig.2)、擬似開放電位(QOCV)と0.5 mA/cm² 定電流の放電プロファイルはよく一致しており、1V終止までの放電関与電子数は12電子(450 Ah/kg、2700 Ah/ℓ)に達した。また、4電子目を境いに放電電圧及び過電圧の異なる2つの相が存在していることがわかった。

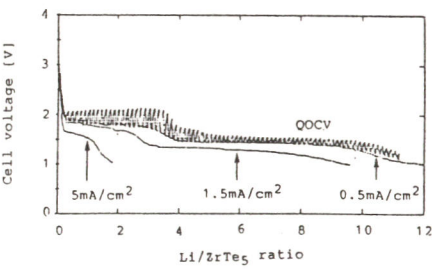


Fig.2 Discharge curves of Li/$ZrTe_5$.

1) S.Okada, T.Sambongi, M.Ido etal:J.Phys.Soc.Jpn. 51 ('82) 460
S.Okada, H.Ohtsuka, J.Yamaki, T.Okada

D120

ジアルコキシエタン系電解液を用いるリチウム二次電池

山口大学 工学部　松田好晴,○森田昌行,妻田壮史

1. リチウム電池の二次電池化においては，電極，特にLi負極の充放電効率を高めることが重要な課題の一つとなっている．この目的のために，新しい電解液の開発が種々試みられているが，本研究では，1,2-ジメトキシエタン（DME）およびその誘導体（三菱油化(株)にて合成）を主成分とする電解液中でのLi極の充放電挙動について検討した．

2. 使用した溶媒およびそれらの誘電率と粘度をTable 1に示す．ジアルコキシエタン単独溶媒に対しては電解質の溶解度は低く，溶液の電気伝導度も低いため，共溶媒としてプロピレンカーボネート（PC）を体積比1:1で混合して使用した．これら溶媒は常法により脱水精製した．電解質塩には真空乾燥した$LiClO_4$と$LiBF_4$を使用した．測定セルには，内容量約2 cm^3のテフロン製小型セルを用いた．試験極にはLi箔（13 mmφ，0.2 mm厚）を使用し，対極および参照極にもLiを使用した．充放電挙動は，主として，電位規制下での電流-電位曲線，および定電流分極下での電位-時間曲線などを測定することにより検討した．実験はすべて乾燥Ar雰囲気下，室温（18-20 ℃）で行なった．

3. 溶媒の誘電率と粘度は電解液の伝導度に関係する因子であるが，Table 1に示すように，DMEの一方の-OMe基を-OEt，-OiPr，-OnBu，-OiBuと変えるにつれ，誘電率は低下し，粘度は増加する傾向にあった．Fig. 1は電解質として1 mol dm^{-3}の$LiClO_4$を含む各溶液中でのLi極の電流-電位曲線である．測定は，まずアノード（放電）方向に分極し，続いてカソード（充電）方向に分極する手順で行なった．アルコキシ基の炭素鎖が長くなるにつれカソード分極は大きくなり，限界電流も小さくなる傾向を示した．アノード分極においても限界電流は同様の傾向を示したが，可逆電位に近い電位では，炭素数の分極に及ぼす影響は小さかった．定電流分極下での電位時間曲線からも同様の結果が得られたが，充放電時の電位の安定性はPC-DME系よりもPC-EME系の方が良いことがわかった．これらの結果をLi^+イオンに対する溶媒分子の配位，すなわちLi^+イオンの溶媒和の強さなどと関係づけて考察した．

Table 1 Relative permittivity (ε_r) and viscosity (η) of the solvents at 30°C

Solvent	ε_r	η/cP
DME (Me–O–O–Me)	7.21	0.41
EME (Me–O–O–Et)	5.58	0.47
MiPE (Me–O–O–iPr)	4.89	0.51
nBME (Me–O–O–nBu)	4.41	0.69
iBME (Me–O–O–iBu)	4.19	0.64

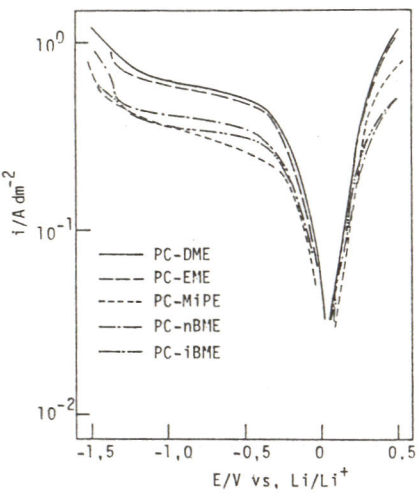


Fig. 1 Current-potential curves of Li electrode in the mixed electrolytes.

Y. Matsuda, M. Morita, S. Kanameda

D121

エーテル系溶媒を含む有機電解液を用いるリチウム二次電池の充放電特性

山口大学工学部　松田好晴，○高田堅一，森田昌行

1. リチウム二次電池の実用化を妨げている充放電特性や電解液の伝導度などがある。そのため，これまでに種々の溶媒－電解質塩系が研究されてきた。本研究ではリチウムとの反応性が比較的低いと予想される1,3-ジオキソラン(DOL)およびその誘導体〔宇部興産(株)中央研究所で合成されたもの〕とテトラヒドロフラン(THF)およびそれらの混合系を溶媒とする電解液を使用し，リチウム極の充放電効率などを検討した。

2. リチウム極の電極特性はビーカー型セルを用いて測定した。分極曲線および充放電曲線の測定には，ニッケル網に圧着したリチウム箔を試験極および対極に使用し，参照極にはリチウム片を使用した。充放電効率の測定には試験極にニッケル板を使用した。効率は2mA/cm^{2}で100秒間充電し，ひき続き同じ電流で1.5V vs.Li/Li$^+$まで放電し，その後50秒間休止するサイクルにおける(放電電気量)/(充電電気量)から求めた。溶媒は蒸留により脱水精製し，電解質塩には主として真空乾燥したLiBF$_4$を使用した。電解液の調製および電気化学的測定はすべてアルゴン置換されたドライボックス中，室温(18-20°C)で行なった。

3. 使用した電解液の種類とその電気伝導度をTable 1.に示す。DOL，THFそれぞれの単独溶媒を用いるよりもDOL－THF混合系(体積比1:1)を用いる方が電気伝導度は高くなった。しかしDOLのかわりに2位をメチル基で置換した2-メチルジオキソラン(2MDOL)，2,2-ジメチルジオキソラン(2,2DMDOL)を用いた場合はTHF単独よりも伝導度は低くなった。分極曲線を測定したところDOL－THF混合系を用いた場合が，還元電流，酸化電流ともっとも大きく，分極が小さいことがわかった。Fig. 1.にサイクルを繰り返すことによるリチウム極の充放電効率の変化を示す。DOLをTHFに混合することにより充放電時の分極は小さくなったが，充放電効率には混合による著しい効果は認められなかった。これらの結果をもとに電解液溶媒の充放電挙動に及ぼす影響について考察した。

Table 1. Conductivity of the electrolytic solutions(30°C)

Solution ($LiBF_4$; 1 mol dm^{-3})	κ (Ω^{-1}cm^{-1})
 (DOL)	1.54×10^{-3}
 (THF)	1.80×10^{-3}
DOL-THF	2.33×10^{-3}
 (2MDOL)-THF	1.32×10^{-3}
 (2,2DMDOL)-THF	0.96×10^{-3}

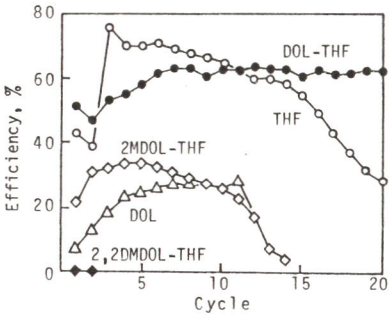


Fig.1. Variation of efficiency with cycle number.

Y. Matsuda, K. Takata, M. Morita

D201

リチウムイオンを含む有機非水電解液中での活性炭電極のカソード特性

（山口大学工学部）　○高須芳雄　椎木政夫　松田好晴

1．活性炭は、黒鉛に類似の結晶子から構成されていると言われている。結晶子の炭素平面の隙間に、リチウムイオンがゲストとして取り込まれる現象がスムーズに起こるならば、活性炭をリチウム電池の正極として利用できる可能性がある。本研究では、活性炭正極へのリチウムのインターカレーションの有無を確めると共に、電解液組成と放電特性との関係、及び活性炭の結晶構造変化について検討した。

2．まず、数種類の活性炭それぞれにつき電極を作製し、その放電特性を測定したところ、石炭を原料とする活性炭GL-30（ニ村化学）〔150mg〕をポリエチレン〔25mg〕で固めた電極が最も良い放電特性を与えたので、この電極について実験した。対極には、Ni網に金属リチウム薄を圧着したもの、参照極にはSCEを使用し、また、全ての操作はArを満たしたドライボックス中で行った。本研究では、電極特性を定電流放電時の電位変化の挙動に基づき評価した。電極中に取り込まれたリチウム量は、電解後原子吸光法により、また、放電に伴う結晶構造変化の過程は、電解後X線回折法により調べた。

3．Fig.1 に、3種類の1:1の混合溶媒、及び3種類の単独溶媒それぞれに、過塩素酸リチウムを1mol·dm^{-3}溶解した電解液中におけるGL-30活性炭電極の定電流放電曲線を示す。図にみられるように、PC＋DME（1:1）混合溶媒が最も良好な放電特性を与えている。PC－DME－$LiClO_4$系電解液中、−3.0Vまで放電した電極内のリチウム量を、原子吸光法により定量したところ、炭素6原子に対してリチウム1原子がインターカレートしていることがわかり、この量は全放電電気量がリチウムイオンの放電に消費されたことを示している。更にX線回折法により、活性炭の結晶構造の変化が観察された。Fig.2 は、PC＋DME（1:1）混合溶媒に、種々の電解質塩をそれぞれ1mol·dm^{-3}溶解した電解液中におけるGL-30活性炭電極の放電特性を示している。$LiClO_4$や LiBr を含む電解液中での正極の放電曲線は、約−2Vにプラトーを生じるが、$LiBF_4$や$LiPF_6$を含む電解液中での場合は共に、約−0.8Vに短いプラトーを生じた後、電位が急激に低下する。放電後の電極のX線回折スペクトルも両グループに大きな違いがみられた。

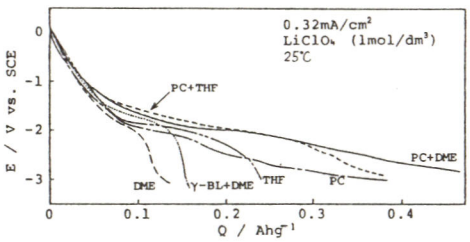


Fig.1 Discharge curves of A.C.(GL-30) electrodes in various electrolytic solutions.

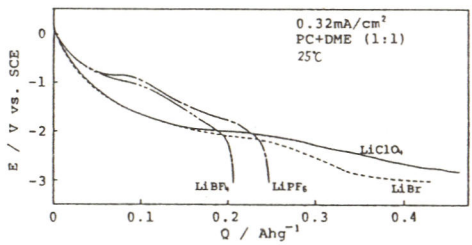


Fig.2 Discharge curves of A.C.(GL-30) electrodes in various electrolytic solutions.

Y.Takasu, M.Shiinoki, Y.Matsuda

D202

フタロシアニンを正極活物質に用いるリチウム電池のガス発生特性

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，岡田武司

1.目的　我々は高性能リチウム二次電池の開発を目指し，これまで種々の正極活物質や電解液についてその電池特性を研究してきた．このなかでフタロシアニン錯体(MPc)を正極活物質に用いるリチウム電池は，1分子当たりの関与電子数が多いばかりでなく，MPcの結晶構造が層状であることからインターカレーション反応を利用する二次電池の有力な材料の一つと目されてきた。しかし，ある種のMPcを正極活物質に用いた電池から電解液の分解生成物と思われる多量のガスが見出された．本研究では，MPcを正極活物質に用いたリチウム電池におけるガス発生反応の触媒作用を見出し，ガス発生反応に関する電気化学的考察を行なったのでこれを報告する。

2.方法　種々のMPcと炭素粉末を良く混合し，結着剤としてPTFEを加え正極材料とした。電解液としては1M $LiClO_4$/PC(プロピレンカーボネート)を用いた。乾燥アルゴン雰囲気下で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が効率良く測定できる様にした。発生ガス量は真空ライン中の油マノメータでガスの成分はマススペクトロメータで同定した。

3.結果　種々のMPcを正極活物質に用いたリチウム電池の3mA定電流放電を行ない，その時発生するガス量を測定した．発生ガスの主成分はプロピレンで(1)式の反応により発生したものと思われる。

$$PC(C_3H_6CO_3) + 2e \longrightarrow C_3H_6 + CO_3^{2-} \qquad (1)$$

Table 1は，ガス発生量の流した電気量に対する割合を示した表である。ガス発生量は(1)式の様な2電子反応を想定して通電量との比をとった。一般に中心金属が亜族のMPcでガス発生量の通電量に対する割合が多く，これらのMPcにはガス発生に関する触媒作用があると予想された。Fig.1はTable 1に示した割合を，MPcの酸化電位に対してプロットした図である。図より酸化電位の低いMPcほど触媒作用が大きいことがわかる．従がって(1)式のガス発生反応における律速段階はMPcからPCへの電荷移動過程であると考えられる。しかし鉄フタロシアニン(FePc)について放電電圧変化に対するガス発生速度の変化を調べたところ，両者に明確な関係は見出せなかった．競争反応の存在や，電池反応で生成するリチウムとの層間化合物が触媒として働らく反応などが考えられる。

Table 1. Gas evolution ratio against total capacity.

MPc	Q_{gas}/Q_{total}(%)
H_2Pc	5.05
Li_2Pc	4.25
Na_2Pc	0.90
CrFPc	15.88
MnPc	27.40
FePc	63.20
CoPc	46.50
NiPc	20.41
CuPc	4.42
GaClPc	0.89
AgPc	11.89
CdPc	0.89

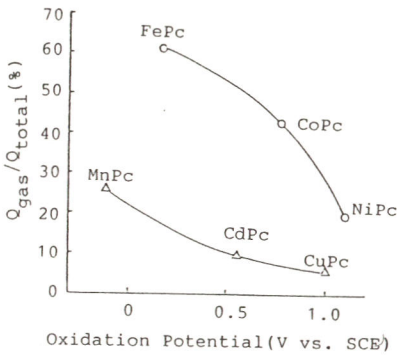


Fig.1. Electrochemical activity for gas evolution plotted against the first oxidation potential.

M.Arakawa, J.Yamaki, T.Okada

D203

フッ素系黒鉛層間化合物より合成した$(C_2F)_n$の熱処理による構造及び電気化学的特性の変化

京都大学工学部　渡辺信淳，°守家浩二，萩原理加，中島剛

[目的]　前回、黒鉛層間化合物(GIC)を経由することにより、従来の直接フッ素化法に比べて短時間で合成できる$(C_2F)_n$の放電特性について報告した。[1] 今回はこの方法によって合成した$(C_2F)_n$をフッ素雰囲気中で熱処理し、その構造、放電特性の変化を調べた。

[方法]　マダガスカル産天然黒鉛(61~74μm)、2800℃熱処理石油コークス(10~15μm)を用いてフッ素とMgF_2の黒鉛層間化合物を室温で合成し、ひきつづきフッ素雰囲気中で昇温することにより熱分解と再フッ素化を行ない、$(C_2F)_n$を得た。[1] これをフッ素雰囲気中各々400℃, 500℃, 600℃で24時間熱処理した。得られた試料は元素分析、^{19}F-NMR、ESR、X線回折等で分析し、更に1M-$LiClO_4$-PC溶液中でリチウムを対極とし放電特性を調べた。

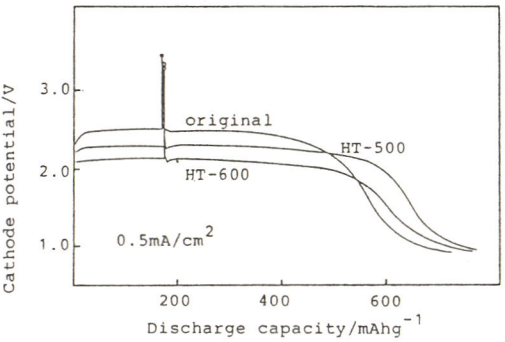


Fig. 1 Discharge characteristics of heat treated $(C_2F)_n$ prepared from Madagascar natural graphite (61-74μm) via graphite intercalation compound.

[結果]　図1に天然黒鉛より層間化合物を経て合成した$(C_2F)_n$を熱処理した試料の放電曲線を、図2に熱処理温度に対する放電容量、過電圧のグラフを示す。放電電位は熱処理温度が高くなるに従って低下したが400℃付近までは過電圧の増加は小さく、放電電位の低下はOCVの低下による。それ以上の温度ではOCVの低下は小さく過電圧が増大することによって放電電位が低下した。また図2に示したように放電容量は400℃付近までに約10~15%増大し、その後ほぼ一定値に収束する。元素分析によるF/C比も400℃付近まで増加したが、これは今回合成した試料には、X線に対して非干渉性の未反応黒鉛組織が従来法によるものよりかなり多く存在し、熱処理によってフッ素と反応したためと考えられる。未反応黒鉛部では放電生成物である三元系化合物の分解が速やかにおこり、Li^+の移動短絡路を形成している[2]が、熱処理によって短絡路が減少し、過電圧が大きくなったとみなされる。更に^{19}F-NMR, ESR測定の結果をふまえ、通常法による$(C_2F)_n$の放電特性との違いについて検討を加えた。

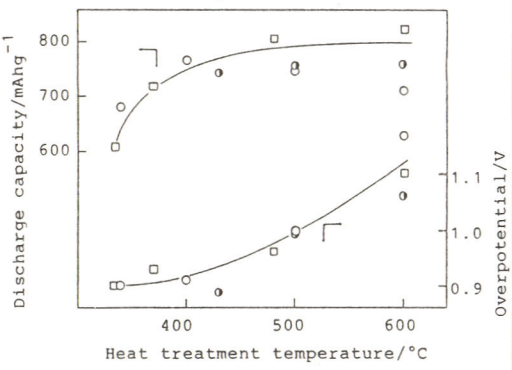


Fig. 2 Discharge capacity and overpotential of heat treated $(C_2F)_n$ prepared via graphite intercalation compound.

○ prepared from Madagascar natural graphite at 340°C
◑ prepared from Madagascar natural graphite at 430°C
□ prepared from 2800°C heat treated petroleum coke at 335°C

1) 渡辺、萩原、守家、中島；電化第50回予稿集
2) N.Watanabe, R.Hagiwara, and T.Nakajima; J.Electrochem.Soc. 投稿中

N.Watanabe K.Moriya R.Hagiwara T.Nakajima

D 204

フッ素化活性炭素繊維を正極とするリチウム電池(I)

京都大学工学部 °東原秀和，角野広平，渡辺信淳

1. 目的. $(C_xF)_n$ /Li電池の起電力や放電特性はグラファイト層間に固定されているフッ素の結合状態や$(C_xF)_n$の結晶性に強く依存することをこれまでに明らかにしてきた。芳香族骨格に囲まれた，Åオーダーの単分散的な微視的細孔構造を有する活性炭素繊維(ACF)を用いて，200°C以下の低温で，フッ素を炭素構造内に固定したフッ素化活性炭素繊維(F-ACF)を合成し，フッ素の結合状態と放電特性を調べた結果について報告する。

2. 実験. ピッチ系ACF(東洋紡KF-1500)を種々の条件(室温～200°C，P_{F_2} = 100～760 Torr.)でフッ素化し，各試料について F/C を決定した後，X線回折，IR，^{19}F-NMR，ESCAスペクトルによって，結晶構造，フッ素の結合状態を考察した。放電実験は，電解液として1M過塩素酸リチウム－プロピレンカーボネート溶液を用い，F-ACF正極とリチウム負極を組み合わせ，リチウム参照極で正極電位をモニターしながら行った。

3. 結果と考察. (1) ACFのフッ素化反応. X線回折の結果，反応温度≦100°C では $(C_2F)_n$ 類似の化合物，≧150°C では $(CF)_n$ と $(C_2F)_n$ の混合物が生成する。もとの繊維形態が完全に保持されたままフッ素化反応は進行するが，反応温度の上昇とともに生成物の色は黒→暗褐色→黄色→白色と複雑に変化する。(2) フッ素の結合状態. F-ACFの^{19}F NMRの吸収線スペクトルは広線中(δH_1)と狭線中(δH_2)の二成分からなり，δH_1は5.9G (20°C)～9.3G (200°C)と，反応温度に強く依存する。さらにδH_2 = 1.5Gの成分は105～293Kの温度範囲でmotional narrowingの現象を示し，電荷移動型の弱い結合をした状態でフッ素が炭素組織内に固定されていることを示している。他のスペクトルの結果もこれを支持している。(3) 放電特性. Fig 1に反応温度とOCVの関係，Fig 2に定電流放電曲線を示した。反応温度が低いほどOCVは高くなり，天然黒鉛より合成したフッ化グラファイト$(C_xF)_n$より0.05～0.5V高い値を与える。反応温度200°CのF-ACFは安定な放電電位を示し，利用率は80%以上に達する。特に200°C，300 Torr.で反応させたF-ACFはOCVが高く過電圧が低いため，従来のフッ化グラファイトに比べ約0.3～0.4V高い放電電位を与えた。

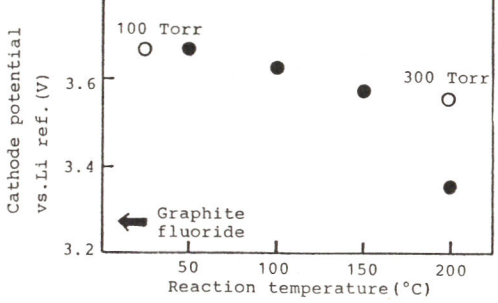


Fig. 1 反応温度に対するOCVの変化
(● ; フッ素圧 760 Torr)

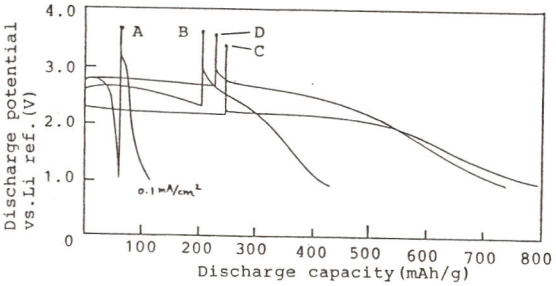


Fig. 2 0.5 mA/cm² における定電流放電曲線
反応条件 A; 100°C 760 Torr B; 150°C 760 Torr C; 200°C 760 Torr D; 200°C 300 Torr (Aのみ回復後 0.1 mA/cm² で放電)

H.Touhara K.Kadono N.Watanabe

D205

V_2O_5単結晶のPC溶液中における電極挙動

慶應義塾大学　理工学部

°中川和明，高山剛弘，村主欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　　二次電池正極材料として注目されている五酸化バナジウムの単結晶をとりあげ，その非水溶液中での 1価金属イオンの挿入過程に対する結晶の異方性およびカチオン種による差異などを検討した。

2．方法　　五酸化バナジウム単結晶は溶融物を徐冷方法で作成し，単結晶のへき開面である(010)面とそれにそれぞれ垂直な 2面を電極面とする 3種の試料電極を作成した。また電解液には，1Mの過塩素酸塩プロピレンカーボネート溶液を用い，カソード反応過程の測定はクロノポテンシオメトリで数種の電流密度について行なった。異方性に関する測定では Li^+/V_2O_5系を用い，またカチオン種の差異に関する測定では(001)に平行な面の電極を用い，Li^+/V_2O_5　Na^+/V_2O_5，Ag^+/V_2O_5系について測定した。

3．結果　　図 1に過塩素酸リチウム溶液を電解液とした 3種の電極についてのクロノポテンシオグラムを示す。これにより，カソード反応の異方性が明確に認められる。このグラフについて過電圧ηをとり検討すると

$$-\eta = \frac{kj}{\sqrt{\pi D}} t^{0.5} - \frac{m}{j_o} j \qquad (1)$$

式(1)の一次元拡散の近似式が通電の初期において適用でき，ここから各電極について挿入された金属イオンの拡散定数D を含む項が得られた。その結果，拡散定数は＜001＞，＜100＞，＜010＞ 方向の順で小さくなった。また拡散定数が最も大きい(001)に平行な面の電極について， 3種の電解液を用いた場合のクロノポテンシオグラムを図 2に示す。これについても初期について式(1)が適用でき，それぞれについて拡散定数D および交換電流密度j_oに比例する項が得られた。ここでの拡散定数は他に比べてLi^+の値が大きく，一方，交換電流密度はAg^+について大きいことがわかった。以上の結果をもとに 1価金属イオンのV_2O_5単結晶への挿入過程の特性を解析した。

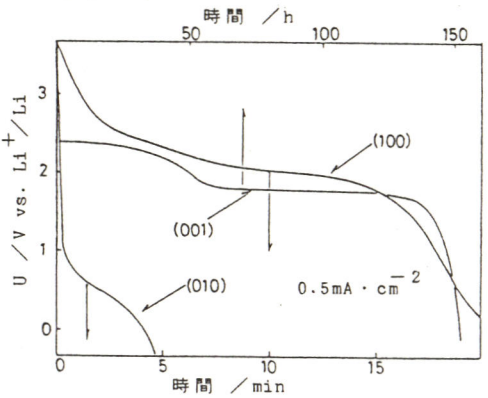


図 1　クロノポテンシオグラム（1）

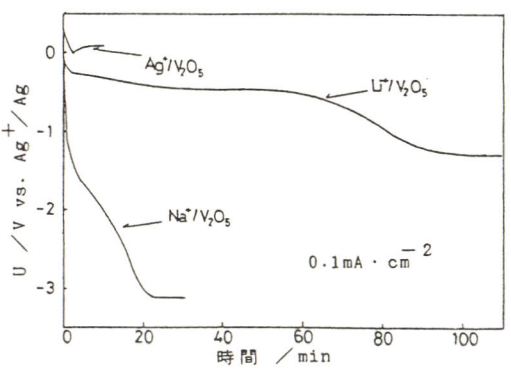


図 2　クロノポテンシオグラム（2）

K. Nakagawa, T. Takayama, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

D 206

β－相リチウムバナジウムブロンズの PC溶液中における電極挙動

慶應義塾大学　理工学部

°山本　進，村主　欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　　トンネル構造を有するβ－相リチウム・バナジウムブロンズβ－$Li_xV_2O_5$（$0.22 \leq x \leq 0.62$）をリチウム非水溶媒二次電池の正極材料として取り上げ，PC溶液中におけるその挙動を，特にカソード放電反応によるリチウムの挿入過程を中心に検討した。

2．方法　　β－$Li_xV_2O_5$は，メタバナジン酸リチウムと五酸化バナジウムから高温固相反応により xの値の異なる数種の多結晶焼結体を得て，これを試料電極とした。電解液にプロピレンカーボネート（PC）を溶媒とする1M過塩素酸リチウム溶液を用いて開回路電位，定電流カソード放電特性についての測定を行ない，またカソード放電による試料電極の構造変化を X線回折測定により追跡した。

3．結果　　試料電極内においてリチウム濃度が x＝0.33から x＝0.66までの範囲のサイトに注目し[1]，このサイトの占有率を yとして，電極電位を(1)式のように表し[2]，

$$U = U^\circ + Ky - \frac{nRT}{F} \ln \frac{y}{1-y} \qquad (1)$$

この式における定数 E°，Kを，実験より得られた x値と開回路電位の関係（図１）を満足するように決めると，U°≒3.6V，K≒0.1eVなる結果が得られた。また放電特性（図２）においては，サイトがすべて占有される x＝0.66付近で電位が急激に降下するのが観察され，図１の x値と開回路電位の関係にほぼ対応することがわかった。カソード放電過程によって電極内へリチウムを挿入することによる結晶構造の変化を X線回折により調べた結果，結晶構造中のトンネルに垂直なa，c軸方向の格子定数の変化が著しく，(100)面の間隔が増大していることが認められた。また xが0.66の範囲を越えてもγ－相の生成は見られなかった。これらの結果からβ－$Li_xV_2O_5$へのリチウムの挿入過程の特徴を明らかにした。

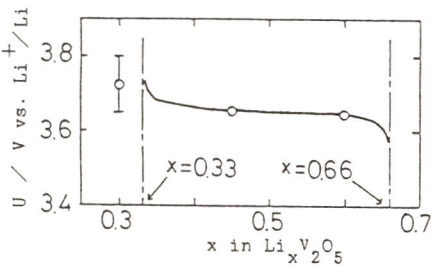


図１　開回路電位と組成

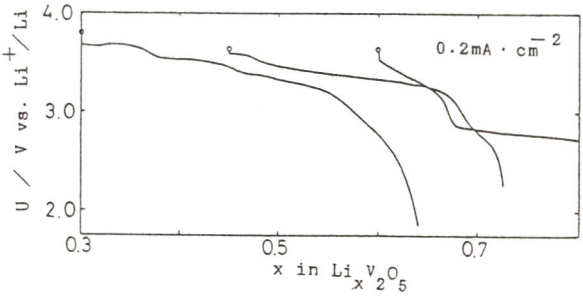


図２　定電流カソード放電曲線

1) P.G.Dickens,in J.B.Goodenough et al. ed.,〃Solid State Chemisry of Energy Conversion and Storage〃 p165 Am.Che.,Soc., 1977

2) M.B.Armand,in D.W. Murphy et al. ed.,〃Materials for Advanced Batteries〃 p145 Plenum Pr.,New York, 1979

S. Yamamoto, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

D 207

V_6O_{13}などバナジウム酸化物の PC溶液中における電極挙動

慶應義塾大学　理工学部

°田中　巧，村主欣久，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　　本研究では，リチウム二次電池正極材料として注目されている一連のバナジウム酸化物のうち，13酸化 6バナジウム V_6O_{13}をとりあげた。そして定電流カソード放電曲線における最初のプラトー電位に入るまでの初期過程について，リチウムイオンの挿入の挙動を明らかにしようと試みた。また，比較のために 4酸化 2バナジウム V_2O_4 についても同様の検討を行なった。

2．方法　　V_6O_{13} および V_2O_4 は，メタバナジン酸アンモニウムをアルゴン雰囲気下で熱分解して作成し，それぞれの化合物は X線回折法によって同定した。これらの粉末とグラファイトを2：1の割合で混合し，これに対し10%のPTFEを混ぜて 400°Cで焼結し，試料電極とした。参照電極および対極はいずれも金属リチウムとした。PCを溶媒とする 1M $LiClO_4$溶液を電解液とし，適当な時間にわたって定電流でカソード放電させた。また，すべての実験は 25°C，アルゴン雰囲気下で行なった。

3．結果　　V_6O_{13} 電極およびV_2O_4電極の定電流カソード放電曲線の典型例を図1に示した。いずれも分極電位 1V までの間に 3つの電位プラトーが出現し，Li^+の挿入の過程は 3段階で進行するものと考えられた。V_6O_{13} は V_2O_4 に比べ一定分極電位に達するまでに挿入される単位 V当りの Li量 Li／V が大きい。最初のプラトー電位までカソード分極した場合の回復電位と，分極時に流れたカソード電気量から得られるLi^+の挿入量との関係を図2に示した。V_6O_{13} については，2.7V付近に電位の平たんな部分が生じ，これはカソード放電曲線における最初のプラトー電位，さらには Westらの[1] $Li_xV_6O_{13}$の開回路電位における最初のプラトー電位とほぼ対応する。このことから V_6O_{13} へのLi^+の挿入に対する最初の固溶過程について，Liの挿入に伴う母格子の変化，母格子中のLiの拡散定数などを測定し，V_6O_{13} とV_2O_4のカソード放電特性を明らかにした。

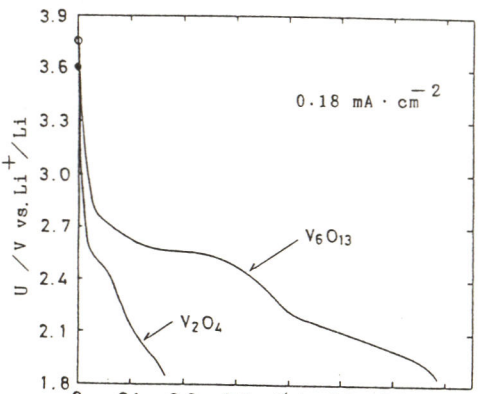


図 1　カソード放電曲線

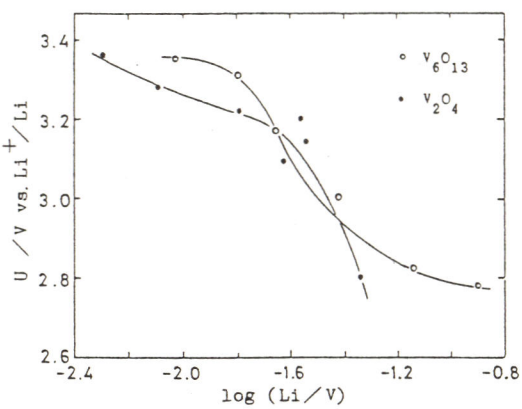


図 2　回復電位と組成

1) K. West, et al. Electrochim. Acta 28, 1829 (1983)

T. Tanaka, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

D 208

電気伝導性ガラスの電気化学的研究（2）
V_2O_5を主成分とする電子伝導性ガラスの非水溶媒中の還元挙動

慶應義塾大学　理工学部
°山縣繁樹，美浦　隆，岸　富也，永井　隆

1．目的　　本研究では，アモルファスな電極材料として電子伝導性ガラスをとりあげ，電極相内での物質移動をともなう典型的な反応であるLi^+イオンの電気化学的インターカレーション反応に対する挙動を明らかにすることを目的とした。本報告では，$V_2O_5-TeO_2$および$V_2O_5-P_2O_5$二元系ガラスの結果について述べる。

2．方法　　試料ガラスは，V_2O_5とTeO_2またはP_2O_5とを所定のモル比で混合・溶融し，これを急冷して作成した。これを粉砕した後精秤し，グラファイトおよびポリスチレンと混合・焼結して直径12mmの円板状試料電極とした。電解液には，炭酸プロピレン（PC）を溶媒とする$LiClO_4$の 1mol・dm^{-3}溶液を用い，対極および参照極はいずれもLiとした。放電挙動の解析は，Ar雰囲気下，25°Cで通常の装置を用いて行なった。

3．結果　　フレッシュな試料極の開回路電位は 3.42　0.05Vであり，この値はV_2O_5の文献値[1]と極めて一致した。

定電流カソード分極時の電位経時変化の一例を図1に示したが，2つのプラトーが出現し，還元反応は2段階で進行するものと考えられた。以下では試料ガラス中へのLi^+イオンの固溶侵入反応を検討するため，第1プラトーまでの放電過程と，その後の電位の回復を中心に調べることにした。第1プラトーまでの電位で放電を終止した時の最終回復電位は，図2に示したように，試料中の Li／V原子比を xとすると，

$$U = U^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{x_{max} - x} \qquad (1)$$

で表わすことができ，x_{max}は0.03程度の値と推定された。この値が何に対応するかについては現在検討中である。

さらに，放電時，回復時の電位の経時変化について，Atlungら[2]の式などを用いて解析を行ない，各試料中のリチウムの拡散係数の比較を行なった。

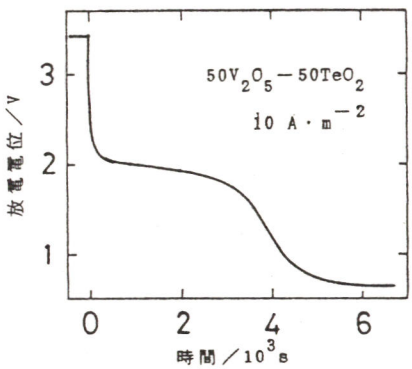


図1　放電曲線

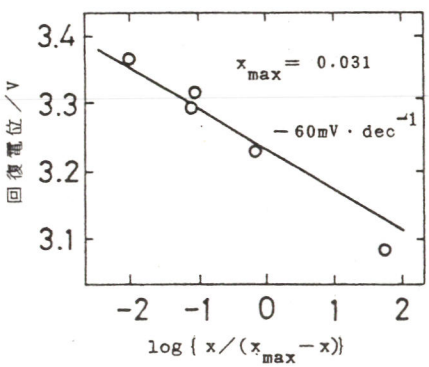


図2　放電率と最終回復電位

＜文献＞
1) M.S.Whittingham, Prog.Solid State Chem. 12, 41 (1978)
2) S.Atlung et al. J.Electrochem. Soc. 126, 1311 (1979)

S. Yamagata, T. Miura, T. Kishi, T. Nagai

D209

Li_3N-LiI系固体電解質とPbI_2との化学反応性

日立マクセル技研　○長井　龍、　和田　秀一、　川上　章

1．目的　リチウム固体電解質電池に、分解電圧の低い電解質を用いた場合、電解質と正極材料との化学反応が長期保存寿命に影響する恐れがある。$0.88Li_3N-0.12LiI$は，Li_3NとLi_7N_2I相の混合物であり[1]、理論分解電圧は0.45Vと低いが、分解電圧の低い材料が保存寿命の観点から電池に使えるかどうかは反応速度によって決る。本研究では$0.88Li_3N-0.12LiI$と正極材料PbI_2との反応速度を明らかにし、この固体電解質が実用電池に用いられるかどうかを検討した。

2．方法　電解質はLi_3N、LiIを原料として500℃、15時間の熱処理により合成した。PbI_2は、150℃、15hの乾燥処理をした。反応性をDTA、X線回折、ガスマス分析により検討した。反応速度は、電解質とPbI_2の2層圧着ペレットをブレーカブルシール付きの真空容器に封じ込め、発生したN_2ガス量を定量し、温度、時間の関数として求めた。電池の内部抵抗変化はLi／Li_3N-LiI／PbI_2系電池を作成し、1kHzのインピーダンス測定から求めた。

3．結果　Li_3N-LiI系電解質とPbI_2との反応は、200℃処理後の生成物のX線回折と発生ガス種の分析から式(1)で示される。

$$2Li_3N+3PbI_2 \rightarrow 6LiI+3Pb+N_2 \cdots(1)$$

図1に25℃における保存時間と反応量の関係を示す。反応量の2乗と保存時間が直線関係を示すことから反応は拡散法則に従うことが分かる。直線が原点を通らないのは、安定な拡散層を形成するまでは急速な反応を行い、その後、拡散法則に従うものと考えられる。直線の傾きから、反応速度定数が求められる。

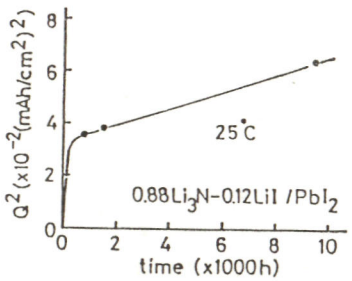


図1．反応量と保存時間の関係

図1から反応量はPbI_2の電気容量に換算して式(2)で示される。式(2)の値は、小さく実用電池では問題とならない。また、図2に反応速度定数の温度依存性を示す。図の直線関係からArrhenius式に従っていることが分かる。

$$Q^2=3.3\times10^{-2}+3.2\times10^{-5}\cdot t \cdots\cdots(2)$$

at 25℃, Q(mAh／cm²), t(h)

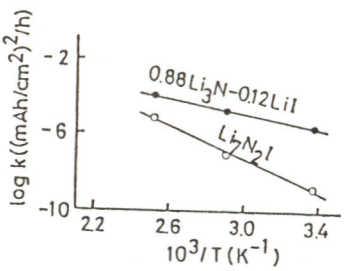


図2．反応速度定数の温度依存性

電解質／正極界面での反応層の形成は内部抵抗増加を伴うと推測される。60℃保存中の電池の測定結果を図3に示す。反応量の測定結果と定性的に良い一致を示している。

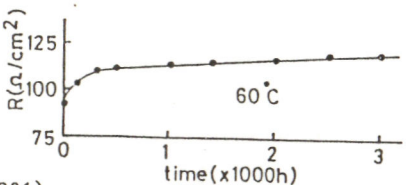


図3．電池の内部抵抗変化

1) H.Obayashi,A.Gotoh,R.Nagai,Mat.Res.Bull.,16,581(1981).

R．Nagai，S．Wada，A．Kawakami

D 210

銀-酸化銀電極に関する研究（第7報）
銀-酸化銀電極の電極挙動におよぼす水酸化セシウムの影響

立命館大理工 ○山本善史，稲毛 剛

1. 目的　著者らは前報[1)~5)]において，鉛，タリウム，インジウム，亜鉛，スズ，銅，イットリウム，パラジウム，ニッケル，コバルトなどの金属塩または亜硫酸カリウムを，アルカリ溶液中に添加したとき，あるいはKOH電解質溶液の濃度変化による銀電極の酸化・還元挙動について考察した。

本報告においては，前報に引きつづき銀活物質の容量増加を目的として，アルカリ溶液中に水酸化セシウムを添加したときの効果，およびそのときの銀電極の酸化・還元挙動について報告する。

2. 方法　目的極に1×1(cm^2)の平滑銀電極を，対極には1.5×1.5(cm^2)の平滑白金板を，参照電極にはHg/HgO/4.7NKOH電極を用い，4.7NKOH溶液中に水酸化セシウムを添加し，H型セル中で電位走査電解および定電流電解を行なった。なお，電位走査速度は，2500 mV/min，電流密度は1mA/cm^2でそれぞれ電解した。また，種々の条件下での電解酸化・還元時における銀電極の電極表面状態などを観察する目的で，電子顕微鏡による検討も行なった。

3. 結果　基準無添加溶液中（4.7NKOH）での銀電極の定常曲線をFig.1およびFig.2の実線で示した。つぎに，この同一の銀電極を用いて，溶液を水酸化セシウム1×10^{-2} mol/l（4.7NKOH）溶液と交換したときの定常曲線を各図の破線で示した。Fig.1に示したI-E曲線によると，基準無添加溶液中の場合に比べ，酸化ヤ1・ヤ2および還元ヤ1・ヤ2のすべてのピークが増大した。また，Fig.2に示したE-T曲線によると，同様に基準無添加溶液中の場合に比べ充電ヤ1・ヤ2段階および放電ヤ1・ヤ2段階のいずれもが，破線では顕著に速め，銀活物質の顕著な容量増加が認められた。

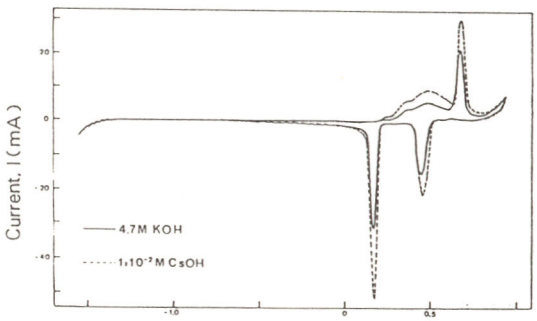


Fig.1 I-E curves of silver electrode

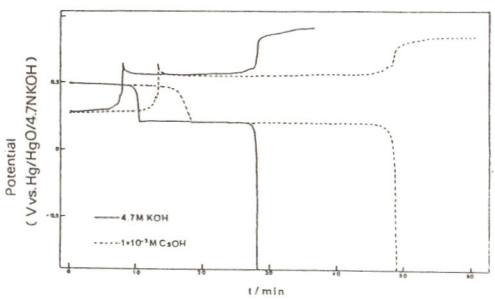


Fig. 2 Potential-time transient at constant current

文献 1) 山本，山下，日化，1978，670.
2) 山本，山下，日化，1979，461.
3) 山本，山下，宮宅，増本，日化，1980，1212.
4) 山本，平松，白砂，日化，1982，1123.
5) 山本，池田，電気化学協会ヤ50回大会講演要旨集 p.49（1983）.

Y. YAMAMOTO, T. INAGE

D211

水素透過法によるヒドリドホウ酸イオンのアノード酸化反応機構の解析(その4)

(同志社大.工)、山下正通、福永考夫、°藤原 淳
平井哲弘、中島伸幸、竹村英昭

1、目的：前報[1]において、燃料電池としての燃料であるBH_4^-のアノード酸化反応は、接触分解反応により生成した吸着水素原子の放電反応が主反応であることを、水素透過法を用いて確認した。本報では、その水素透過法を用いてアノード側の電極触媒能の評価の仕方の妥当性について検討した。

2、方法：水素原子透過電極として、α-鉄(2×50×50 mm)薄板を用い、片面の水素引き抜き面にはニッケルメッキを施し、水素検出感度を高め、燃料側の電極面に触媒金属としてニッケル、パラジウム、パラジウム添付ニッケルをそれぞれメッキした。電解液は0.1 M-$NaBH_4$+5 M-NaOH 溶液を用い30℃の恒温下で定電位電解を行った。BH_4^-の酸化量は、電解後のBH_4^-をヨードメトリーで定量し、電解前のものとの濃度差より求めた。なお、参照電極として酸化水銀(II)電極を用いた。

3、結果：図1に各種触媒金属メッキ側電極での電位(E)に対して流れる水素引き抜き側電極でのアノード電流(I_d)およびBH_4^-の酸化量との関係を示した。その結果、BH_4^-の酸化量の変化に対応してI_dも変化した。図2にE-(I_a/I_d)および燃料利用効率との関係を示した。その結果、触媒金属側電極のアノード電流(I_a)とI_dとの比、すなわち(I_a/I_d)と燃料利用効率とが相関関係にあることがわかった。

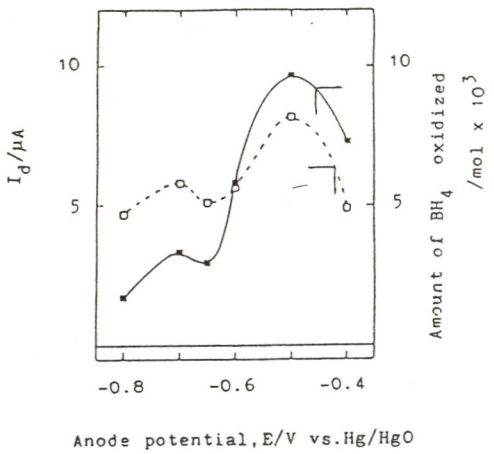


Fig.1 Effect of anode potential on I_d and the amount of BH_4^- oxidized on Ni-Pd plated electrode

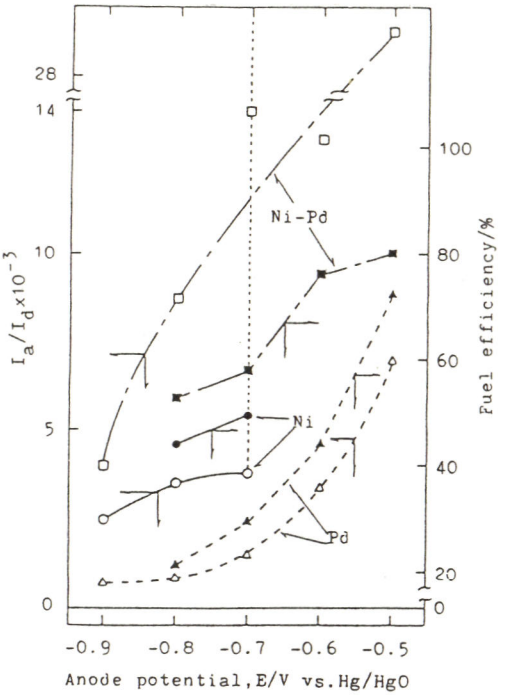


Fig.2 Effect of anode potential on I_a/I_d and the fuel efficiency

1) 山下正通、福永考夫、竹村英昭 1983年電気化学合同秋季大会講演要旨集 p10 (1983)

Masamichi Yamashita, Takao Fukunaga, Atsushi Fujiwara, Tetsuhiro Hirai, Nobuyuki Nakajima, Hideaki Takemura.

D212

アルミニウム一次電池の開発 第5報. 試作電池の特性.

千葉大学工学部　住友アルミニウム製錬　住友化学
○堀 善夫，高尾順三，庄門博志

アルミニウムは，一次電池用アノードとしてすぐれた特性を有しているが，不働態皮膜を生じやすい反面，腐食しやすいために実用化は困難とされている。本研究グループは，5ナイン純度のアルミニウムを基材とする合金アノードを検討した。その結果，適切な熱処理を施し，インヒビターを併用することにより，すぐれた電極特性を持つ合金組成を見出した。[1),2)] そこでアルミニウム合金アノードを用いて乾電池を作成し，放電特性を調べた。

[方法] 04合金(3.0 Zn-0.13 Sn-0.01 Ga-0.07 Bi 各%，5ナインAl基材)の0.5 mmシートを前報の方法に従い，400℃ 4時間の溶体化処理を行った。これを単1電池のサイズ(30φ×50)に成型してアノードとした。電池の内部構造は通常の亜鉛電池にならった。正極合剤は，電解二酸化マンガン20g とアセチレンブラックと黒鉛に電解液を加え混合した後加圧成型した。セパレータは沢紙(No.6)を用いた。電解液ペーストは $AlCl_3$ 16% - でん粉15% - 寒天末0.17% - 水69%である。電解液ペースト層は約2mm厚さである。電池の放電特性のモードは次に示すものとした。4Ω定抵抗連続放電，間欠放電として4Ω HLFT，4Ω LIFT，GPT。発生ガス量は，ガスビュレットで測定した。

[結果] Fig.1に連続放電テストの結果を示す。あわせて市販の単1亜鉛電池の放電テスト結果も示す。端子電圧が亜鉛電池に比して0.1～0.2V高い。図より明らかなように，試作したアルミニウム電池の連続放電特性は，市販の亜鉛乾電池のうち高水準のものに相当する。間欠放電テストによればさらに電池寿命が増すことが確認された。その他の電池特性は，Table 1にまとめた。なお放電終了後，電池内に $Al(OH)_3$ が局部的に析出することは見られなかった。正極合剤全体が著しく硬化していることから，$Al(OH)_3$ は合剤中に均一に析出したものと思われる。

1). 堀，高尾，庄門，電気化学協会 第50回大会 A209, A210 (1983). 2). 堀，庄門，高尾，第24回電池討論会，1B19 (1983)

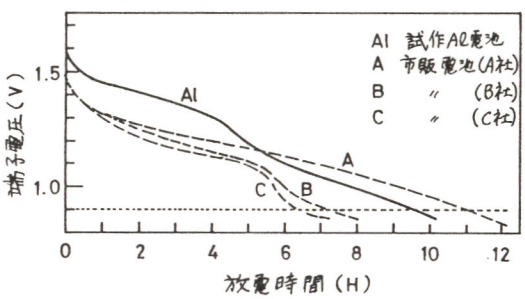


Fig. 1. 試作Al電池の4Ω定抵抗連続放電曲線(市販Zn乾電池(単1型)との比較)

Table 1. 試作Al電池の特性

	Al電池	Zn乾電池 A社	Zn乾電池 B社
電解液固定法	ペースト法	ペーパーライン法	ペースト法
MnO_2 量(g)	約20	約25	約25
4Ω定抵抗放電			
寿命(0.9Vまで)(min)	580	660	440
電気量 (Ah)	3.02	3.16	2.11
水素発生速度 (ml/g/h)	4.3	—	—
4Ω LIFT			
寿命(0.9Vまで)(min)	880	800	960
電気量 (Ah)	4.58	3.83	4.60
水素発生速度 (ml/g/h)	0.55	微量	微量

LIFT放電　4 min/H 放電，8 H/d 行う

Y. Hori, J. Takao, H. Shomon

D 213

自 動 車 用 鉛 電 池 の 充 電 性 状

株式会社 豊 田 中 央 研 究 所　　二 宮　　清

1. 自動車用鉛電池の性能試験は，未使用の新しい電池に対するものが多い。しかし使用する立場からは初期性能と共に中期の性能，特に充電性能が重要である。乗用車に２～４年間搭載使用して 容量が低下した電池の充電性について検討した。

2. 供試電池はＮＳ４０ＺＡ型で，充電条件は２５℃，５Ａで１０.５Ｖにまで放電した後，制限電流２０Ａ電圧は１３.５Ｖ，１４.５Ｖおよび１５.５Ｖ，また雰囲気温度は０℃，２５℃，および５０℃の準定電圧充電である。

3. 図１は２５℃，１４.５Ｖで充電したときの実効充電電気量－充電時間曲線である。電池Ｂ（２０.８Ａｈ），電池Ｃ（１７.６Ａｈ），電池Ｄ（１４.７Ａｈ）の各充電曲線の原点を図上のＢ－Ｂ，Ｃ－Ｃおよび Ｄ－Ｄ の各交点にそれぞれ移動すると，いずれも新品電池Ａ（２９.３Ａｈ）の充電曲線と合致した。

また，このときのガス発生量－充電回復率曲線を図２に示した。各電池のガス発生量（０℃，１気圧換算）が極大となった充電回復率はいずれも近似した値であった。

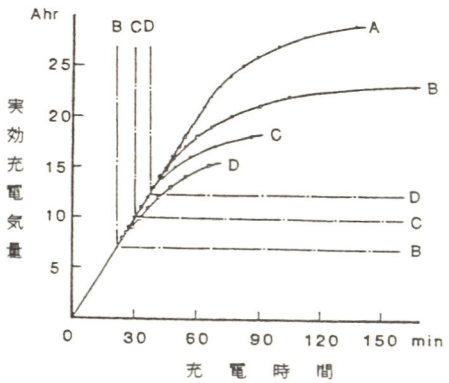


図１　充電曲線（25℃，14.5Ｖ）

容量がさらに小さく，性能が大きく低下した電池では充電初期からガスの発生が激しく，充電曲線に明らかな傾向は認められない。

使用に伴う電池の容量低下について，正極活物質の表面に形成する膨潤層の進展との関連で報告した。[1] ここで取扱った容量の低下した電池は，いずれも膨潤Ａの段階にあるものとして，この充電性状との関連を説明する。また容量が５０％以下に低下した電池の充電性状は，膨潤Ｂによる影響が大きく現われたものと考えている。

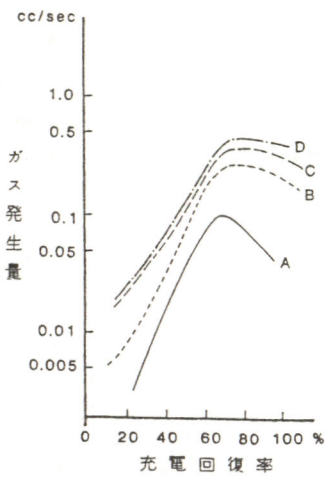


図２　ガス発生量曲線（25℃，14.5Ｖ）

1）二　宮：GS News 42 no 2, 5 (1983).
K. Ninomiya

D 214

鉛・酸蓄電池電極における反応進展

(株)豊田中央研究所

°大矢 豊，小木曽 毅，阿部勝司，吉田 仰

1.目的　鉛蓄電池を充・放電すると電解液中の硫酸濃度は上部で小さく，下部で大きくなる。このような上下方向での電解液濃度勾配は，単に反応に関与する硫酸量に差を生じさせるのみならず，電極自体にも上部と下部とに電位差を生じさせるため，反応の均一性という視点からみても好ましくないであろう。従来，大型の据置用電池を対象に，濃度勾配の影響が論じられた例はあるが，小型のSLI電池について検討された結果は報告されていないようである。このような観点から，即用式NS40ZA型鉛蓄電池を供試電池として，充放電に伴なう濃度勾配の形成と消滅の状況，ならびに濃度勾配が電極面上における充放電反応の進行におよぼす影響について実験検討を行った。

2.方法　供試電池の正極板に接するガラスマット上，上下方向の5ヶ所に外径1mm$^{\phi}$の塩ビ管を予め装着し，マイクロシリンジにより充放電過程での電解液を採取した。また，正極板の上・中・下3ヶ所について，充放電に伴なう硫酸鉛量の変化をX線回折の積分強度比から求めた。

3.結果　極板上下の比重差（ΔC）と充放電状態との関係を図1.に示す。濃度勾配は放電時のみならず充電時にも増大し，ガス発生により解消する。なお，定電圧充電ではガス発生が少ないため濃度勾配の解消は困難である。図1.の⇦印に沿って定電流放電させた場合，正極板での硫酸鉛生成状況は図2.(a)のようであった。硫酸鉛の生成は電極下部Cが大きく，以下中央部B，上部Aの順となる。濃度勾配が存在する場合，放電反応はこのように下部から上部に向って進む。一方，電解液をAr気泡により連続的に撹拌し，濃度勾配が無い状態で放電させた場合，反応の進行は図2.(b)のようであり，(a)に比べほぼ一様に進行した。しかし，この場合も電極下部での反応が優先するという傾向は同じであり，100％放電状態での硫酸鉛存在比率は濃度勾配の有るときとほぼ同じであった。これらの結果から，電極各部での反応分担量には濃度勾配と極板の受けた履歴の蓄積による各部の性状の差異とが関与するとみることができる。なお充電の場合，反応は上部から下部に向って進展した。この点については当日言及する。

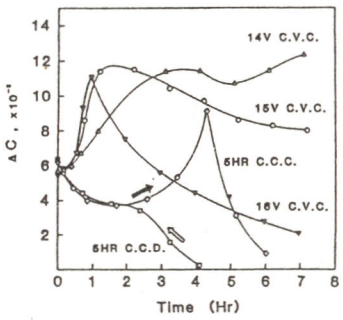


図1.

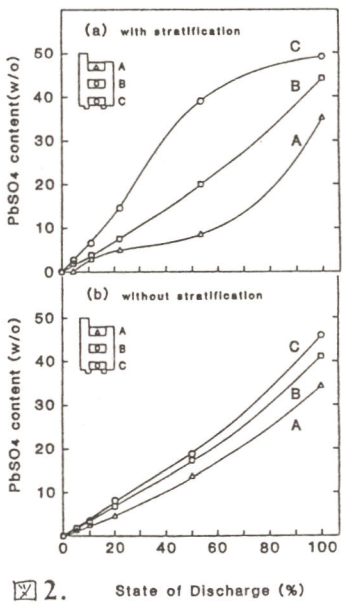


図2.

Y.Ohya, T.Kogiso, K.Abe, T.Yoshida

D 215

鉛蓄電池用 Pb-Sb 合金グリッドの硫酸溶液中における アノード・カソード分極挙動

立命館大理工, 京大工 ○山本善史, 南部 優, 竹原善一郎

1. 目的　さきに, 著者らは硫酸溶液中での純鉛上に生成する酸化・還元皮膜のアノード・カソード分極挙動について検討し[1),2)], 鉛蓄電池の充放電反応にたいする基礎研究としての資料, あるいは充放電特性の改善への資料とした。本報告においては, とくに鉛蓄電池内でのターミナル各所での諸問題, あるいは正・負極板中でのグリッド本体に関する挙動などにたいする基礎研究としての資料を得る目的で, 鉛蓄電池用 Pb-Sb 合金グリッドについて, 各種濃度の硫酸溶液中におけるアノード・カソード分極挙動について検討した結果を報告する。

2. 方法　鉛蓄電池用 Pb-Sb 合金グリッドの裏面をシリコン系ゴム接着剤で塗布した $1 \times 1 (cm^2)$ の平滑電極を目的極とし, $1.5 \times 1.5 (cm^2)$ の平滑白金板を対極に, $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ 電極を参照電極に用い, 各種濃度の硫酸溶液中で, 電位走査電解による電流-電位曲線の測定および各種電位時における電極表面の電子顕微鏡による表面状態の観察等を行なった。

3. 結果　Fig. 1 に示した 2.5 M 硫酸溶液中において, 実線で示された曲線は, 水素発生電位である約 -2.0 V より酸素発生電位である約 +1.8 V 迄の電位領域で反復掃引した場合である。一方, 破線においては 0 V を境に, 貴側と卑側の電位領域でそれぞれ独立に反復掃引した結果である。Fig. 2 に示した 5 M 硫酸溶液中における破線は, 0 V より卑側での独立反復掃引時における第1サイクルを示した。その後, 同一電極において 0 V より貴側の電位領域で, 反復掃引して定常状態後と 0 V より卑側での反復掃引時の曲線を実線で示した。卑側は第1サイクル時を示す。

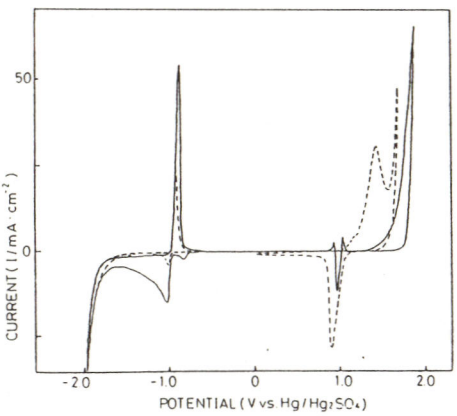


Fig.1 Voltammograms of a Pb-Sb electrode in 2.5M H_2SO_4

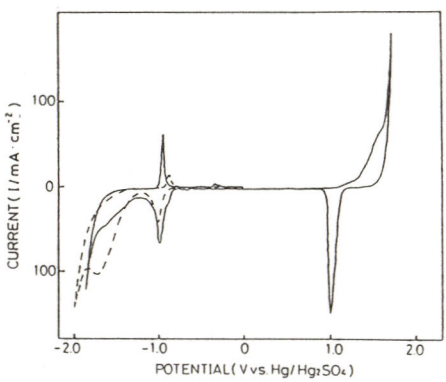


Fig.2 Voltammograms of a Pb-Sb electrode in 5M H_2SO_4

文献 1) 山本, 小田島, 竹原, 吉澤, 第21回電池討論会講演要旨集, p. 113 (1980).
2) 山本, 黒川, 竹原, 吉澤, 電気化学協会第50回大会講演要旨集, p 48 (1983).
Y. YAMAMOTO, M. NANBU, Z. TAKEHARA

D 301

炭酸マンガン酸化反応時の水蒸気共存効果

長岡技術科学大学
田辺伊佐雄　倉本雅文　○加藤睿二

1. 目的　電池用 MnO_2 を、$MnCO_3$ の酸化により合成する方法はすでに Sedema 社によって工業化されている。しかし、その方法についての詳細は明らかでなくこれまで著者らは新たに $MnCO_3$ を合成し、酸化法について研究を行って来た。その結果、試料をボートに入れ、水蒸気を含んだ酸素を常圧および加圧して酸化を行い、MnO_2 %の高いものを得ている[1]。本研究では反応時間を短くする目的で、流動焙焼法を用いて酸化を行い、水蒸気共存効果の検討を行った。

2. 方法　試料は、合成した $MnCO_3$ のなかで一定の粒径のものをふるい分けて用いた（Fig 1）。酸化実験装置には、パイレックス製グラスフィルターを使い、雰囲気ガスは乾燥した酸素、水蒸気を50%含む酸素及び不活性なガスとして窒素を用いた。実験は、反応温度、ガス流速、反応時間について検討し、反応物は化学分析し、X線回折法で調べた。

3. 結果

(1)　流動化の検討：流動化状況は、各反応温度で観察し確認した。

(2)　酸化の検討：酸化を乾燥した酸素で行った場合、反応温度450℃、ガス流速17.5 cm/sec のとき、MnO_2 %が最も高くなり、反応時間が4時間で81.2%となった。また、水蒸気を50%含ませた酸素では反応温度は400℃、ガス流速を7.0cm/secの時に最も反応が進み、4時間の反応で87.2%となった（Fig.2）。なお、この時生成した MnO_2 は、化学的に合成した MnO_2 に特有な結晶型をもち、β型 MnO_2 等のX線回折ピークは認められなかった。この結果より、水蒸気共存の効果は今まで考えられていた反応速度を速くする触媒的効果のみではなく、明らかに反応温度を下げ、加えて反応ガスの線速も小さくすることが判った。

(3)　不活性ガスによる検討：窒素を用いて反応させ、$MnCO_3$ の分解と酸化を分離することを試みたが、水蒸気が反応を促進する原因は明確に出来なかった。

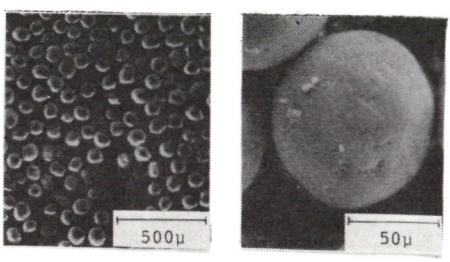


Fig.1 SEM micrograph of a $MnCO_3$.

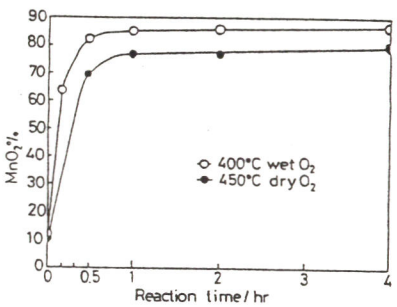


Fig.2 Effect of water vapor on oxidation of a $MnCO_3$

(1)　田辺伊佐雄、宮本信明、永田良一，渡辺徹　電気化学 49 175 (1981)

I. Tanabe, M. Kuramoto, Z. Kato

D302

アルカリ-MnO_2型を対象としたCMDの最適重質化方法と放電特性に及ぼす粒度の影響

*長岡技術科学大学　**有明工業高等専門学校
田辺伊佐雄*　○宮本信明**　加藤登二*

〔目的〕:之迄に[1] $ZnCl_2$型電池を対象とした$MnSO_4$と$(NH_4)_2CO_3$からの$MnCO_3$を出発物とした酸化CMDの放電特性に与える粒度の影響について検討した。本法CMDは平均粒径が約100μmと大であるがEMDと異なり、粒度による放電特性への影響はきわめて小であった。

本報ではアルカリ-MnO_2電池を対象として、酸化CMDの重質化方法について検討し、併せて重質化CMDの放電特性に与える粒度の影響について検討した。

〔方法〕:最適重質化方法を検討するため、まずクロレート反応のみによるMnO_2を各種条件で合成し、このMnO_2の湿電池特性による検討結果より、最適重質化処理法で酸化CMDを重質化した。次にこの重質化CMD並びにEMD（電解電着品の粉砕物）を段階的に篩別分級し、放電特性に与える粒度の影響を湿電池により検討した。また比較のためにIC-1も用いた。さらにコイン型乾電池を試作し、本報CMDの放電特性をEMDと比較検討した。

〔結果〕:本研究結果より以下の結論を得た。(1)クロレート反応のみによるMnO_2の放電結果から、最適重質化法は1.2～6N HNO_3酸性で30～50℃でのクロレート法であり、このことは酸化CMDを重質化したものについても同様であった。しかし従来法（低酸濃度、75～80℃）に比べやや軽質であった。また重質化度合の増加とともにやや放電効率は低下するが、放電初期、中期の電位は逆に高くなる傾向を示した。(2)湿電池放電試験の結果、本法CMDはEMDに比べ、やや劣る特性を示した。しかし従来の重質化法に比べややすぐれた放電効率を示した。(3)粒度による影響は、EMD、本法CMD共にほぼ同様で、粒径の大きさと共に放電特性が低下する傾向を示したが、その程度は$ZnCl_2$型のEMDの場合ほど大ではなかった[1]。(4)コイン型乾電池の放電試験結果を図示した。No.2、No.6はそれぞれ6N HNO_3並びにH_2SO_4、50℃でのクロレート反応のみによるMnO_2でNo.12は本報最適重質化品で、No.13は従来法での最重質化品（T.D.3.1）である。この場合、合剤充填厚み一定とした。No.13はNo.12に比してやや放電効率は低いが充填性が高く、持続時間ではNo.12はIC-1よりも優れた結果を示した。以上より充填性も考慮すれば上記した従来処理法で充分な特性が得られることが明らかになった。また放電生成物は両者共に同じであった。

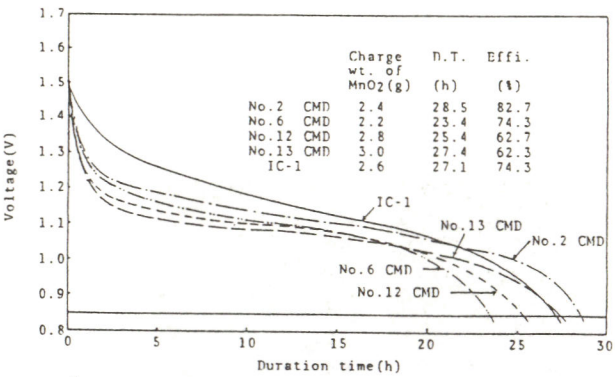


Fig. 1 Discharge performance of CMD and IC-1 by dry cell tests (20mA-continuous discharge)
Thikness of cathode mix: 1.50mm, pressure: 1ton/cm²
Effective electrode area: 7.1cm², graphit%:16.7
Zn anode: 1.5g, electrolyte: 35% KOH(ZnO)

文献　1)田辺，加藤，宮本　第29回ポーラロおよび電気分析化学討論会要旨集　p.45

I. Tanabe, N. Miyamoto, Z. Kato

$ZnCl_2$型を対象とした酸化CMD間欠放電時のVoltage recovery現象

D303

*長岡技術科学大学　**有明工業高等専門学校　***東邦亜鉛株式会社

田辺伊佐雄*　○工藤大和***　加藤普二*　宮本信明**

〔目的〕: 之迄もCMDを$ZnCl_2$型に使用した場合、間欠放電時にVoltage recovery現象を示すことは、其の程度は別として知られており、最近FEMDもこの性質を示すことが、紹介されている。著者らはこの現象を強く起こすCMDの種別、現象の強さ、この現象に与える電解液組成並びに放電生成物及びそのPH、合剤中水分等の影響について検討し、その原因を可及的に明らかにしようとした。本報ではその結果の概要について報告する。

〔方法〕: Voltage recovery現象を起こすCMD種別の決定には、$MnOO_3$を酸化しただけの酸化CMD、並びにその酸処理CMD、及び酸化CMDをクロレート反応により重質化処理したCMDの3種類を選び、これらとIC5並びにIC8について検討した。EMDの比較試料としてはIC1を用いた。この現象の有無は各種類の試料について、Dサイズ乾電池を作成し、2～40Ω間欠放電試験を行い、その結果から判断した。電解液組成の影響については、$ZnCl_2$濃度は32%に一定として、NH_4Clについて0～5%範囲の影響を検討し、陽極合剤中の水分の影響はA.B配合を変更して検討した。放電生成物及びPHの検討は、放電試験完了後は勿論、recovery現象を起こす直前並びにrecoveryのピーク時のそれぞれの試料について、水洗乾燥後X線回析により検討した。また補助的に小型コイン型乾電池及びWet-Cellでも検討した。

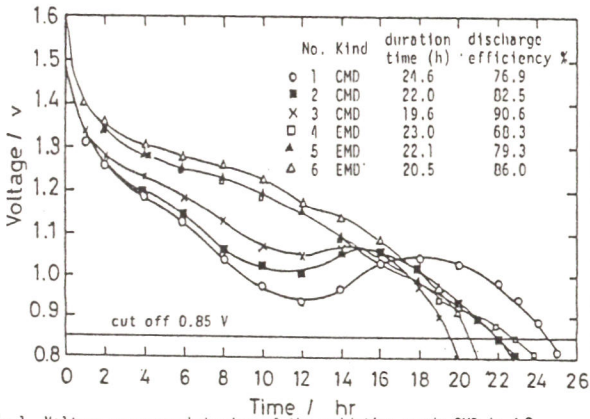


Fig.1 Voltage recovery behavior of the oxidation grade CMD in 4Ω intermittent descharge(4Ω, 30 min. 4 times/day) by D size cell.

Table 1. Content of the test cells

No.	kind	Λ.B in cathode-mix %	H_2O in cathode-mix %	charge wt of CMD or EMD (g)
1	CMD	8	29.3	30.3
2		10	30.6	25.9
3		12	33.0	21.7
4	EMD	8	25.1	35.0
5		10	27.2	29.0
6		12	30.3	25.0

Electrolyte: 32% $ZnCl_2$, 1% NH_4Cl.

〔結果〕: 上記方法による結果の要点は、下記の通りであった。

(1) Voltage recoveryが確実に強く認められるのは、Oxidation grade CMDのみであり、その酸処理又は重質化CMDでは、その特性は失われるか、きわめて弱くなった。IC5は酸処理CMDであり、IC8は酸処理を伴う重質化CMDである。

(2) 酸化CMDのこの現象を示す例として、図1に4Ω 30 min.×4/dayの放電結果をIC1と比較して示した。同様現象は2～10Ω間欠放電で認められ、20～40Ω間欠放電では認められなかった。

(3) 図1の放電生成物については、EMDがγ-MnOOHと$Zn_5(OH)_8Cl_2$であるのに対し、酸化CMDでは、$ZnO.Mn_2O_3$が主体で$Zn_5(OH)_8Cl_2$のピークも殆ど認められなかった。

I. Tanabe, Y. Kudoh, Z. Kato, N. Miyamoto

D 304

$ZnCl_2$ 型を対象とした酸化 OMD と EMD 及び NMD との併用について

*長岡技術科学大学　**有明工業高等専門学校　***東邦亜鉛株式会社

山辺伊佐雄* ○富井幸司*** 加藤善二* 宮本信明**

〔目的〕: 酸化 OMD の $ZnCl_2$ 型への EMD 及び NMD との併用については、さきにそれぞれ単独使用時の特性値と配合比率からの計算値に概ね等しい放電結果が得られることについて報告した。しかしながら Oxidation grade CMD については、間欠放電時の Voltage recovery 現象など特有の性質もあるので、この現象が EMD との併用時にどのように推移するかを含めて検討した。本報ではその結果の概要について報告する。

〔方法〕: 酸化 CMD と EMD 及び NMD との混合使用については、CMD の併用比率を段階的に変更した D サイズ乾電池を試作し、2Ω並びに 4Ω連続及び間欠放電、並びに 10Ω、20Ω及び 40Ω間欠放電を行って検討し、別に小型コイン型乾電池での検討も行い、必要に応じて放電生成物の X 線回析による検討も行った。EMD 試料としては IO/ と IO3 の / : / 混合物を用い、電解液としては 32% $ZnCl_2$、7% NH_4Cl 水溶液を用いた。D サイズ乾電池への A. B. の配合は、合剤に対し 10% 一定とし、MnO_2 material のチャージは 27g に一定とした。

〔結果〕: 上記方法による結果の要点は下記の通りであった。

(1) Fig. 1 に両者単独使用時と、段階的に混合比を変更した併用時の 4Ω連続放電結果を示した。EMD の 50% 程度の併用により、CMD の初期及び中期の電位の低さは大幅に改善されることが示され、保持時間の結果から少なくとも混合使用による障害はないと判断された。

(2) Fig. 2 に Fig. 1 と同一条件で試作した乾電池についての、4Ω間欠放電結果を示した。図に明らかなように、単独使用時は保持時間の約 $\frac{1}{2}$ を経過した時点で、著しい Voltage recovery 現象を示すのが、この酸化 CMD の特長であるが、EMD 30% 併用時はこの現象は認められなかった。しかしながら併用時の放電効率は、おのおの単独使用時の効率と配合比からの計算値に概ね相当する値を示した。

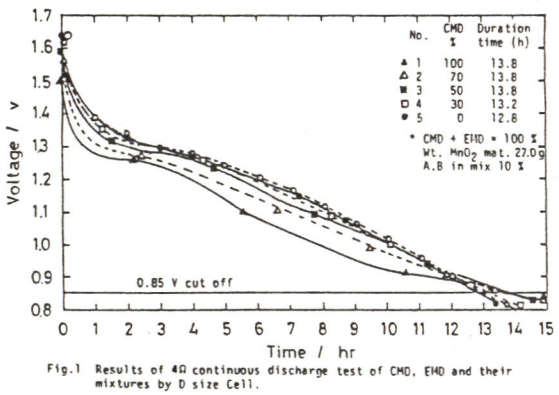


Fig.1 Results of 4Ω continuous discharge test of CMD, EMD and their mixtures by D size Cell.

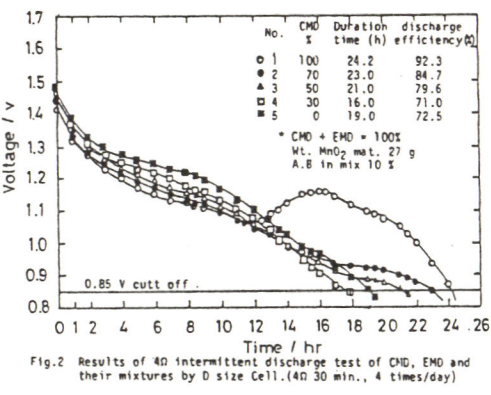


Fig.2 Results of 4Ω intermittent discharge test of CMD, EMD and their mixtures by D size Cell.(4Ω 30 min., 4 times/day)

I. Tanabe, K. Tomii, Z. Kato, N. Miyamoto

D 305

$Li-MnO_2$ 型を対象としたCMDの最適重質化方法

*根岡技術科学大学　**有明工業高等専門学校
田辺伊佐雄* ○宮本信明** 加藤哲二*

〔目的〕: 前報[1]で、$MnSO_4$ と $(NH_4)_2CO_3$ からの重質化CMDの加熱特性とその脱水物の $Li-MnO_2$ 電池用としての放電特性について報告した。その結果、本法酸化CMDを比較的高濃度の H_2SO_4 酸性でしかも低温で、クロレート反応を行った重質化処理品が $Li-MnO_2$ 電池用としてすぐれていることを報告した。本報ではさらに、酸化CMDの最適重質化処理法並びに最適重質化度合を明らかにするため検討し、その脱水物の放電特性をEMD(IC-/)と比較した。

〔方法〕:最適重質化処理法を検討するため、クロレート反応のみによる MnO_2 を各種条件で合成し、この脱水物の放電試験の結果より、最も優れた特性を示すクロレート処理法で酸化CMDを重質化した。脱水処理は380℃、10h、O_2 ふん囲気で行った。非水電解液用有機溶媒としてはプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)/:/混合物を用いた。放電特性は前報[1]と同一湿電池並びに試作コイン型乾電池で検討した。合剤配合比率は MnO_2 試料：A.B.：テフロン粉末＝70：7.5：7.5とした。

〔結果〕:本研究結果より以下の結論を得た。(1)クロレート反応による MnO_2 の湿電池放電特性より6N H_2SO_4 中で50℃反応のものと前報[1]の/2N H_2SO_4 中の反応温度30℃のものは、ほぼ同一の特性を示した。本報では前者処理法を最適重質化処理法とした。この脱水物の0./mA/cm²でのコイン型乾電池の放電効率は100%を示した。(2)酸化CMDに上記方法で段階的に重質化し、最適重質化度合を検討した。その試作電池による結果をFig./に示した。比較のために6N HNO_3 で同様に処理したもの並びにIC-/の結果も示した。クロレート反応による MnO_2 の生成比率約20%までは重質化による放電特性への障害は認められず、同比率18%では放電効率100%を示し、IC-/よりも約15%優れた持続時間を示した。しかし22%以上では同比率とともに急激に放電特性が悪化する傾向が認められた。充填性並びに放電特性より6N H_2SO_4、50℃でのクロレート反応で、同反応による MnO_2 の生成比率17～20%が最適重質化品であることが明らかになった。(3)本法CMDとIC-/の放電生成物はX線回折の結果ほぼ同一であり、本法CMDの放電反応も(1)式で示されると考えられる。

$$MnO_2 + Li^+ + e^- \longrightarrow MnOOLi \quad \cdots\cdots (1)$$

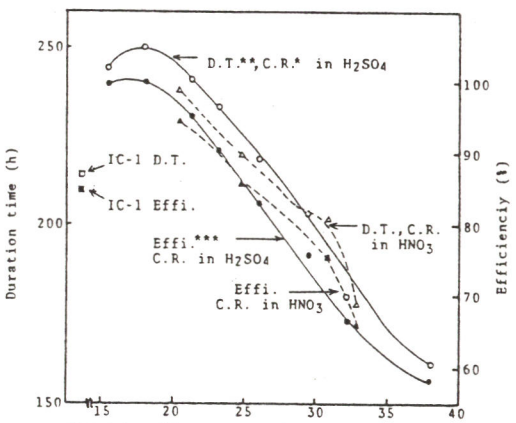


Fig. 1 Relation between MnO_2 ratio by chlorate reaction to total MnO_2 and performance in 0.1mA/cm² discharge tests
Dehydration:380°C, 10 h, O_2
Thickness of cathode mix:0.50mm
Solvent:PC+DME (1:1)
* Chlorate reaction
** Duration time
*** Efficiency

文献 1)田辺，宮本 第24回電池討論会要旨集 p. 89

I. Tanabe, N. Miyamoto, Z. Kato

D 306

密閉型ニッケル・カドミウム電池の性能におよぼす電池構成圧の影響

関東学院大 工

杉田蔵信，宮武俊弘，°佐々木康，細井勉

1. 目的　大容量の密閉型ニッケル・カドミウム電池の開発にあたっては、充電時に発生するガスによる内圧上昇を低く抑えることが必要となる。そこで極板の構成圧を変えた密閉型電池について、構成圧および電解液量の違いが充電時の内圧上昇ならびに電池性能におよぼす影響を検討した。

2. 方法　電池の構成圧は 0.5，2.0，5.0 および 8.0 $kg \cdot cm^{-2}$ の4種類とし、あらかじめストレインゲージを用いて圧力とトルクの関係式を算出した。極板は化学含浸法で作製されたニッケル極板4枚とカドミウム極板5枚を用いた。これらの極板をセパレーターのナイロン不織布をはさんで交互に重ね合わせ、両側からステンレス製の器具で前述の構成圧までトルクレンチでしめつけた。次に極板群を内径 6 cm，深さ 14 cm のステンレス製容器に組み込み密閉型ニッケル・カドミウム電池を構成した。電解液は LiOH を飽和した 6 M KOH を用いた。

3. 結果　電解液量は容量および充電時のガス圧におよぼす影響を検討して最適量を決定した。構成圧 0.5，2.0，5.0 および 8.0 $kg \cdot cm^{-2}$ のときそれぞれ 13.6，13.6，12.2 および 11.9 ml である。これらは、構成圧 0.5 $kg \cdot cm^{-2}$ が飽和量の 80% である他はいずれも飽和液量である。またセパレーターに電解液を注加すると、初期構成圧の緩和が認められた。緩和による注加後の構成圧は、それぞれおよそ 0.2，0.8，3.0 および 5.0 $kg \cdot cm^{-2}$ に減少した。

密閉電池における初期容量の測定から、充電時の内圧上昇を低く抑えるためには構成圧の低いほうが有効であることがわかった。

次に各電池の耐久力試験結果を Fig.1 に示す。8.0 $kg \cdot cm^{-2}$ の電池は 400 サイクル付近で短絡を生じた。原因はカドミウム活物質の浸透・貫通であった。3600 回の容量測定後、放置時間400時間で自己放電量を測定した。0.5 $kg \cdot cm^{-2}$ の電池の自己放電量が 18.6 % であったのにたいし、2.0 および 5.0 $kg \cdot cm^{-2}$ の電池は 66% および 100 % であった。解体の結果 5.0 $kg \cdot cm^{-2}$ の電池にはニッケル活物質の浸透によると推測される軽度の短絡が認められ、これが自己放電を大きくしたものと考えられる。

また耐久力試験の全期間を通して各電池の内圧は低く保たれた。

以上のことから、本実験条件においては構成圧 0.5 $kg \cdot cm^{-2}$ の電池が最良であった。

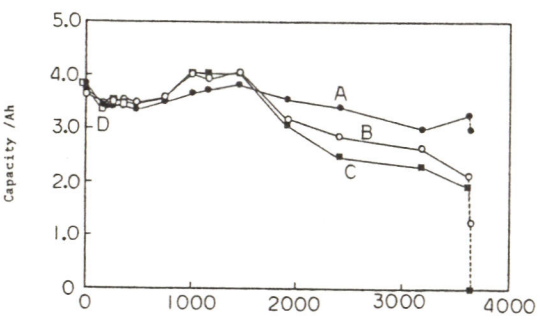


Fig.1 Durability of sealed Ni-Cd cells
Dotted line shows the degree of self-discharge after 2 weeks
A; Cell assembly compression of 0.5Kg·cm⁻²
B; Cell assembly compression of 2.0Kg·cm⁻²
C; Cell assembly compression of 5.0Kg·cm⁻²
D; Cell assembly compression of 8.0Kg·cm⁻²

K. Sugita, T. Miyatake, Y. Sasaki, T. Hosoi

D 307

炭素を含有した焼結式ニッケル基板の電位挙動と耐アノード酸化性

日本電池(株)
遠藤 正則，安田 秀雄，山地 正矩，岩井 克爾，麻田 亀雄

1.目的　焼結式ニッケル・カドミウム電池に用いられている焼結式ニッケル基板には通常炭素が残査として含まれる。これは原料のカーボニルニッケル粉末の不純物および焼結工程における水溶性高分子に起因する炭素である。この基板中の炭素が焼結式水酸化ニッケル正極板の電気化学的挙動におよぼす影響を知ることは重要であると考えられるが、その影響に関する報告はみあたらない。そこで、本報告では焼結式ニッケル基板の電位挙動および耐アノード酸化性が基板中の炭素によってどのような影響をうけるのかを検討した結果について述べる。

2.方法　カーボニルニッケル粉末に0～5%のアセチレンブラックを混合したのち、ルースシンター法によって焼結して試験極を製作した。基板(5X5X1$^{t}_{mm}$)の電位挙動は25および50℃でサイクリックボルタンメトリーによって調べた。対極には焼結式カドミウム負極板、電解液には比重1.10(20°C)、1.25、1.40の水酸化カリウム水溶液および1.22の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。また、基板(30X40X1^{t}mm)の耐アノード酸化性は50°Cで90mAの電流を35日間連続通電して調べた。この場合の対極にはニッケル板、電解液には比重1.25の水酸化カリウム水溶液を用いた。

3.結果　炭素を含有した焼結式ニッケル基板の代表的なサイクリックボルタモグラムを図1.に示す。ピークIおよびIIは水酸化ニッケル/オキシ水酸化ニッケルの酸化還元反応、ピークIIIおよびIVは酸素/過酸化水素イオンのレドックス反応によるものと考えられる。ボルタモグラムの変化がほとんど認められなくなる3サイクル目のピークを比較すると、どのピークの高さも炭素の混入量が多くなると大きくなる傾向があった。つぎにボルタモグラムの電解液濃度依存性を図2.に示す。濃度が高くなるとピークIには貴な電位に肩が生じていることがわかる。このような傾向は温度が50°Cになると明確になった。この現象は生成した水酸化ニッケルのエイジング現象に関係するものと思われる。また、35日間の耐アノード酸化性試験後においても、基板の崩壊現象は認められなかった。

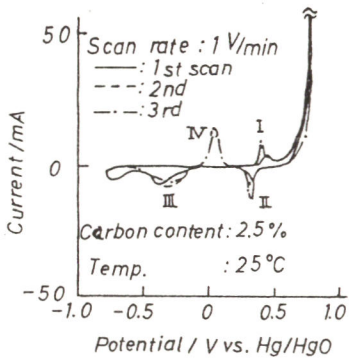


図1.　代表的なサイクリックボルタモグラム

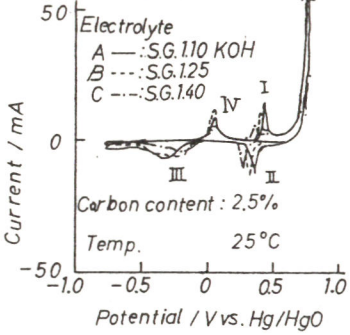


図2.　サイクリックボルタモグラムにおよぼす電解液濃度の影響

M. Endo, H. Yasuda, M. Yamachi, K. Iwai, K. Asada

D308

Al-空気電池における高分子腐食抑制剤の添加効果

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，岡田武司

1. 目的　優れたAlの防食効果を示したポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（PVBA）について，防食効果の経時変化，濃度依存性を検討した。さらに，その防食機構について考察した。

2. 実験　防食効果は発生するH_2体積を腐食電流（i_{corr}）に換算し評価した。電極インピーダンス測定を10 KHz - 1 Hz，バイアス電圧 OCV で行ない，電荷移動抵抗 R_t，電気二重層容量 C_d の経時変化を求めた。測定はいずれも 1N KOH中で行ない，分極，インピーダンス測定には，参照電極 SCE，対極 Pt を用いて行なった。

3. 結果　i_{corr}は添加濃度の増大とともに減少し，特に 5×10^{-2} M で急激に減少した。一方，分極は 3×10^{-1} M で大きくなった。分極と防食の兼ね合いから，$5 \times 10^{-2} \sim 10^{-1}$ M が良好な負極となる。

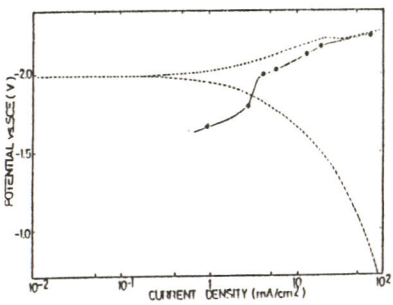


Fig.1. Potential E - i_{corr} curves for 10^{-1} M PVBA solution. Dotted line is a polarization curve.

アノード，カソード放電の i_{corr} より求めたカソード分極曲線を Fig. 1 に示す。OCV 付近での曲線は直線部分が見られず，H^+ イオンの拡散律速となっており防食効果の著しいことがわかる。

R_t と C_d の経時変化を Fig. 2 に示した。表面の Al_2O_3 膜が溶解した 100 分後の R_t, C_d を対応するモノマーと比べると R_t は大きく，C_d は小さくなっている。R_t は分極特性に見られるように特性を大幅に劣化させるほどではない。また，C_d の差は，SEM 観察の結果 Al 表面の凸凹に大差なかったことを考慮すれば，電気二重層の厚さの違いによるものと考えられる。すなわち，厚いポリカチオン層がクーロン反発により H^+ の電極への接近を妨げ防食効果を大きくする一方で，アノード反応を遂行するための OH^-, H_2O の電極への接近や生成物 $Al(OH)_4^-$ の拡散は，高分子の「すぬけ」効果によってそれほど阻害されない。その結果高い防食効果と低いアノード分極を示す優れた防食剤となると考えられる。

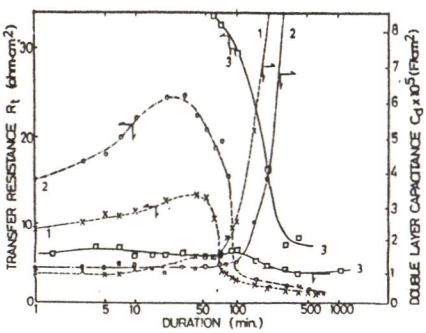


Fig.2. Changes in R_t and C_d with time for Al in 1N KOH: 1; uninhibited, 2; 10^{-1} M $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]Cl$, 3; 3×10^{-1} M PVBA.

さらに，Al-空気電池を構成し，その放電特性を測定して防食効果との関係を検討した。低添加濃度では，防食の効果が放電寿命に反映するが，高濃度になると Al 負極表面上への $Al(OH)_3$ の生成が放電特性の大きな阻害要因となっていることがわかった。

D 309

ペロブスカイト型構造を有するマンガン酸化物電極上でのカソード酸素還元

山形大学工学部　松木健三，○杉本明彦，森　重哉，鎌田　仁

1．目的　安価で高活性な酸素電極触媒としての可能性のある$La_{1-X}M_XMnO_3$（M：Sr，Ca）系混合酸化物を，X値を変えて合成し，アルカリ水溶液中における酸素還元反応におよぼす影響について検討を行った。

2．方法　所定の濃度比に混合した硝酸塩水溶液に炭酸アンモニウムを加えて固溶体炭酸塩とし，それを熱分解することにより試料を合成した。得られた試料について，X線回折，抵抗率およびBET表面積の測定を行った。また，回転リング・ディスク電極法により1MNaOH中での酸素還元反応を速度論的に検討した。ディスク電極には，合成した混合金属酸化物，グラファイトと流動パラフィンを所定の割合に混合したペーストを，リング電極には金を用いた。電極形状より求めた捕捉率は0.37であった。

3．結果　固溶体炭酸塩を空気中，1000℃で焼成した$La_{1-X}Sr_XMnO_3$はいずれもペロブスカイト型構造を有するが，X値が高くなると，結晶系の変化により，回折角は高角度側にシフトする。X＝1（$SrMnO_3$）および0（$LaMnO_3$）の場合，抵抗率は，それぞれ約10^6，10^3Ωcmの値を示すが，X＝0.4では4Ωcmと最低値，比表面積は5m^2/gを示した。後者の値はセラミックス法で別途合成したものと比較して約2倍の増加が見られた。図に一例として$La_{1-X}Sr_XMnO_3$のXの異なる試料について，O_2飽和1MNaOH中で測定した，ディスク電流（Id）とディスク電極上で生成したHO_2^-イオンに対応するリング電流（Ir）と電位との関係を示した。図から$LaMnO_3$および$LaSrO_3$単独の場合はグラファイトのみのディスク電極と比較すると，わずかにIdの増加が認められるのみあり，電極触媒能は低いが，混合酸化物中におけるMn^{4+}の濃度が高いX＝0.6～0.8では，酸素還元過電圧を低下させ，Ir／Idの値も著しく低くなる。これは，グラファイトと混合した混合酸化物に酸素還元能があり，ディスク電極上で生成したHO_2^-イオンの分解に対する触媒効果，およびカソード還元力などが増加するためと考えられる。Idと電極の回転数ωの結果から求めた$Id^{-1}-\omega^{-\frac{1}{2}}$の関係が直線を示したことから，酸素カソード反応は，溶存酸素に対して一次であり，また，その直線の勾配から，X＝0.6～0.8については4電子反応とみなして良い値が得られた。また，反応初期の過程が電荷移動律速であり，また限界電流が拡散と反応との混合支配であるとして図のId－E曲線から求めた電流密度と過電圧との関係から，Xの値によりその反応機構は，変らず，交換電流密度に影響を与えるものと考えられた。同様の測定を$La_{1-X}Ca_XMnO_X$についても行い，比較検討を行った。

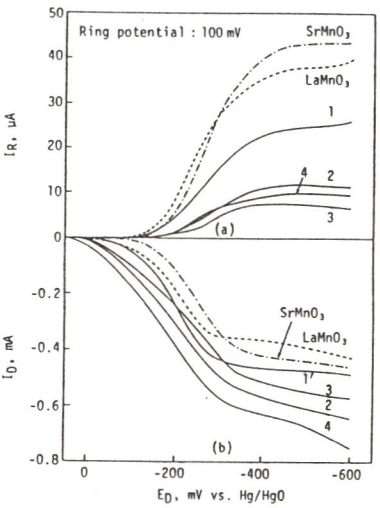


Fig. Disk potential(E_D) - disk current(I_D) and Ring current(I_R) plots in O_2 saturated 1M NaOH.
Rotation rate : 1000 rpm, Sweep rate : 5 mV/s
1 : $La_{0.6}Sr_{0.2}MnO_3$, 2 : $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$,
3 : $La_{0.4}Sr_{0.6}MnO_3$, 4 : $La_{0.2}Sr_{0.8}MnO_3$

K.Matsuki , A.Sugimoto , K.Mori , H.Kamada

K. Tanaka, R. Tamamushi and K. Matsuda

D310

酸素還元電極触媒としてのマンガン酸化物

山形大学工学部　○松木健三，森　重哉，高橋岳雄，雄田　仁

1．目的　Mnを含む二，三の混合酸化物と炭素粉とよりなるガス拡散電極について，アルカリ水溶液中でのカソード酸素還元能を，分極特性，表面分析や耐食性などから検討を行なった。

2．方法　電極構成材料は，種々の炭素粉，$CaMnO_3$，$La_{1-x}Sr_xMnO_3$，γ－MnOOHなどの酸化物およびPTFEであり，所定の割合に混合してシートとし，両面にそれぞれ酸素透過膜（PTFE）とNiメッシュ（集電体）を圧着させて電極とした。分極特性はテフロンセルを用い，9M　NaOH，85℃の電解液中でカレントインタラプター法により求めた。また，XRD，XPS，SEMおよびEDXにより電極のキャラクタリゼーションを行なった。

3．結果　図に各電極についての酸素還元分極曲線を示した。曲線（1），（2），（3）は炭素粉のみの電極，（4），（5）はPt－黒または$CaMnO_3$とカーボンブラック（BP2000）との混合電極についての結果である。この時混合するPTFE量は，分極曲線の結果から，30～40%（重量）が最適であった。また，シート電極のBET表面積は，酸化物（12%）＋PTFE（40%）を炭素粉に混合すると，炭素粉のみの約50%程の減少が認められた。図の曲線において，開回路電位によって同一カソード電流における分極電位は異なるが，－50mA以上になると混合した電極触媒の効果が現われてくる。図と同様の測定を行なって得られた結果の例を表に示した。分極電位，－200，－400mVにおけるカソード電流値を，炭素粉のみの電極と比較すると，酸化物を混合した場合約2倍の増加がみられた。ここで高活性を示しているγ－MnOOHは，電極の熱処理過程で熱分解してマンガン酸化物として存在するが，別に，MnO_2を混合した電極と比較しても非常に活性であった。$CaMnO_3$，$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$などの混合酸化物は，粒子が2.5～0.2μmと不均一であり，シート表面に大きな粒子が集まる傾向が見られた。これは，細孔構造をブロックすることや，電極のぬれ特性などに大きな影響を与える。そのため，回転リングディスクデータからの特性とはやや異なった性能を示すことが考えられる。分極前後のX線回折の結果，ピーク位置は変化せず，わずかにピーク強度比に変化が認められた。また，電極の表面および約0.2mm内部のC_{1s}，O_{1s}およびMn_{2p}のXPSスペクトルから，炭素が酸化されること，混合酸化物上での酸素還元の活性点は，酸素または酸素欠損にあり，それにMnの原子価状態が微妙に影響を与えているものと考えられる。

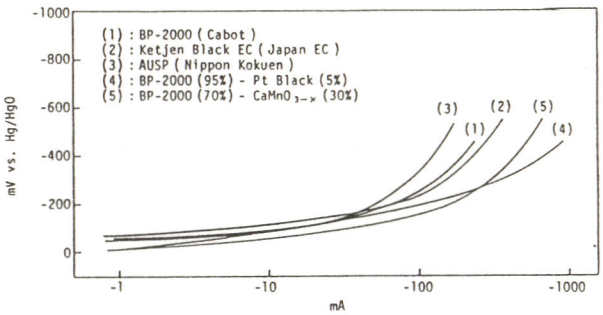


Fig.　Steady state polarization curves for O_2 reduction in 9M NaOH, 85°C on various electrodes using O_2 as feed gases. (1)-(3) are only carbon and (4),(5) are carbon + catalyst electrode.

Table　Electrocatalytic data of carbon material mixed with another electrocatalysts.

Electrode materials			OCV	O_2 reduction current (mA)	
BP-2000 (%)	Oxides (%)	Teflon (%)	(mV vs. Hg/HgO)	-200 mV	-400 mV
49	$CaMnO_{3-x}$ (21)	30	18	150	450
48	$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (12)	40	6	75	210
48	γ-MnOOH (12)	40	20	130	740
57	Pt-Black (3)	40	92	110	700

K.Matsuki , K.Mori , T.Takahashi , H.Kamada

D 311

メタノール電極触媒(W,Mo)Cの活性化処理

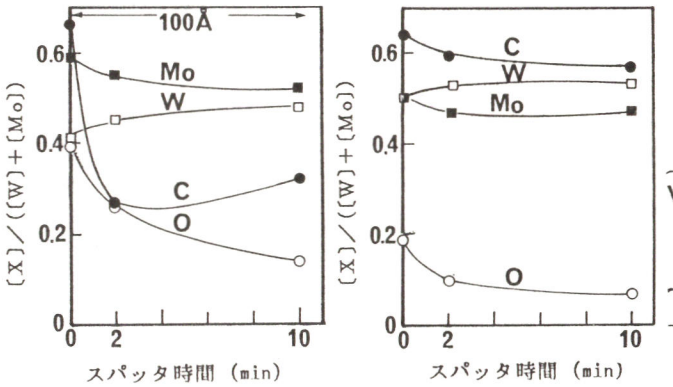
直接型メタノール燃料電池の研究（１１）

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　筆者らはモリブデンを添加した炭化タングステン、（W,Mo）C、の電極触媒作用について報告してきた[1]。この触媒を酸素雰囲気下のアルカリ液で処理することにより触媒活性が著しく向上することを見出したので、表面分析などによってその原因を調べた。

２．実験　タングステンおよびモリブデンの酸化物のアンモニア性水溶液を凍結乾燥して得た原料粉をCOガス流通下700～800℃で炭化した。アルカリ処理は得られた触媒粉末2～3ｇを7M KOH 200mℓ中で酸素を吹き込みながら５時間煮沸して行なった。触媒のバルク組成は燃焼法およびＩＣＰＳ等により求めた。触媒表面の組成および状態は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1M H_2SO_4＋4M CH_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　アルカリ処理による効果は、たとえばＭｏ含有率〔Mo〕／(〔W〕＋〔Mo〕)=0.6の触媒でメタノール酸化活性が0.6から7.0mA/gに向上するなど顕著である。この処理前後の触媒重量変化および処理液の分析結果から、触媒の約30％がアルカリ液に溶解していた。アルカリ液中で触媒は徐々に酸化された後、アルカリに溶解するものと思われる。触媒の平均粒径が約800Åなので触媒表面の約50Åが溶解したことになる。触媒のバルク組成を調べると、WとMoの含有率はほとんど変化せず、炭素が若干増加し酸素は減少した。つぎにＡＥＳにより触媒表面層の組成を調べた結果を図１に示す。アルカリ処理前の触媒では表面最外層のみ炭素が多く存在し、ＡＥＳピーク形状は遊離炭素の存在を示した。また、酸素も表面に多く存在し、内部に向かって減少している。したがって、触媒表面には遊離炭素が付着しており、表面層のかなりの部分が酸化物層になっていると考えられる。処理後の触媒からは遊離炭素は検出されず、炭素、酸素ともに一様に分布していることから清浄な炭化物表面が露出したことが示唆される。図２に示した表面分析からも同様な結果を得た。これらの結果から、炭化後の触媒表面はＣＯの不均化反応に起因する遊離炭素の堆積および、空気中の酸素による表面酸化層などによって汚染されているが、アルカリ処理を施すと表面層が溶解するため、遊離炭素、酸化物層ともに除去され活性が向上するものと考えられる。



(a)　アルカリ処理前　　(b)　アルカリ処理後

図1.　触媒表面層の元素分布（ＡＥＳ）

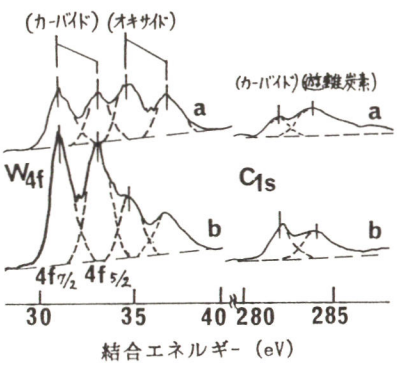


図２．（W,Ｍｏ）ＣのＸＰＳパターン
ａ．処理前、　ｂ．処理後

1）川村　他、第23回 電池討論会要旨集、p.179 (1982);電気化学秋季大会要旨集，p.272 (1983)
G. Kawamura, H. Okamoto, A. Ishikawa, T. Kudo

D312

藻燃料電池

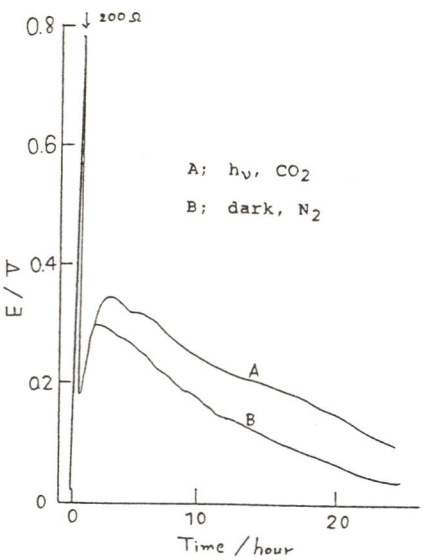
（理化学研究所）　田中和子　玉虫伶太　松田　清

これまで微生物の作用を利用し、グルコース等の基質の持つ化学エネルギーを電気エネルギーに変換する微生物電池について検討してきた。今回は微生物の代りに藻を用いて同様の電池を組み、藻自身にたくわえられているグルコーゲンの電気エネルギーへの変換、および光合成に際して生成する電子を電気エネルギーとしてとり出しうる可能性等について検討した。

E．ｃｏｌｉを用いた電池では、ｔｈｉｏｎｉｎｅおよびいくつかの鉄(Ⅲ)キレート化合物が有効なｍｅｄｉａｔｏｒであったが、Blue Green Algae (Anabaena Variabilis, M-2)（ＡＶ）を用いる場合には、これらの化合物は有効に働かず不適当であった。そこでいくつかの酸化還元色素、およびキノン類について、ＡＶによる還元反応速度等Ｍｅｄｉａｔｏｒとしての適性を検討した結果 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone（ＨＮＱ）を選び、下記の電池を組み、開回路の端子間電圧負荷をかけた時の放電特性等を調べた。また、電池を働かせる前と後でアノード溶液の中のＡＶの乾燥重量、およびＡＶ中のグリコーゲンとクロロフイルの含有量を測定して比較した。図に放電特性の１例を示す。開回路の端子間電圧は約０．８Ｖであるが、負荷をかけるとすぐに分極し、図に示すような挙動を示す。同じ溶液組成で組み立てた２つの電池に一方は５％CO_2を含むN_2を通じながら光（１０Ｗ螢光燈を１０ｃｍの距離から）を照射し（Ａ）、一方は１００％N_2を通じて、暗くしておく（Ｂ）、２４時間電池を働かせた後、アノード溶液を回収し、藻の乾燥重量等を測定した。表に示すように、CO_2存在下で光を照射した場合には、光のない場合に比べて、乾燥重量、グリコーゲン含有量の減少は少ないにもかかわらず。電気量は３０％多い。この事実は光合成による電子を捕捉していることを示唆している。

イオン交換膜

carbon cloth	AV, HNQ(1 mM)	$K_3Fe(CN)_6$ (0.2 M)	carbon cloth
anode	in 0.05 M buffer	in 0.05 M buffer	cathode



	乾燥重量/mg 前	後	クロロフイル/μmol 前	後	グリコーゲン/mg 前	後	電気量/C
A ($h\upsilon$, CO_2)	64	50	1.5	1.6	15.0	6.1	91
B (dark, N_2)	64	21	1.5	1.4	15.0	4.9	63

D313

空冷式リン酸型燃料電池の特性（VI）

三洋電機（株）中央研究所

°西岡正人，三宅泰夫，井出正裕，酒井貴史

〔目的〕 近年第1世代燃料電池であるリン酸型燃料電池の開発が着実に実用化への道を歩んでおり、国内においても電力会社、ガス会社が電力用、オンサイト用の燃料電池の実証運転を開始している。三洋電機においてもかねてより空冷式リン酸型燃料電池の開発を進め、単電池特性[1]、空冷方式[2]、2KW及び12.5KW[3]の特性について報告してきた。本報告では電池特性の安定性及び50KW電池の初期特性について報告する。

〔方法〕 電極はカーボン担体に担持された触媒層と導電性カーボンペーパーとからなる二層構造とした。SiCを主成分とした繊維状マトリックスにリン酸を含浸し、電解質とした。電池はカーボン製バイポーラプレートを用いて必要数の積層を行い、水素－空気系又は改質ガス－空気系とし、作動温度は約180 °Cとした。

〔結果〕 空冷式リン酸型燃料電池の基本構成は電池作用面積1000cm²の単電池をシリーズに接続して電池スタックとしている。図1に示すように電池スタックは空気極、燃料極及びマトリックスからなる単電池とバイポーラプレートとを交互に積層して構成される。ブロアーより供給される空気の一部は反応用としてバイポーラプレートのチャネルへ、又一部は冷却用としてクーリングプレートへ供給される基本構成である。燃料電池発電システムは電池スタックと都市ガス導入部、脱硫器、水蒸気混合部、改質部、一酸化炭素転化器、気水分離器、熱交換器から成る改質装置の二つの基本部分より構成されている。図3に単電池5セルからなる5セル電池の特性を示した。又、図4に50KWの電池システムの特性を示した。図3，図4で明らかなように5セル電池と50KW電池の特性を比較すると大型化及びシステム化による悪影響はなく、良好な特性が得られていると思われる。

1）酒井他、第24回電池討論会要旨集、P.287(1983)

2）酒井他、第49回電気化学大会要旨集、P.97(1982)

3）酒井他、第23回電池討論会要旨集、P.293(1982)

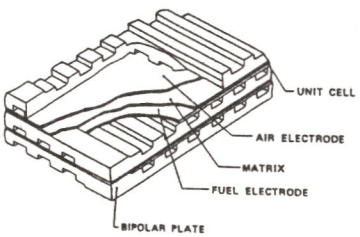


図.1 電池スタック構成

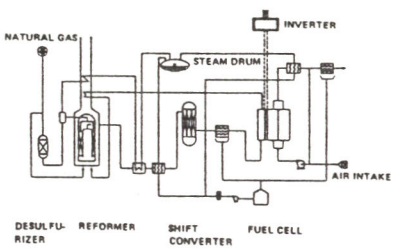


図.2 燃料電池発電システムの系統図

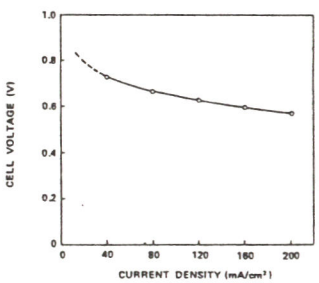


図.3 単電池特性

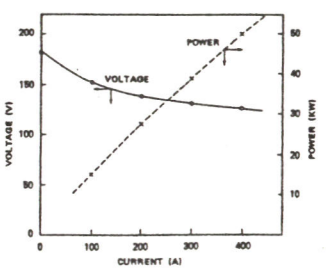


図.4 50KW放電特性

M.Nishioka, Y.Miyake, M.Ide, T.Sakai

D 314

リン酸電解質燃料電池－ハイブリッドセルの特性(2)

東芝総合研究所　°上野三司，瀬川　昇，城上　保

1．はじめに

燃料電池発電プラントが実用に供される為には，発電効率の向上，製造コストの低減化の要因に加えて，燃料電池本体の長寿命化が必須である。

燃料電池が長期にわたり高い性能を維持するためには，1)電解質をマトリックスに絶えず必要な量だけ補給できること。2)正極反応を円滑に進める為に空気の供給が容易なこと，の条件を満たすことが必要である。演者等はこれ等の諸条件を考察してハイブリッドセルと称する新規構造のセルを試作し，その特性を評価した。

2．ハイブリッドセルの特徴

ハイブリッドセルは，Fig.1に示す如く，①電解質液を負極のリブ内に貯蔵しておきマトリックスへ補給できるようにしたリブ付負極，②正極として空気の拡散抵抗の小さい薄形平板電極，③空気の流通を容易にする為の片面溝付セパレータから構成される。負極リブに電解液を保持することによって，セルの長時間の作動における電解質の体積変化に伴うセル特性の低下を抑制できる。

また，薄形電極を正極に使用することにより酸化剤ガスの濃度分極による性能低下を抑制できる。

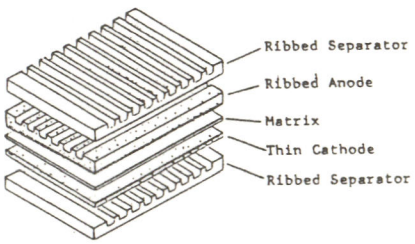


Fig.1　Hybrid Cell

3．ハイブリッドセルの性能

ハイブリッドセル，従来の両極とも薄形電極を用いたバイポーラ形セル，両極ともリブ付電極を使用したセルの電流－電圧特性の評価では，ハイブリッドセルはバイポーラ形セルとほぼ同等の特性を示した。

一方，両極ともリブ付電極を用いたセルは正極での空気の拡散性不良に起因した特性低下が見られ，特に高電流密度での濃度分極の増大が観察された。

Fig.2にハイブリッドセルと従来のバイポーラ形セルとの長時間運転特性の比較を示す。従来のバイポーラ形セルは，約1500時間経過後より性能の低下が観察されるのに対し，ハイブリッドセルは2000時間経過しても大きな性能の低下はなく寿命向上が認められた。

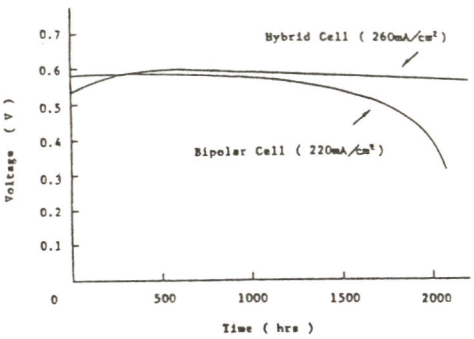


Fig.2　Cell Structure vs Performance

M. UENO　N. SEGAWA　T. SHIROGAMI

D315

リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックス(3)

三菱電機(株)中央研究所　°光田憲朗,三好英明,村橋俊明,平田郁之

1目的　リン酸型燃料電池の電解質保持マトリックスについては、前回,(1)でSiCマトリックスの平均粒径と厚さが、泡圧力や電池特性にどのように影響するかについて報告し[1],(2)ではマトリックスに用いる材料の種類によってマトリックスの機能性にどのような違いが生ずるかについて報告した[2]。今回はこれらの結果を基にして、ガスシール性やリン酸保持性の向上を目的とした材料混合型や材料多層型,リン酸補給の容易化を目的とした材料分枝型などマトリックスの構造が機能性に対してどのような効果をもたらすかを検討した。

2方法　材料混合型と材料多層型については100cm²の単セルにして特性の安定性や開放電圧(Voc)を調べた。また材料分枝型についてはマトリックスの一端をリン酸に浸し、マトリックスに吸い上げられたリン酸の浸透速度によって評価した。

3結果　イ)材料混合型：ガスシール性やリン酸保持性に優れたリン酸塩化合物や酸化物とSiCとの混合系について検討した。まずリン酸塩化合物と酸化物の材料テストを行なった(表1)。この結果,程度の差はあるが大半のものがゲル化することがわかった。そこで,ゲルの影響を見るために,最もゲル化しやすいリン酸ジルコニウムとSiCとの混合系(重量比1:1)を試みたが,残念ながら特性が安定しなかった。原因はリン酸ジルコニウムの相変化によってマトリックスの緻密化が起こったことによると考えられる。

ロ)材料多層型：材料の持つ長所を生かし欠点を補う方法として異種材料の多層系を検討した。図1はABA型(A=リン酸ジルコニウム;B=SiC)の三層マトリックスを用いた場合の寿命試験(190°C H_2/Air)の結果で,Aのガスシール性の良さが生かされ(Voc 995mV),Aのゲル化の欠点をBで補うことができ,(1000時間安定に動作)長所の相乗効果が見られた。

ハ)材料分枝型：前報[1]で同じ材料でも平均粒径が小さいものほどガスシール性,リン酸保持性が良く,平均粒径が大きなものほど湿潤性が良いことを明らかにしたが,今回はリン酸補給の容易化を目的として,小粒子径のSiCマトリックスの中に大粒子径SiCの分枝を設け,さらにこの分枝をリン酸補給機構と連通させた材料分枝型について検討し,リン酸吸上げテストを行なった結果,リン酸の浸透速度は50%程速くなり効果が確められた。

表1　材料テスト結果　*ゲル化したもの

材料	リン酸浸漬テスト 190°C 1245hr 前g	後g	変化率%	単セルテスト 安定性	iR mV
Zr_2SiO_4	5.002	5.683*	113.2	○	28
$Zr(HSiPO_4)_2$	5.003	4.528	90.5	○	22
$Al_2(PO_3)_3$	5.016	4.052	80.8	△	60
$Si_3(PO_4)_4$	5.015	7.327*	146.1	△	52
Ta_2O_5	5.008	7.760*	155.0	○	17
Nb_2O_5	5.006	9.265*	185.1	×	120
ZrO_2	5.007	10.748*	214.7	×	>460
SiC	5.001	4.869	97.4	◎	23

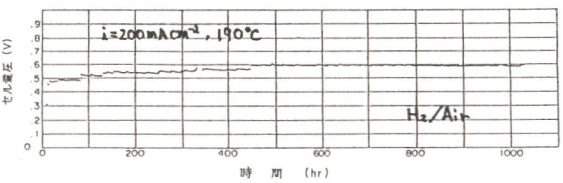


図1.　三層マトリックス型電池電圧の経時変化

S=100cm², 常圧

文献　1)光田,村橋,三好,平田　1983 電気化学合同秋季大会 要旨集 P262 ; 2) 同 P263

K.Mitsuda, H.Miyoshi, T.Murahashi, I.Hirata (本研究は新エネルギー総合開発機構の委託によって行なったものである.)

D316

リン酸型燃料電池用電極触媒のシンタリング特性（II）

三菱電機(株) 中央研究所　°荒金 淳　三好 英明
村橋 俊明　平田 郁之

〔目的〕 我々は前回電気化学的手法や電顕などを用い、白金触媒のシンタリングに伴う白金表面積と白金の粒径分布の変化について報告した[1]。今回はシンタリングが電池特性に及ぼす影響を明らかにすると共に、白金のシンタリング現象に関わる因子について基礎的検討を行った。

〔方法〕 触媒の活性を評価する方法としては、ガス拡散電極を用い一定電位での電流密度を評価する方法を採用した。即ち、ハーフセルを用い活性化分極が支配的である電極電位 900mV(RHE)での電流密度を求め、その値から白金の単位重量当りの活性（Mass Activity）と、白金の単位面積当りの活性（Specific Activity）を評価した。白金の表面積としては、第一報で報告したサイクリックボルタンメトリーによる電気化学的活性表面積（以下EC-MSAと略す）で評価した。また、白金触媒の性状を変化させるために、酸化ガス雰囲気や還元ガス雰囲気下において、触媒を所定の温度・時間で熱処理を行った。また、触媒中の金属粒子の粒径はX線回折により測定した。

〔結果〕 白金触媒がシンタリングを起こす条件下での活性の変化を表1に示す。シンタリング条件は、＋700mV（RHE），190°C・105% H_3PO_4 である。その結果、電極面積当りの電流値は時間と共に減少した。一方、Specific Activity は一定であり白金の活性度は変化しておらず、白金のLoading量も一定であった。以上のことから、本実験条件下（シンタリング時間等の条件及びそれに依存する粒径範囲）では、一定電位での電流値の低下はシンタリングによる白金表面積の減少に起因することが明らかとなった。次に、シンタリング現象に影響を及ぼす因子について種々のガス雰囲気中で触媒を熱処理した時の粒径変化を調べた。その結果、還元ガス雰囲気中では粒径の変化はさほどなかった。しかし、酸化ガス雰囲気中で熱処理するとX線回折ピークの形状が変化し粒径等の触媒性状の変化が示唆された。現在ガス雰囲気中での触媒性状の変化の詳細と活性に対する効果を検討中である。

表1　シンタリングによる酸素の還元反応の活性変化

Time hrs	EC-MSA $m^2 \cdot g^{-1}$-Pt	Pt Loading $mg \cdot cm^{-2}$	Current Density $mA \cdot cm^{-2}$	Mass Activity $mA \cdot mg^{-1}$-Pt	Specific Activity $\mu A \cdot cm^{-2}$-Pt
0	56	0.69	20	29	52
125	33	0.68	11	16	49

本研究は新エネルギー開発機構（NEDO）からの委託金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。

参考文献　1) 荒金 他，電気化学秋季大会要旨集 P.264(1983)

J. ARAGANE , H. MIYOSHI , T. MURAHASHI , I. HIRATA

D 317

溶融炭酸塩燃料電池の研究(I), 酸素極反応の速度論的検討

(東北大工)°内田勇, 麦倉良啓, 黒江晃, 板谷謹悟, 外島忍

1. 目的

溶融炭酸塩融体中の酸素電極反応($O_2 + 2CO_2 + 4e = 2CO_3^{2-}$)は, 機構的にもキネティクスの上からも未解決の問題を数多くはらんでいる。現在, 酸素電極反応の i_o の実測値として唯一の, しかも文献上信頼すべきものとされているのは Appleby[1] らの値であるが, 最近その信頼性に対する疑問がいくつか出されている[2,3,4]。この研究の目的は当反応の i_o 値をクーロスタット(CS)法, 交流インピーダンス(AC)法, ポテンシャルステップ(PS)法の三つを用いて測定・比較し, この i_o 値問題に決着をつけようとしたものである。

2. 方法

炭酸塩として(42.7+57.3)mol%$(Li+K)_2CO_3$を用い常法により精製した。ガス分圧組成は(9:1)O_2/CO_2に統一し測定温度は650, 700, 750°C, 動作極にはAu-flag電極($S = 0.4 cm^2$), 参照極には(1:2)O_2/CO_2|Auを用いた。図1には, CS, AC, PS 法の各測定回路図を示した。クーロスタットは手製, 非定常応答の data acquisition は Nicolet 4094 デイジタルオッシロスコープを用い, 解析は HP85 によった。

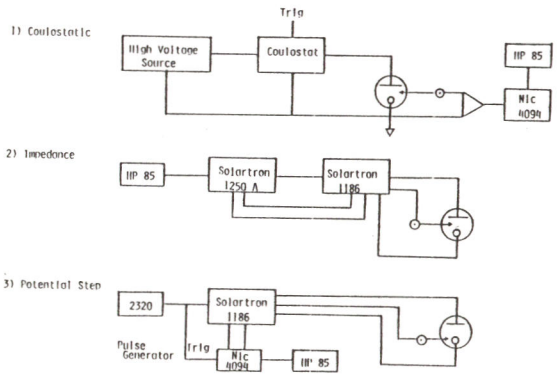


図1. 測定回路図

3. 結果

紙面の都合上, 解析の手順を省略して650°Cでの結果のみ表に示す。

1) PS 法による値がやや小さいものの, i_o 値は約30mA/cm^2と大きく, 完全な可逆系である。Appleby らの結果では, i_o 値は全く同じ系で約100$\mu A/cm^2$前後とされていたから[1], 今回の測定により, その i_o 値は100倍以上大きいことが確認された。2) 平滑Au電極の二重層容量は約100$\mu F/cm^2$前後の値をもつ。3) クーロスタット法は他の手法より簡便であり極めて有効な測定法である。

i_o values of O_2 reduction on Au electrode in Li-K melt with (9:1)O_2/CO_2 at 650 °C

	$\theta/\Omega cm^2$	$i_o/mAcm^{-2}$	$C_{dl}/\mu Fcm^{-2}$
CS	1.48	26.9	105
AC	1.40	28.4	110
PS		9.8	—
PS		29.2* (7:3)O_2/CO_2	

* Selman et al, private communication (1983).

文献
1. A. J. Appleby et al., J. Electroanal. Chem., 53, 105(1974), 83, 309(1977), 112, 71 (1980).
2. S. H. White et al, Electrochim. Acta, 27, 1559(1982).
3. J. R. Selman et al, Procd. of 1st Int. Symp. on Molten Salt Chem. and Tech. p. 145(1983).
4. 内田ら, エネルギー特別研究 昭和57年度研究成果報告書, p.92 (1983).

I. Uchida, Y. Mugikura, S. Kuroe, K. Itaya, S. Toshima.

D 318

溶融炭酸塩燃料電池の研究(2) 伝導性酸化物上での酸素極反応

(東北大工) ○内田勇, 麦倉良啓, 黒江聡, 板谷謹悟, 外島忍

1. 目的

現行の溶融炭酸塩燃料電池(MCFC)のカソード(酸素極)極材料にはLi-doped NiO(p型)が用いられている。一方, 基礎研究レベルでの酸素極反応の電極には専らAu電極が用いられてきており, NiOを含むいわゆる伝導性酸化物上での酸素極反応のキネティクデータは全く知られていないのが現状である。この研究の目的は電極材料としてin situ NiO, Sb-doped SnO_2, RuO_2, IrO_2などの半導体及び金属伝導性酸化物を用い, i_o値の測定とキネティクパラメータに関するAu電極との比較検討を行うものである。

2. 方法

融体組成, ガス分圧組成, 測定温度, 参照極および測定法は前報(I)と同じである。

各動作極は(i) Au|NiO極は, Au電極上に厚さの異るNi層(290, 480, 860, 1720Å)をメッキし, これをin-situでoxide化したもの, (ii) Pt|SnO_2はPt電極上にスプレイ法によりSb-doped SnO_2(n型, 厚さ約1500Å)をコートしたもの, (iii) RuO_2とIrO_2は, 前記のPt|SnO_2上に当該塩化物の熱分解法(0.022Mプロパノール溶液)により酸化物薄層をコートしたものを用いた。

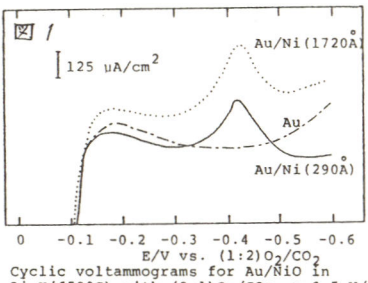
3. 結果

1) RuO_2は使用中に溶解してしまったが, 他の電極では測定条件下(650°C)で安定に動作した。

2) 図1にAuとAu|NiOの比較, 図2にPtとPt|SnO_2, IrO_2との比較を示した。ボルタムグラムの立ち上り(還元第一波)に関する限り各電極間に本質的な相差は見られず, 電極材料による質的な差(電気化学触媒作用)はない。ピーク電流の差は表面のラフネス差に帰せられる。

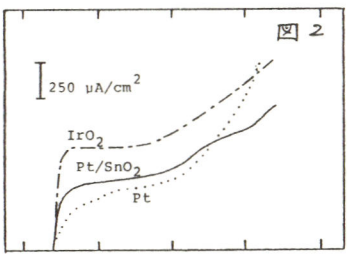
3) 求められたi_o値の一例を表に示す。先のAu電極のi_o値とくらべて大きな差は認められない。ただし二重層容量の実測値に差があり, これを考慮する必要がある。

図1



Cyclic voltammograms for Au/NiO in Li-K(650°C) with (9:1)O_2/CO_2. v=0.5 V/s.

図2



Cyclic voltammograms for rutile electrodes in Li-K(650°C) with (9:1)O_2/CO_2. v=0.1 V/s.

Table. i_o and C_{dl} values for oxide electrodes in Li-K melt with (9:1)O_2/CO_2 at 650 °C

CS法

Electrode	i_o/mAcm^{-2}	C_{dl}/μFcm^{-2}
Au/Ni(290Å)	13.9	97.2
Au/Ni(1720Å)	22.2	292
Pt/SnO_2	19.6	159
IrO_2	207	1030

I. Uchida, Y. Mugikura, S. Kuroe, K. Itaya, S. Toshima.

D 319

シート成形法による溶融炭酸塩燃料電解質層の試作

東芝総研　○宗内篤夫　村田謙二

1）目　的

溶融炭酸塩燃料電池の電解質層は，リチウムアルミネートなどのセラミック粉末とアルカリ炭酸塩の混合物より構成されている。従来はこの電解質層を製作するためホットプレス法（炭酸塩の融点近傍の温度450℃－480℃，圧力300～500 kg/cm²）製作してきた。

しかしこの方法は，大型化した場合高い付与荷重を必要とし，しかも昇降温に時間がかかるため大量迅速製法に発展するのは困難と考えられる。

そこで炭酸塩とセラミック粉末の混合物と常温にて有機バインダーによりシートに成形した。これをそのまま電池に組み込み電池の昇温途上時に有機バインダーを揮散させ電解質層とする方法（Flexible Paste 法）を試みたので報告する。

2）実験方法

図1にこの方法のフローシートを示す。炭酸塩，リチウムアルミネート，アルミナファイバー，有機バインダーを十分混合し，二軸ローラーによりシートを製作した。

泡出圧を持たすように細孔径 0.2μ～2μ の微粉末層をもうけたニッケル多孔質体を電極に用い，上記シートを電解質形成層に用いて，小型単セルを構成し，650℃にて性能評価を行なった。なお燃料ガスは，H_2-CO_2（20 V/O）酸化剤ガスは，air－CO_2（30 V/O）を用いた。

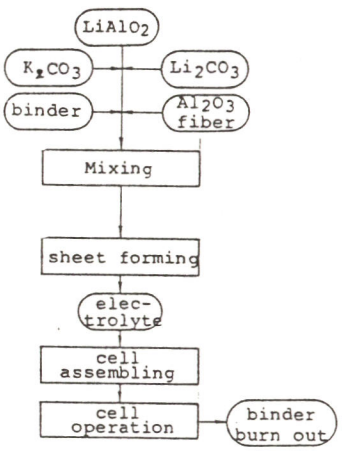


Fig. 1　Flexible paste method flow sheet

3）結　果

代表的な電池特性の経時変化を図2に示す。100時間までは特性は徐々に向上した。これはシート中に含まれる炭酸塩が電極に浸透していき有効面積が増大するためと推定される。100時間後，110 mA/cm² で0.70 (V)のほぼ一定した出力を得た。開路電圧は，10 mV 程度しか低下せず，交差混合はほとんど生じていないと推定される。Flexible Paste で製作したシートを用いる燃料電池は，製作が非常に容易であり量産性に富むので従来のホットプレス法より有利であることが判った。

本研究の一部は，工業技術院ムーンライト計画からの委託研究で実施したものである。

A. SONAI　　K. MURATA

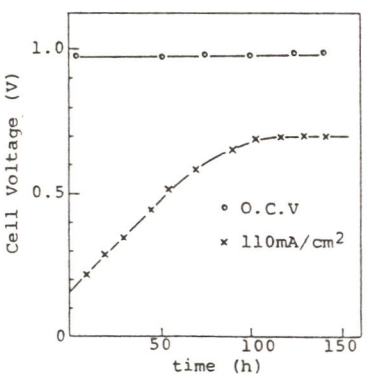


Fig. 2　Change in cell performance

D320

溶融炭酸塩燃料電池カソードのニッケル溶出の低減の検討

東芝総研　○小川　斗，　瀬田　曜一，　村田　謙二

1．目的　溶融炭酸塩燃料電池のカソードとして用いるニッケル多孔質焼結体は電池の作動中に表面層がリチウムドープされた酸化物（NiOカソード）となる。このNiOカソードは電池運転条件下で安定であると考えられてきたが，最近，高圧条件下で運転された燃料電池電解質中に多量のニッケルの析出が観察された。(1) このニッケル溶出の機構は

$$NiO + CO_2 \rightarrow Ni^{2+} + CO_3^{2-} \quad (1)$$

の反応でカソード中のNiOがNi^{2+}イオンとして電解質中へ溶出し，

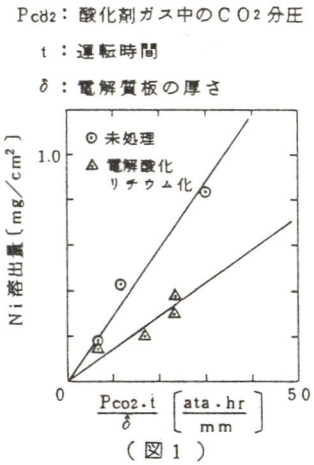
$$Ni^{2+} + H_2 \rightarrow Ni\downarrow + 2H^+ \quad (2)$$

の反応で，Ni^{2+}イオンがアノード側から拡散してきた水素で還元され，金属Niとして析出するものであり，(2) その溶出速度は650℃・酸化剤ガス中のCO_2分圧0.3ataの条件下で～8×10^{-6} gNi／cm^2 hrと報告されている。(3) この結果，カソードの減耗や析出した金属Niによるアノード・カソード間の短絡の可能性等から電池寿命は1万1千～1万2千時間と推定されている。(3)

このニッケル溶出の低減化の対策としてNiO表面を安定させることが考えられる。この一方法として，ニッケルをLiOH－KOH水溶液で電解酸化した後，熱処理（電解酸化リチウム化処理）する方法を提案した。(4) 今回はこの処理をニッケル多孔質焼結体に施し，ニッケル溶出低減の効果を調べた。

2．方法　ニッケル多孔質焼結体に電解酸化リチウム化処理を施したものと未処理のものとをそれぞれカソードとして用いた単セルを650℃で運転した後，電解質板を酸で溶解して，その溶液中のニッケル量を原子吸光法にて測定した。

3．結果　（図1）にニッケル溶出量を示す。ニッケル多孔質焼結体に電解酸化リチウム化処理を施した場合は未処理の場合に比べ，ニッケル溶出が約半分に低減している。従って，電解酸化リチウム化処理によるNiO表面の安定化はNiOカソードのニッケル溶出の低減対策として有効であると考えられる。



（図1）

なお，本研究は工業技術院ムーンライト計画からの委託研究で実施したものである。

(1) R.D.Pierce, Symposium Proceedings Fuel Cells, Chicago, Nov. 16－18, 1981, p 67－81
(2) R.D.Pierce, ECS Spring Meetirg May 9－14, 1982, Ab. no. 378
(3) DOE Report, ANL－82－68, p 19 (1983)
(4) 小倉ほか，1983年電気化学合同秋季大会要旨集，p 261

T. OGAWA,　Y. SETA,　K. MURATA

D 321

溶融炭酸塩型燃料電池の電解質用マトリックス材

日立・日立研 ○岡田秀夫，岩瀬嘉男，岡部　重，竹内将人，田村弘毅

1. 目的　発電効率の向上と燃料の多様化が図れる発電システムとして，溶融炭酸塩型燃料電池が注目され，その実用化が期待されている。溶融炭酸塩型燃料電池の電解質板は溶融電解質に安定なマトリックス材に電解質が保持されて用いられる。このマトリックス材の物性が電池性能及び電池寿命に大きな影響を与える。本研究では，マトリックス材の出発原料としてアルミナ繊維を用い，そのリチウムアルミネート化方法，及び電池特性に及ぼす影響について調べた。

2. 方法　実験に用いたアルミナ繊維は，平均繊維径が2.5 μm，繊維長が100～300μmのθ－アルミナである。アルミナ繊維とリチウム塩を混合し処理温度及び処理時間を変えて，その反応生成物の結晶形態をX線回折装置を用いて調べた。

3. 結果　図1はアルミナ繊維と水酸化リチウムの反応生成物のX線回折結果である。500℃で約30分処理した場合には主にγ－リチウムアルミネートが生成した。また，炭酸リチウムが検出されたが，これはアルミナ繊維に含まれる有機物が燃焼して生成する炭酸ガスと水酸化リチウムが反応したためである。

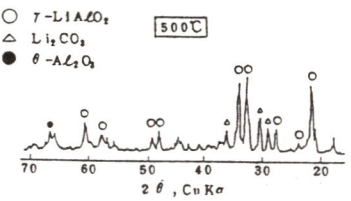


図1　アルミナ繊維と水酸化リチウムの反応生成物のX線回折結果

アルミナ繊維をリチウム塩で処理した場合，その処理条件や使用するリチウム塩によって生成するリチウムアルミネートの結晶形態が異なる。図2はアルミナ繊維を水酸化リチウムで処理した場合のX線回折結果を処理時間の関係で整理したものである。反応初期にはγ－リチウムアルミネートが主成分であるが，処理時間の経過とともにβ－リチウムアルミネートが主成分となる。

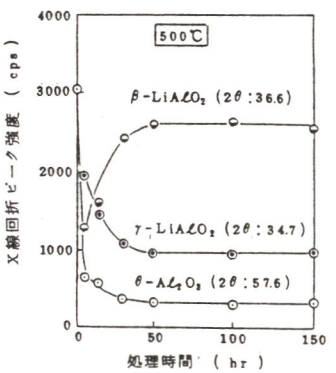


図2　アルミナ繊維のリチウムアルミネート化に及ぼす処理時間の影響

図3にアルミナ繊維をマトリックス材とする電解質板を用いた電池の性能試験結果を示す。アルミナ繊維をそのままマトリックス材として用いた場合の電池性能は短時間で低下した。これは，アルミナ繊維が電解質の一部である炭酸リチウムと反応して，電解質の組成が変化したためと考えられる。あらかじめリチウム塩で処理した電解質板を用いた場合には安定した電池性能が得られた。

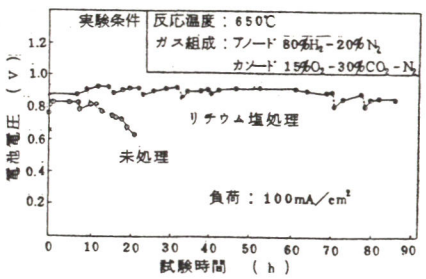


図3　アルミナ繊維電解質板の電池性能実験結果

H.OKADA　Y.IWASE　S.OKABE　M.TAKEUCHI　K.TAMURA

D 322

小型燃料電池の基本特性解析

東芝 （電技研）○酒井勝則 青木努 桑原武

1．目的

燃料電池を加圧すると、ネルンストの式に従った起電力の上昇を得ることができるため、電池全体を加圧して、エネルギー変換効率を上げる方法がとられている。 リン酸型燃料電池を実用化して行く過程上、加圧下における電池特性をとらえておく事が必要である。

そこで、本発表では、リン酸型燃料電池の加圧下における特性評価を行った結果を報告する。

2．方法

本研究では、小型のリン酸型燃料電池を用いて行った。 電池を加圧下に置き、圧力コントロールを行いながら、燃料および空気を供給して運転を行った。 圧力を2Kg／sq.cm Gから5Kg／sq.cm Gに変化させた場合の圧力に対する電池特性の変化、温度を160℃から205℃まで変化させた場合の電池特性の変化、および酸素利用率を30%から60%まで変化させた場合の酸素利用率に対す電池特性の変化を測定した。 上記各条件において負荷を変化させて出力電位を測定し、電流密度との関係からセル特性を評価した。

3．結果

（1）圧力特性

Fig.1. に、電池温度190℃における出力電位と圧力の関係を示す。圧力を対数軸にとると、電位との間に直線関係が得られる。この傾きをKp とすると、Kp は電流密度の増加とともに増加する。よって、電流密度が高くなる程、加圧の効果が現われる。 Fig.2. に電池特性の圧力効果を、リブ付電極とバイポーラ型で比較して示す。これによれば、電流密度250mA／sq.cm 付近まではリブ付電極の圧力効果が大きいが、250mA／sq.cm 以上になると、バイポーラ型の圧力効果が増加してくる。 すなわち、リブ付電極の場合、バイポーラ型に比して、低電流密度 で高い圧力効果を示す事がわかった。

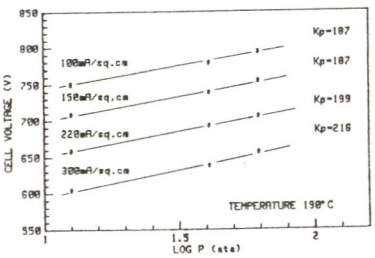


Fig.1. Effect of pressure on cell voltage.

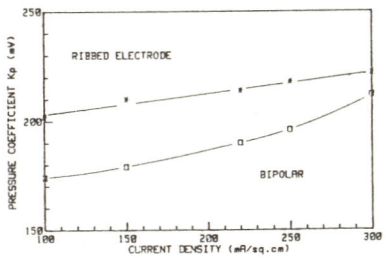


Fig.2. Relationship between current density and pressure coefficient (Kp).

（2）酸素利用率特性

Fig.3. に、酸素利用率に対する電池電位の変化を、異なる2種の圧力で示した。リブ付電極の加圧下での酸素利用率特性は、Fig.3. に示す通り、圧力を上げることにより、高酸素利用率における電圧降下が小さくなることがわかった。

（3）温度特性

燃料電池の運転温度と出力電位の関係は正比例関係となる。 また、その係数をKt とすると、電流密度と直線関係が得られる。 これをFig.4. に示す。 高電流密度では、単位温度当たりの電位の変化が大きいことを示し、リブ付電極の場合、220mA／sq.cm で1．45mVあることがわかった。

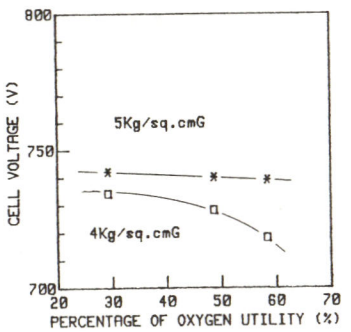


Fig.3. Effect of oxygen utilization on cell voltage.

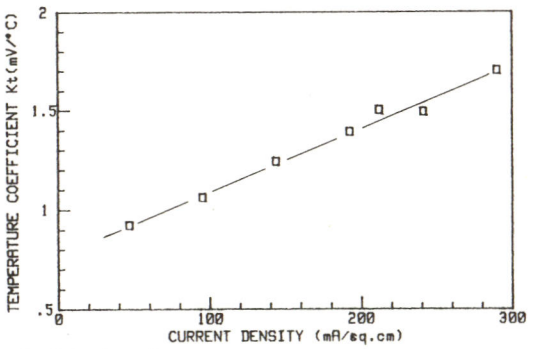


Fig.4. Relationship between current density and temperature coefficient (Tp).

K. Sakai T. Aoki T. Kuwabara

D 323

溶融炭酸塩燃料電池の研究
— アノードの電気化学的性質の検討 —

（富士電機総研）　松本浩造，○荻野慎次，丸山晋一，仲西恒雄

1．目的　溶融炭酸塩燃料電池の特性を向上させる上で，電極の特性を把握することは重要である。本研究において電極の分極特性を測定する半電池測定装置を試作し，多孔質電極板の分極特性を測定した。また，空孔率，空孔分布および比表面積なども測定したので，これらの関係について報告する。

2．目的　測定装置はニッケル多孔質電極板を装着した試料極と，Au／2CO_2 ＋O_2 電極からなる照合電極および対極とで構成されている。溶融塩の組成は，62 atom% Li_2CO_3 − 38 atom% K_2CO_3 である。試験温度は650℃，試料極のガス組成は主に80%H_2 − CO_2 であった。

試料にはカーボニルニッケルTYPE123粉末を使用して種々の製造条件で製作した多孔質焼結板を使用した。

3．結果　図1に空孔率を変えた場合の電極特性を示す。空孔率の上昇と共にdi／dEが増加し，電極特性の向上がはかられているのが分る。

空孔率72.9%と39.2%の電極板の細孔分布は図2に示すように，空孔率が大きいものは平均空孔率，累積細孔容積率ともに大きい。

電極特性は反応界面の大きさに依存すると考えられるので，反応界面の大きさを代表するパラメータとして単位体積当りの比表面積で電極特性を整理したところ，比表面積の増加と共にdi／dEは増加したが，必ずしも比例関係は得られなかった。

これに対し，空孔率とdi／dEは直接関係にあり，空孔率は多孔質電極板の特性の一つとして簡便に得ることができるパラメータであるため，空孔率の制御は電池特性を安定させる上で有効な手段であることが裏付けられた。

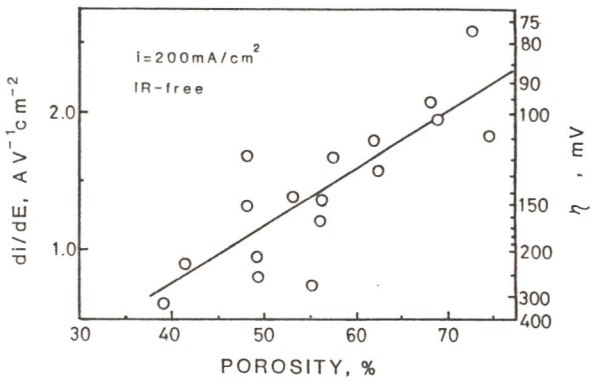


図1　空孔率と電極特性の関係

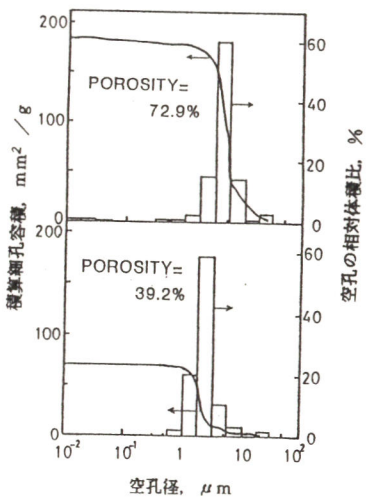


図2　細孔分布

K. MASTUMOTO, S. OGINO, S. MARUYAMA, T. NAKANISHI

D324

溶融炭酸塩型燃料電池の開発(1)

三菱電機㈱　中央研究所

佐藤一直°，漆畑広明，松村光家，村橋俊明，平田都之

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池は発電効率が高く、燃料の多様化にも対応できる利点を持つことから、次世代の燃料電池として期待されている。当社においても数年前より、開発を再開したが、本発表では、単セル試験結果とアノードのクリープ特性に対する検討結果を中心に報告する。

2．方法　アノード、カソードにはそれぞれNiおよびNiOの多孔体電極を用いた。電解質板は電解質保持材としての$LiAlO_2$にLi_2CO_3およびK_2CO_3の電解質を混合し、ホットプレスして得たものを用いた。今回、使用した単セルは270㎠の有効電極面積を有するものであり、常圧、650℃で運転した。アノードガスとしては約45℃で加湿されたH_2＋20%CO_2を、カソードガスとしては空気＋30%CO_2を用いた。一方、アノードのクリープ特性については、アノードを一定面圧下、アノードガス雰囲気で700℃ 65時間保持したときの電極厚の変化から検討した。なお、一定面圧はおもしを用いて得た。

3．結果　クリープ特性　結果の一例を図1に示す。無添加のNi多孔体よりなるアノードは面圧をかけない時でも数%収縮し、3.5kg/㎠の面圧をかけると元に比べて約½の厚さまで収縮することがわかる。このような変化を小さくするためにNiに各種添加剤を添加することが検討されているが、演者らは今回、添加物として$LiAlO_2$を考え、クリープ特性の向上をはかった。図1からわかるように、電極の収縮が著しく抑えられたことがわかる。実際のセル動作温度は650℃であることから、厚みの変化量はさらに小さいものと考えられ、$LiAlO_2$添加によって、クリープ特性が向上するものと思われる。

単セル試験　単セルの運転結果を図2に示した。運転開始後、2000時間経過したのちも開放電圧は約1.09Vと一定であった。また、150mA/㎠負荷時のセル電圧は0.72～0.74Vの値を維持した。なお、この間、電解質の補給は行わなかった。

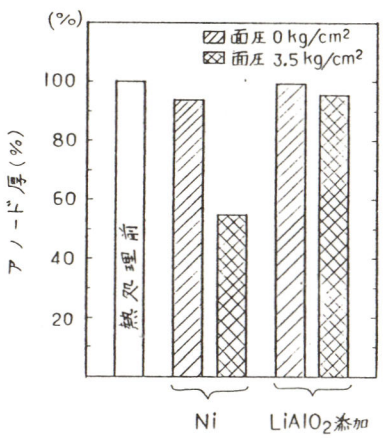


図1．アノード厚変化

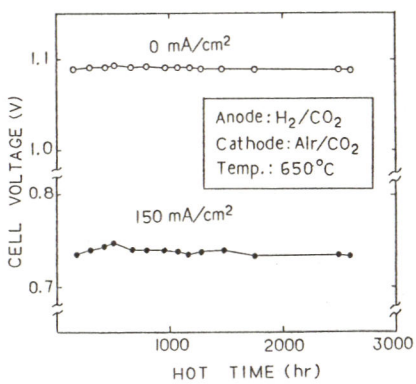


図2．単セル運転結果

D325

溶融炭酸塩型燃料電池の評価に関する研究（I）
―― 諸運転条件下での基本特性 ――

(財)電力中央研究所　　渡辺隆夫，堀内長之，石川力雄

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池は発電効率が高く、原燃料に石炭を用いることができるため、各所でその研究開発が盛んである。当所でもこの燃料電池の電気事業用としての適用の可能性を探るため、その研究を進めている。

その一環として当所では、1kW級の溶融炭酸塩型燃料電池を運転試験できる設備を58年7月に完成させた。今回この設備を用いて、当所と共同研究を行っている各社（富士、日立、東芝、三菱）の電池について単セルでの性能把握試験を行ったので、その概要を報告する。

2．運転試験項目

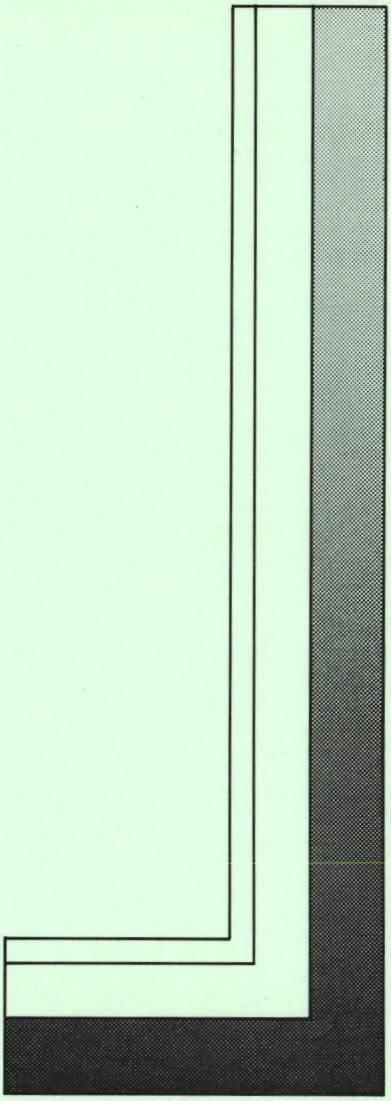
試験運転は電池毎に1ヶ月間隔で実施した。電池はいずれも電気ヒータによる恒温槽内に組込み試験した。運転条件として、温度650℃、燃料ガス組成 $H_2/CO_2=80/20$、酸化ガス組成 $O_2/CO_2/N_2=15/30/55$（O_2源はO_2又は空気）を基準にし、以下に示す各種運転パラメータでの基礎特性を測定把握した。　●供給ガス組成（燃料ガスのH_2/CO_2比を変化させた組成や、石炭ガスに近いCOを混入した組成のもの、さらに酸化ガスでN_2を含まない$O_2/CO_2=33/67$の組成のもの）　●ガス利用率（燃料ガス、酸化ガスともに5～80％の範囲）　●動作温度（550～700℃の範囲、他に熱サイクルも含む）　●電池締付圧力（最大7 kg/cm²）　●過負荷特性（最大電流密度400 mA/cm²）　●電池内差圧（最大2000 mmAq）

3．結果

昇温時間は6～22時間で、その過程で両極にN_2，CO_2，反応ガスに近い組成のガスなどを小流量送入した。650℃に到達してからの連続運転時間は100～200時間であった。

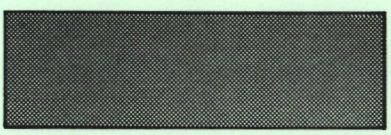
基準運転条件における開路電圧は1.08～1.09 V，電流密度150 mA/cm²では0.7～0.78 Vであった。このときの電気出力は電池の大きさにより、10～30 Wとなった。このI-V特性は時間経過とともに安定・向上し、40～100時間にてほぼ定常となった。ガス組成による依存性は、H_2/CO_2比が大きいほど特性向上がみられ、COを混入した場合には、その発電への寄与が確認された。ガス利用率に対しては、酸化ガスに比べ燃料ガスの利用率が特性に大きく影響した。動作温度上昇に対する特性向上は650℃にて1.3～2.8 mV/degであった。電池締付圧力に関しては、特性への影響を受けないもの、影響を受けるものがあり、さらに検討を要する。また、過負荷特性では高電流密度（200 mA/cm²以上）にてI－V特性の直線性が失われた。熱サイクル及び差圧による特性への影響は殆んどみられなかった。

T. Watanabe , N. Horiuchi , R. Ishikawa



第１日　S5-1～S5-2
　　E101～E122
第２日　E201～E216
第３日　E301～E324

E　会　場



E101

プラズマ重合高分子複合膜の気体透過

長崎大学工学部　°川上満泰・山下幸則・岩本正和・鹿川修一

1. プラズマ重合法は種々の基質上にピンホールのない均質な薄膜をコーティングする方法として、気体分離膜への応用が期待されている。本研究では均質な高分子を基材とするプラズマコーティング膜の気体透過性を検討した。

2. 基材としてはポリジメチルシロキサン（SR）、天然ゴム（NR）、芳香族ポリスルホン（PS）、ポリウレタン（PU）を用いた。モノマーとしてはO_2の選択透過性の向上が期待される7種の含窒素化合物を用いた。無電極式管型反応器の所定の位置に基材膜を置き、モノマー蒸気を流しながら13.56 MHzの高周波グロー放電下で重合させた。透過気体としてO_2とN_2を用い、真空圧力法により透過速度を測定した。

3. 用いたモノマーのうちピリジン、2-および4-ビニルピリジン（VPy）は比較的短い重合時間でフィルム状重合物を生成した。一方、1-ビニルイミダゾールやN-ビニルピロリドン、N-メチルピロリドンは重合が進みにくく、気体透過性に対する効果が現われるまでにはかなりの重合時間を要した。またペルフルオロトリブチルアミン（PFTBA）はこれらの中間の重合性を示した。

表1に、各種基材上に4-VPyをコーティングした複合膜の結果を示す。いずれの場合もコーティングにより透過係数P_oは減少するが、SRやNRの場合にはN_2に対するO_2の透過係数比$P_o(O_2)/P_o(N_2)$がかなり増大することが注目される。このような効果は2-VPおよびPFTBAの場合についても見られた。これらの結果を汎用高分子膜の透過性能と比較すると（図1）、SRやNR上へのプラズマコーティングは透過係数をあまり低下させることなく選択性をかなり向上させることがわかった。そこで直列モデルを用いてコーティング層の透過係数P_cを見積った。その結果、SRやNRの場合には4-VPyや2-VPyのコーティング層の透過係数比$P_c(O_2)/P_c(N_2)$はそれぞれ7～16および6～9とかなり高いが、PSやPUでは4-VPyで3～5と著しく低くなることがわかった。これらの結果は、コーティング層の透過性能が基材の種類に強く依存することを示しており、SRやNRのような柔軟な基材を用いた方がより有効であることを示唆する。

Table I. Gas permeabilities of plasma-deposited membranes(298K).

Substrate	Monomer	$10^{10}P_o$ a)		$P_o(O_2)$	$P_c(O_2)$
		N_2	O_2	$P_o(N_2)$	$P_c(N_2)$
SR	none	157	271	1.7	-
	4-VPy	57.1	220	3.9	13.0
NR	none	10.6	21.6	2.0	-
	4-VPy	2.4	13.6	5.8	12.0
PU	none	0.24	0.71	3.0	-
	4-VPy	0.079	0.24	3.0	3.1
PS	none	0.092	0.46	5.0	-
	4-VPy	0.028	0.13	4.7	4.6

a) $cm^3(STP)cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$

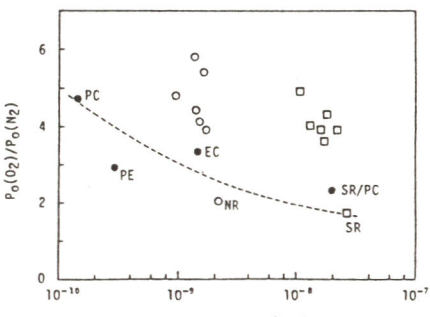


Fig.1 Relation between $P_o(O_2)$ and $P_o(O_2)/P_o(N_2)$. The broken line represents that for conventional polymer membranes without plasma coating.

M. Kawakami, Y. Yamashita, M. Iwamoto, and S. Kagawa

E102

グロー放電重合によるシリコン系高分子膜のガス透過特性

(北九州高専) °原口俊秀，井手俊輔，猪狩重雄，金崎健児

1) ポリジメチルシロキサンは気体の透過係数が最も大きい合成高分子であり，その薄膜化により，性能のよいガス分離膜になることが期待される。超薄膜を形成する一つの方法として，グロー放電重合がある。この方法によれば，架橋度の高い非晶質高分子薄膜を気相中から容易に得ることができる。そこで，本研究では，有機シリコン化合物蒸気のグロー放電重合により，多孔質支持膜上にシリコン系高分子薄膜を堆積させた複合膜を形成し，そのガス透過特性について検討した。

2) 本研究で使用したモノマーガスはヘキサメチルジシロキサン(以下HMDSと略)とオクタメチルシクロテトラシロキサン(以下OMCTSと略)であり，これらの重合膜を堆積させる多孔質支持膜として，市販の限外沪過膜ミリポアVS(セルロースエステル)と耐熱性絶縁材料であるマイカ板を用いた。ベルジャー型重合装置(容積59ℓ)を真空排気しながらモノマー蒸気を供給して所定の圧力とし，10kHzのグロー放電を発生させ，電極間中心部に配置した回転円板上に固定した多孔質支持膜上に重合膜を形成させた。操作条件は放電開始前圧力0.06torr，出力50W，電極間距離5cmを一定に保ち，重合時間を変化させた。得られた複合膜の気体透過特性は通常の容積法および圧力法で測定した。また，その表面をSEMおよびESCAで観察した。

3) グロー放電重合により，シリコン系高分子薄膜が形成された。多孔質支持膜を重合薄膜でほぼ完全にコーティングして作製した複合膜のH_2，N_2，O_2およびCO_2に対する透過特性をN_2の透過速度R_{N_2}と他のガスのN_2に対する分離係数として Table 1. に示す。比較のために，両多孔質支持膜とシリコンゴムの値も併せて示した。表から，本研究のシリコン系複合膜は水素の透過速度が大きく，差圧とともに分離係数も増すので，水素分離膜としての優れた性能を有することがわかった。また，HMDSの重合膜の方がOMCDSの重合膜より水素の分離係数が大きいことから，HMDSがガス分離膜用のモノマーガスとしてより適していると思われる。ESCA分析から求めた両方の重合膜表面の原子比はHMDSの場合，$C_8Si_1O_3$，OMCTSの場合，$C_8Si_1O_{4.5}N_{0.3}$であった。

Table 1. Gas Permeation Properties of Plasma Treated Composite Membranes (press. diff.=1 atm, 25°C)

monomer	substrate	R_{N_2}*	R_{H_2}/R_{N_2}	R_{O_2}/R_{N_2}	R_{CO_2}/R_{N_2}
hexamethyl disiloxane	Millipore-VS	6.6×10^{-6}	5.9	1.3	2.4
	mica board**	1.0×10^{-5}	5.5	0.98	0.95
octamethyl cyclotetra siloxane	Millipore-VS	2.5×10^{-5}	4.3	1.0	0.90
	mica board	1.1×10^{-5}	2.5	0.90	1.0
———	Millipore-VS	5.3×10^{-2}	3.3	0.91	0.85
———	mica board	9.5×10^{-5}	2.4	0.9	1.1
———	silicone rubber	1.6×10^{-6}	2.2	2.2	12

*cc(STP)/cm^2·sec·cmHg　　**thickness=0.012cm

T. Hraguchi, S. Ide, S. Ikari, K. Kanezaki

E 103

プラズマ重合法によるフルオロカーボン薄膜の調製とその酸素分離特性

九州大学工学部、北九州工業高等専門学校*
○寺田一郎、梶山千里、高柳素夫、原口俊秀*

1．目的　気体分離膜の透過速度の向上という観点から、分離膜を超薄膜化することは重要となる。プラズマ重合法によればピンホールフリーの極薄膜の調製が可能であり、透過速度の顕著な増大が期待できる。そこでモノマーとして酸素との親和性が良好なフルオロカーボンを用いてプラズマ重合法により多孔性高分子基質上に薄膜を形成し、酸素および窒素の透過性について検討した。

2．方法　モノマーとしてFig. 1 に示すPerfluorobenzene（PFB）を用いて限外沪過膜上に薄膜を調製した。重合は、モノマー供給量5.4 cm^3(STP)-min^{-1}、基質温度273 Kの一定の条件で、出力を10W、30W、50Wと変化させて行い、O_2，N_2ガス透過特性の出力依存性を検討した。また重合物の特性解析は同様の条件でガラス板上に重合した薄膜の熱重量測定(TG)、走査型電子顕微鏡観察(SEM)、赤外吸収スペクトル(IR)、広角X線回折法により行った。

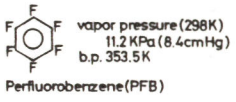


Fig.1 Chemical structure and properties of monomer.

3．結果　異った出力で重合した重合物のTG測定において、重量保持率95％の温度は10Wの場合483 K、30Wで536 K、50Wで553 Kと出力の増加とともに上昇しており3次元架橋度が増加しているものと考えられる。SEM観察では、10Wの場合粗い粒状物が凝集した表面形態が観察され、30W、50Wでは滑らかな表面状態が観察された。重合物のIR測定によりモノマー構造を反映する1500 cm^{-1}の吸光度とポリマー構造に特徴的な1220 cm^{-1}の吸光度の比を求め、その出力依存性を評価した。吸光度比は出力とともに増加し、ポリマーの分率が出力とともに増加することが明らかとなった。また重合物の広角X線回折写真からはブロードなハローのみが観測され、重合物は完全に非晶質であると確認された。Fig. 2に異った出力で限外沪過膜上に重合した重合膜の酸素透過速度(R_{O_2})、および分離係数(α)の膜厚依存性を示した。出力10Wの場合には測定範囲内では透過速度は10^{-4}～10^{-5}オーダーであり、分離係数は1.0を保持したままであった。一方30W、50Wの場合には膜厚約0.15～0.3μmの付近で透過速度の急激な減少とともに分離係数の増加が確認され、その値は3～4となった。また50Wの場合は30Wの場合より大きな分離係数を持ち、3次元架橋度の相違によるものと考えられる。

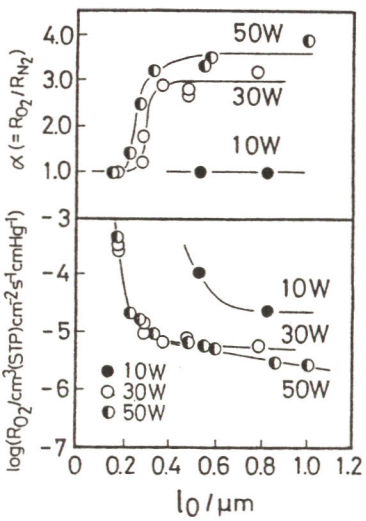


Fig.2 Thickness dependence of permeation rate to O_2 and separation factor.

(I. Terada, T. Kajiyama, M. Takayanagi and T. Haraguchi)

E104

高分子/液晶/フルオロカーボン三元複合膜による酸素選択透過機能の制御

九州大学工学部，三井東圧化学*
鷲巣信太郎，梶山千里，高柳素夫，°大森 洋*

1. 目的　高分子／液晶複合膜中の液晶物質は，高分子マトリックスの三次元網目状構造内で連続相ドメインを形成するため，安定な膜構造が保持されるのと同時に低粘度の液晶相は透過物質の主な移動相となり得る。本研究ではこの液晶相の積極的な改質という観点から，酸素との親和性が良好でありすでに人工血液中の酸素キャリアーとして研究利用されているフルオロカーボン(FC)モノマーを高分子／液晶複合膜系に導入し，その酸素選択透過特性を検討した。

2. 方法　FCとして常温で安定かつ優れた酸素溶解能(43ml/dl)を有するPFTA(Fig.1の2)を用い，界面活性剤(4)と共にテトラハイドロフラン中にミセル粒子として分散させた。これにマトリックス高分子としてPVC(1)，液晶物質としてEBBA(3)を溶解しキャスト法により高分子/液晶/FC三元複合膜を調製した。三元複合膜の重量組成はPVC/EBBA/PFTA/L-44 =40/60/7.2/7.2 である。DSC，電子顕微鏡及び偏光顕微鏡観察，引張試験で膜構造のキャラクタリゼーションを行うとともに，酸素，窒素透過特性を検討した。

1. Poly(vinyl Chloride) (PVC)

$$-\left(\mathrm{CH}-\mathrm{CH}_2\right)_n-$$
$$\mathrm{Cl}$$

2. Perfluorotributylamine (PFTA)

$$\left(\mathrm{CF_3CF_2CF_2}\right)_3\mathrm{N}$$

3. N-(4-ethoxybenzylidene)-4'-butylaniline (EBBA)

$$\mathrm{CH_3CH_2O}-\langle\bigcirc\rangle-\mathrm{CH{=}N}-\langle\bigcirc\rangle-\left(\mathrm{CH_2}\right)_3\mathrm{CH_3}$$

4. Pluronic L44 (polyoxyethylene-polyoxypropyrene ABA type block copolymer) (L-44)

$$\mathrm{HO}\left(\mathrm{C_2H_4O}\right)_a-\left(\mathrm{C_3H_6O}\right)_b-\left(\mathrm{C_2H_4O}\right)_c\mathrm{H}$$

Fig.1 Chemical structures of constituents of polymer/liquid crystal/fluorocarbon ternary composite membrane.

3. 結果　Fig.2はPFTAを含んだ三元複合膜及びPVC/EBBAオリジナル膜に対する酸素，窒素透過係数Pのアレニウスプロットである。Pは結晶-液晶転移温度(T_{KN})域で不連続的に数十倍増加するが，全測定温度範囲にわたって三元複合膜のP(Fig.2の1,3)がオリジナル膜のそれ(2,4)より大きく特にP_{O_2}の増加は著しい。T_{KN}以下ではFC粒子が酸素に対する固定キャリアーとして働き，T_{KN}以上では酸素選択性の向上も観測されるのでFC粒子は流動キャリアー的な効果も発揮する事が推測される。複合膜調製用溶液と同一濃度のPFTA/L44溶液に対する透過型電顕観察より，PFTAを含むミセルの平均粒径は0.4μm程度とかなり微細に分散するという結果を得た。Fig.3はP_{O_2}とP_{O_2}/P_{N_2}の関係を示したものである。三元複合膜(1)ではEBBAの液晶転移直後にP_{O_2}/P_{N_2}が最高値5.1に達する。T_{KN}以上で$P_{O_2}=10^{-7\cdots-8}$ cm³(STP)cm/s·cmHg⁻¹，$P_{O_2}/P_{N_2}=3.5$-4.0となりオリジナル膜(2)よりも酸素選択透過性に優れ，酸素富化膜として有望である。また三元複合膜はP_{O_2}の大きな領域で，PVCのガラス転移温度(T_g(PVC))付近からP_{O_2}の増加と共にP_{O_2}/P_{N_2}も増加する傾向がある。これは従来の膜(Fig.3中，各黒ぬきのプロット)には観測されなかった特異な挙動であり，マトリックス高分子及び液晶物質相互の熱運動性が酸素選択透過特性に有利に働く事が示唆される。

S. Washizu, T. Kajiyama, M. Takayanagi, Y. Ohmori.

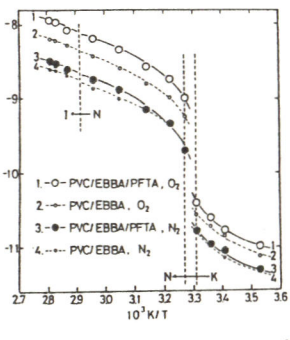


Fig.2 Arrhenius plots of P_{O_2} and P_{N_2} for PVC/EBBA and PVC/EBBA/PFTA composite membranes.

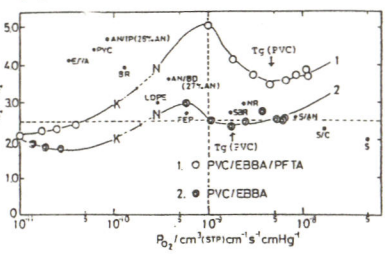


Fig.10 P_{O_2}/P_{N_2} vs. P_{O_2} for PVC/EBBA and PVC/EBBA/PFTA composite membranes, including reference data for various commonly used polymers.

E105

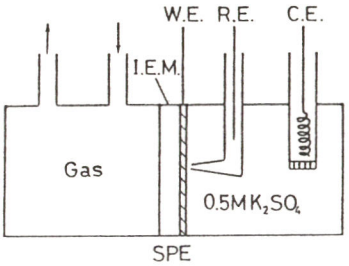
Nafion中のガス透過

京都大学工学部

小久見善八，°黒江 徹，竹原善一郎

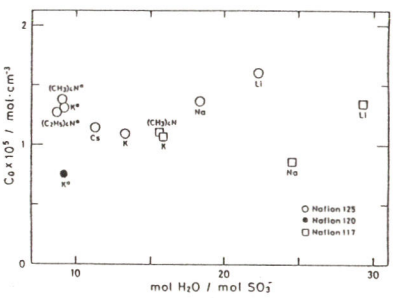
〔目的〕 パーフルオロスルホン酸カチオン交換膜であるNafionは，その優れた熱的，化学的安定性のため種々のプロセスに用いられる。それらの応用の一つに，Nafionに電極金属を結合させたＳＰＥ電極を用いたＳＰＥ技術がある。この場合，一方の極に存在するガスが膜内を透過すると効率の低下や安全性の問題を引き起こす。本研究では，電気化学測定法によりNafion中の水素・酸素の透過の挙動を調べた。得られた結果をNafionの構造と結びつけ，水素・酸素の透過経路について考察した。

〔方法〕 膜の片面にヒドラジンを用いる化学メッキ法によって白金を結合させてＳＰＥ電極とした。膜の前処理の条件や実験下での対イオンを変えることによって，膜内の環境を変化させた。測定セルを図1に示す。ガスをアルゴンと水素または酸素との間で入れかえて透過曲線を測定した。透過曲線とその理論曲線とを比較して，膜内における水素・酸素の拡散係数と溶解度を求めた。

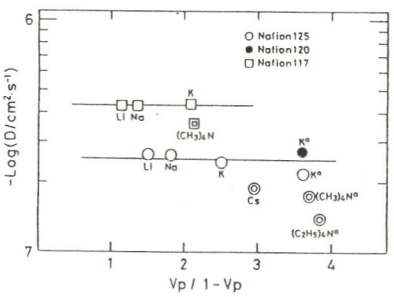


〔図.1〕 測定セル

〔結果〕 透過曲線から膜内における水素・酸素の移動経路には速い経路と遅い経路の二種類があり，前者の移動は拡散挙動をとることがわかった。同時に，ここで採用した電気化学測定法の初期条件と境界条件が満足されていることが示された。以後，前者の移動を検討した。膜内における溶解度は水素，酸素共，水溶液への溶解度よりもはるかに高く，液体フルオロカーボンやＰＴＦＥに対する値に近いことが認められた。また，膜内における拡散係数は両気体共，膜内の水分量によらずほぼ一定であった。Yeagerらのモデル[1]による界面領域に存在すると考えられる対イオンに対しては，より小さな値となった。以上の結果より，Nafion内の水素・酸素の主要な透過経路は，水を多く含んだ親水性イオンクラスター領域でなく，この領域と疎水性骨格領域との界面領域であると考えられた。



〔図.2〕 酸素の溶解度



〔図.3〕 酸素の拡散係数

1) H.L. Yeager and A. Steck, J. Electrochem. Soc., 128, 1880 (1981)

Z. Ogumi, T. Kuroe, Z. Takehara

E106

Nafion膜及びその金属複合膜の気体透過性

大阪工業技術試験所

°境　哲男、　竹中　啓恭、　川見　洋二、　若林　昇、　鳥養　栄一

1. 目的　　ＳＰＥ水電解法において、Nafion膜中での水素、酸素ガスの拡散が、電流効率低下の主な要因となっているため、これまで膜のガス透過に及ぼす因子について明らかにしてきた。今回は、膜に含有される水のガス拡散に及ぼす影響、及び、膜中に還元析出された金属微粒子がガス拡散に及ぼす効果などについて検討したので報告する。

2. 方法　　Nafion膜としては、N 117 （膜厚 0.185㎜）、N 125 （膜厚 0.13 ㎜）を用いた。膜のガス透過性については、真空法により、差圧範囲１～３０気圧、温度範囲０～１５０℃で、バラトロン真空計又はガスクロを用いて測定した。拡散係数（Ｄ）については、Time-Lag法により、遅れ時間（θ）より算出した。溶解度（Ｓ）については透過係数（Pm）とＤの値より、関係式Ｓ＝Pm／Ｄより求めた。Nafion膜中への金属の分散は、金属イオン又はその錯イオンでイオン交換した膜を、高圧水素下、気相還元することで行った。膜中での金属還元条件については、高圧水素用ＤＳＣ装置によって調べた。

3. 結果　　Nafion膜のガス拡散係数を、H_2、O_2、N_2で調べたところ、圧力依存性がなく、また、アレニウス式Ｄ＝Ｄo （E_D／RT）によく従うことがわかった。図１．に、乾燥膜、含水膜（含水率 35 wt．%）における酸素の拡散係数を、文献より引用したＰＴＦＥ膜及び水中での値と比較して示す。乾燥膜の値はＰＴＦＥの値とほぼ同じであるが、含水膜では１桁以上大きくなり、水中での値に近づくことがわかる。水中でのガス拡散は、ＰＴＦＥ中より１００倍以上速いため、Nafion含水膜中でのガス拡散は、主にイオンクラスター内に含まれる水を経て起こっているものと考えられる。また酸素の溶解度を図２に示す。N 125 K^+乾燥膜の値は、ＰＴＦＥの値とほぼ同じであるが、含水膜ではかなり小さくなり、水への溶解度値へと近づくことがわかる。ガス透過係数は、拡散係数と溶解度の積であるため、結局、含水膜のガス透過係数は乾燥膜に比べて１０倍以上も大きくなる。

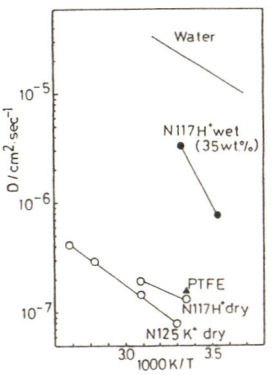


図１．酸素の拡散係数

次に、Nafion乾燥膜中に、パラジウム金属を還元析出させた後、水素ガス拡散係数を調べたところ、H^+型膜の１／10程度（～10^{-7} ㎝／sec）となることがわかった。これはPd金属中の水素拡散係数と同じ程度であり、乾燥膜においてもガスはNafion膜中の交換基の集合している部分を経て拡散しているものと考えられる。

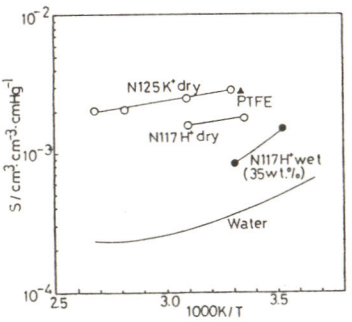


図２．酸素の溶解度

T. Sakai, H. Takenaka, Y. Kawami, N. Wakabayashi, and E. Torikai

E107

高分子/液晶 複合膜の電場による分子配向状態と気体透過性

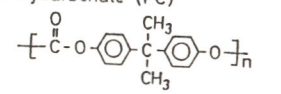
九州大学 工学部

○西本 修, 寺田一郎, 鷲巣信太郎, 梶山千里, 高柳素夫

1.目的 液晶は分子の配向秩序を持つ液体状の物質である。中でも低粘度のネマチック液晶は容易に電場や磁場の影響を受け、液晶分子が一方向に配向する傾向がある。本研究ではネマチック液晶分子が電場下において配向することを利用し、電場印加に伴う高分子/液晶複合膜中の液晶分子配向状態と気体透過性との関係を検討した。

2.方法 マトリックス高分子としてポリカーボネート(PC), 液晶物質として4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル(CPB)を用い溶媒蒸発法により高分子/液晶(40/60,重量比)複合膜を調製した。(Fig.1) CPBは大きな正の誘電異方性($\Delta\varepsilon=+11$)をもつネマチック液晶で、電場の印加によって電場と同方向に分子長軸が配向する傾向がある。複合膜中のCPBの配向状態は広角X線回折により評価した。また、複合膜中のPC及びCPBの凝集状態を検討するため、熱エタノールで液晶分子を抽出した後の膜の走査型電子顕微鏡観察を行った。気体透過測定は膜面に対して垂直に電場印加が可能な自作の透過セルを用い、ブタン透過性の印加電圧依存性を検討した。

Polycarbonate (PC)



4-cyano-4'pentylbiphenyl (CPB)



K→N 296K, N→I 308K

Fig. 1 Chemical structures and properties of polymer and liquid crystal materials.

3.結果 走査型電子顕微鏡によりPC/CPB複合膜から液晶を抽出した後の高分子マトリックスは3次元網目状構造であることが観察され、その間隙中で液晶が連続相ドメインを形成していることが確認された。従って、液晶状態では電場印加の際 液晶分子のドメインは配向連続相となり気体透過のチャンネルとなる。Fig.2はCPBが液晶状態の時のPC/CPB複合膜の電場印加下時の広角X線回折写真である。電場は膜面に垂直に印加されている。最も内側(ブラッグ角が小さい)に観測される赤道方向の鋭い回折は分子長に対応し、CPB分子が電場下で分子長軸を電場方向と平行 即ち、膜面に垂直に配向していることを意味している。

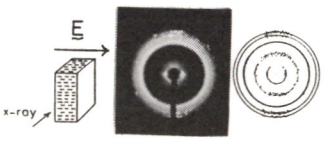


Fig. 2 Wide angle X-ray diffraction of PC/CPB = 40/60 composite membrane under the application of electric field.

このような複合膜について、液晶分子の配向特性と気体透過性の関係を検討した。Fig.3は液晶状態のPC/CPB複合膜の上下に電極を置いた時のブタン透過係数Pの電圧依存性である。Pは印加電圧を増すとともに増加している。この事実は 複合膜の気体透過特性が、膜中の液晶分子の配向性に強く依存していることを示唆している。また複合膜中の液晶分子の配向により チャンネルの異方性と大きさを印加電圧及び化学構造の異なった液晶分子で制御することが可能になれば、分子オーダーで物質を分離できる分子篩として期待され、高分子/液晶複合膜は異性体ガスの分離膜として有望である。

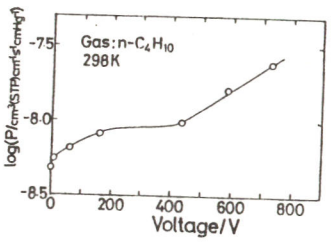


Fig. 3 Voltage dependence of P to C_4H_{10} gas for PC/CPB = 40/60.

O.Nishimoto, I.Terada, S.Washizu, T.Kajiyama and M.Takayanagi

E108

テトラエチレンペンタミン/Cu(I)液膜中のCOの促進輸送

長崎大学工学部　○川上満泰・山下幸則・岩本正和・鹿川修一

1．分離膜の透過選択性を飛躍的に向上させる手段として，膜中での可逆的錯形成を利用した促進輸送が注目を集めている。COは多くのCu(I)化合物と可逆的な錯体を形成することが知られているが，これを用いた促進輸送に関する研究は少ない。[1] 本研究ではテトラエチレンペンタミン(tetren)中でのCu(I)イオンによるCOの促進輸送について検討した。

2．tetrenは減圧蒸留を2回行なって精製した。これに真空下でCu(SCN)を溶解させ試料とした。濃度はCu(I)/tetren = 1/12(モル比)以下とし，COとN_2について定容法により収着量を，また真空圧力法により透過速度を測定した。

3．N_2の収着，および純tetrenに対するCOの収着はほとんど無視できる程度であった。Cu(I)を加えると収着量cは著しく増大した。くり返し測定によればこの収着はほぼ完全に可逆的であった。ランミュア型 $c = KSp(CO)/[1+Kp(CO)]$ を仮定して求めた収着パラメーターを表1に示す。親和力定数Kは低温ほど増大し，より安定なカルボニル錯体を形成することを示唆する。一方，飽和収着量Sは273Kで約1，313Kでは約2となった。IR測定では，COの収着に伴い2060および1960 cm^{-1}にそれぞれ末端および橋かけカルボニルに帰属される吸収が現われ，排気により可逆的に消失した。

Table I. The saturation constant, S, and the affinity constant, K, for equilibrium CO uptake.

[Cu]	T	S	K
mol/kg	K	mol CO/mol Cu	$cmHg^{-1}$
0.09	313	1.6	0.024
0.40		2.0	0.014
0.08	273	0.8	0.102
0.41		0.8	0.101

透過測定の結果を図1に示す。N_2の透過速度$J(N_2)$はtetrenのみの場合のJ(CO)にほぼ等しく，またCu(I)の濃度[Cu]によらずほとんど一定であった。一方，J(CO)は純tetrenでは高圧側圧力p_hと共に直線的に増大しており，Fickの法則に従うが，Cu(I)を含む膜ではかなり増大するとともに，p_hに対して曲線的な依存性を示した。J(CO)の増大は[Cu]が大きくなると共により著しくなった。また，この効果は低温になるほど顕著であった。以上より，tetren/Cu(I)系液膜においてCOはCuイオンと可逆的な錯体を形成することにより促進輸送が生じ，透過選択性が向上することが結論された。

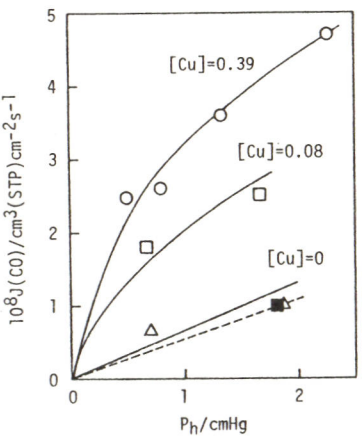


Fig.1 Variation of flux J(CO) with upstream pressure P_h for Cu(SCN)/tetren liquid membranes (303K).

1) D.R. Smith and J.A. Quinn, AIChE J., 26, 112(1980).

M. Kawakami, H. Nagano, M. Iwamoto, and S. Kagawa

E109

含窒素芳香族化合物電解重合膜の物性と機能

東農工大・工　°小山 昇，大坂武男，平林和彦，千葉和幸
東工大・総合理工　大貫由紀夫，松田博明

目的　含窒素芳香族化合物、特にアニリン，その誘導体や1－アミノピレンなどの電解重合反応を種々の電解条件下で行ない、電極表面上に生成した重合膜の物性とその機能を比較，検討した。

実験　含窒素芳香族化合物の電解重合膜を前報告に従い定電位電解法によって得た。[1] 電解重合膜の電気化学的性質を種々の電気化学的測定法によって調べ，また乾式状態での電導度を二端子法および四端子法によって測定した。

結果　アニリンやその誘導体の電解重合反応では，電解溶液の酸性度や電極基盤の種類によって電極上に生成した重合膜の電気化学的な挙動や乾式状態での電導性が異なり、重合膜のそのような性質と電解条件との間の相関性が明らかになってきた。[2,3] 例えば、アニリンを含むpH＝1.0の酸性水溶液から白金電極上に生成したポリ（アニリン）（PAa）膜は電気化学的に活性であり、乾式状態では電導度は10^{-2}～10^{-1} S·cm^{-1}である。これに対して、アニリンを含むpH＝7.0の水溶液やピリジンを含むアセトニトリル溶液から得られたポリ（アニリン）（PAn，PAb）膜は電気化学的に不活性であり、乾式状態では絶縁体（電導度は10^{-15}～10^{-13} S·cm^{-2}）であった。これらのPA膜の構造はFTIRの結果から、前者はアニリンのアミノ基に対してベンゼン環のパラ位にアミノ基が結合した構造（1,4－置換体）であり、後者は1,3－置換体であった。これらのPA膜を被覆した電極上での溶存化学種のレドックス反応に対してPAa膜は電子媒体として振舞い、PAnやPAb膜は溶存化学種の水溶液中での大きさに依存した選択的透過膜として働くなどの機能を有する。[2,4] 1－アミノピレンもアニリンと同様にアセトニトリル中で電解酸化され，電極上にポリ（1－アミノピレン）（PAP）膜を与える．この膜は水溶液中で電気化学的に活性であり、そのレドックス応答は可逆であった。アセトニトリル中でのアニリンの電解酸化反応において塩基として作用するピリジンを1－アミノピレンの電解溶液に添加し、その溶液から得られたPAP膜の物性について検討した。電解溶液へピリジンを添加した時，電気化学的応答の変化は観察されないが，膜生成効率は増加し、その膜表面の平面性（図1）や強度が向上した。また、電解溶液中のピリジン濃度が1－アミノピレン濃度に対して5倍過剰量である場合，PAP膜の乾式状態での電導度は10^{-3}倍低下した（表1）。

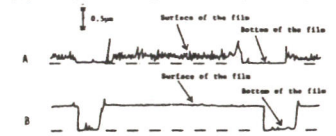


Fig. 1 Surface conditions of poly(1-aminopyrene) films prepared on In_2O_3 electrodes in acetonitrile solution containing 10 mM 1-aminopyrene and 0.2 M $NaClO_4$. (A): in the absence of pyridine. (B): in the presence of 30 mM pyridine. Charge passed to yield each film was 0.1 C·cm^{-2}. Surface conditions of these films were examined by surface texture and contour measuring instrument.

Table 1
Electrochemical data for poly(1-aminopyrene) films obtained on In_2O_3 electrodes in CH_3CN–$NaClO_4$(0.2 M) medium without or with pyridine.

Sample	C_A^a /mM	C_P^b /mM	C_P/C_A	Film Thickness /μm	Q ^{c} /C·cm^{-2}	Conductivity /S·cm^{-1}
A	10	0	0.0	1.8	2.0	8.6×10^{-11}
B	10	2	0.1	2.1	1.8	1.1×10^{-10}
C	10	10	1.0	4.1	2.0	9.4×10^{-11}
D	10	30	3.0	4.9	1.0	2.6×10^{-14}

a The concentration of 1-aminopyrene in the electrolytic solution used.
b The concentration of pyridine in the electrolytic solution used.
c Charge passed to prepare respective film.

1) 電気化学会同秋季大会講演要旨集（1983年筑波大学）
2) N. Oyama et al. Chem. Lett., 1759 (1983). 3) T. Ohsaka et al. J. Electroanal. Chem., in press (1984). 4) Y. Ohnuki et al. J. Electroanal. Chem., 158, 55 (1980).

N. Oyama, T. Ohsaka, K. Hirabayashi, K. Chiba, Y. Ohnuki, H. Matsuda

S 5—1

気体透過膜の現状と将来

九州大学工学部　　梶山千里

1. はじめに

膜の選択透過性機能は、イオン交換膜、脱塩膜、人工腎臓用透析膜や酸素富化膜など工学、医学、農学などの分野ですでに応用されている。特にモンサント社のプリズムセパレーターというガス分離機や、OECO社の慢性閉塞性肺疾患患者用の膜型酸素富化器の販売は、膜分離法を基礎研究から実用化へと新しい展開を持たらした。新機能を備えた膜素材の分子設計という目標からすると、最近の合成化学の進歩はめざましく、種々の機能と耐強度や耐熱性を持った薄膜の調製が可能となってきた。特に、環境汚染の広がりやオイルショックを契機として酸素富化膜、資源分離膜、電荷分離膜など特異的で高機能膜の実現が、今日、益々要求されるようになってきた。

2. プラズマ重合膜

プラズマ重合反応は、プラズマ重合(plasma-state polymerization)とプラズマ開始重合(plasma-initiated polymerization)に大別できる。プラズマ重合は、有機系モノマーをプラズマ化し、生成した各種活性種やモノマー間で再結合や付加反応をプラズマ雰囲気中で行わせ、基板上に数10 nmから数10 μmの重合体薄膜を堆積させることである。プラズマ重合体は、一般に、モノマー自身の化学構造を残す連鎖は少なく、不飽和結合やベンゼン環、分岐構造が多く、高架橋の網目構造となる。それ故、プラズマ重合膜は非結晶性で有機溶媒に不溶でかつ熱的安定であり、複雑多岐な構造にもかかわらず、生成物の特異性と薄膜化の容易さのため逆浸透膜、気体の選択分離膜、医薬品の除放性膜として工・医・薬学分野での応用研究は活発である。特に、酸素富化膜の開発のために、酸素と親和性のある有機シリコン系[1]、アミン系[2]、及びフッ素系[3]モノマーを原料として、高分子基盤上にプラズマ重合した薄膜の気体分離特性が検討されている。プラズマ重合薄膜の性質は重合条件や基板の種類によって異なるが、約150 nm以上の膜厚にすれば、ピンホールフリーとなり酸素と窒素の分離係数(P_{O_2}/P_{N_2})は3程度になると報告されている。

3. 酸素富化膜

燃焼系で酸素富化空気を使用すると通常空気と比較して排ガス容量は減少すると共に火炎温度は上昇し、熱伝達量が増加するため、酸素富化燃焼は大幅な省エネルギーとなる。酸素富化技術には、金属酸化物膜や金属錯体による方法もあるが、現在では高分子膜による方法が一般的である。医療用としては酸素濃度40%の空気が4~8 l/分、工業用としては酸素濃度30%の空気が70 m³/分の酸素富化空気が得られる膜の開発が必要となる。工業用酸素富化膜としては(1)酸素透過係数、P_{O_2}が大きい、(2)酸素と窒素の分離比($\alpha = P_{O_2}/P_{N_2}$)が大きい、(3)小さな膜厚と(4)大面積化が必要となる[4]。P_{O_2}の大きな膜として、ポリシロキサン、ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体やオルガノシロキサン等がある。酸素/窒素分離比、αはポリ(4-ビニルピリジン)のようにα=12.2のものも報告されているが、P_{O_2}は必ずしも大きく

ない。実効の膜厚を小さくするためには，プラズマ重合法，水面展開法や非対称膜作製法が研究されており，10～20nm 膜厚の超薄膜を多孔質膜上にラミネートすることも可能となってきた。膜面積を大きくするためには，平膜より中空系を使用する方が有利である。大面積の超薄膜を製造するためには膜素材が延性(展曲性)を有していることが必要である。一般に P_{O_2} の増加と共に α は減少する。それ故，酸素富化膜として，$P_{O_2} > 10^{-9}$ cm(STP)cm/cm²·sec·cmHg でかつ $\alpha > 2.5$ の膜を開発することが，一応の目安となる。

4. 高分子／液晶複合膜

膜透過性の制御には透過物質の拡散性を支配する膜マトリックスの分子鎖熱運動性が重要な因子となるが，合成膜の膜透過性に熱運動を積極的に応用するためには低分子液晶を高分子マトリックス中に混入した高分子／液晶複合膜で目的を達成することができる。液晶に特有な配向性，流動性，あるいは液晶構造と透過分子の形状に対する幾何学的適合性を利用すると特異な選択機能膜の開発も可能となる。ネマティック液晶の粘性は，水の値より僅かに高いだけであり，液体に匹敵する易動性を有する。複合膜中の液晶物質(60wt%)は高分子マトリックスの三次元網目中に連続相ドメインとして存在するため，液晶相は酸素キャリヤーのフルオロカーボン化合物や金属カチオンキャリーのクラウンエーテルの有効な移動相となる[5]。高分子／液晶複合膜(40/60)の等温収着及び吸-脱着実験より，複合膜中の液晶物質が液晶状態($T > T_{KN}$)であれば，複合膜もゴム物質と同程度の均質膜として取扱えることが明らかとなった[6]。高分子／液晶(40/60)複合膜は次に示す膜特性を示す。(1)炭化水素ガスの透過性は，T_{KN} を境として100～500倍不連続的に増加すると共に，透過過程は拡散制御から溶解度制御に変化する。(2)液晶相は酸素キャリー(フルオロカーボン)の移動相となる。T_{KN} より高温域で $P_{O_2} = 10^{3}$ cm³(STP)cm/cm²sec cmHg で $\alpha = 3.5 \sim 4.0$ となり，かつ P_{O_2} と共に α は増加する。(3)正の誘電異方性液晶を含む複合膜の両面に電場をかけると，液晶の長軸は膜面に垂直に配向し，電圧の増加と共に，炭化水素ガスの P は増加する。選択透過は液晶分子間隙で行なわれ，分子錠の役目を果たし異性体ガス分離に有効となる[7]。(4)クラウンエーテルを含む複合膜は金属カチオンを選択促進輸送する。複合膜は安定でかつ大面積薄膜の液膜の代替膜となる。(5)アゾ化クラウンエーテルを含む複合膜は，金属カチオンの促進輸送に光応答性を示す。この複合膜は薄膜化によりアゾ化クラウンエーテルのコンフォメーション変化に基づく能動輸送の可能性をもっている[8]。

5. 人工脂質

近年，生体膜をモデルとした人工脂質が合成され，それらが分子膜の積層したリポソームを形成する[9]。また，人工脂質／水系の相図及び水透過性は天然脂質と類似である[10]。疎水性部がフルオロアルキル鎖から構成された両性物質のラメラ集合体は 303 K で P_{O_2} が 10^{-8} cm³(STP)cm/cm²sec cmHg で α が2.5の酸素富化膜となる。

文献) 1) U. Yamamoto et al., Polym. Preprints, Jpn., 31, 452～456(1982) 2) N. Inagaki et al., ibid., 31, 457～459(1982), 32, 821(1983) 3) N. Inagaki et al., ibid., 31, 2621(1982), 32, 2817(1983), M. Miyamura et al., ibid., 31, 2625(1982), T. Kajiyama et al., ibid., 32, 2965(1983) 4)山路稜三，最近の化学工学"膜利用技術"化学工学協会編 p88(1982)， 浅川文郎，ibid., p178 5) 磯山千里ら，日本化学会誌，1983, 838, Polym. J., in press (1984) 6) T. Kajiyama et al., Chem. Lett., 1979, 679, Membrane, 4, 229(1979), 6, 265(1980), J. Membrane Sci., 11, 39 (1982) 7) T. Kajiyama et al., Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn., 25, 303(1982) 8) T. Kajiyama et al., Chem. Lett., 1983, 1327 9) T. Kunitake et al., J. Am. Chem. Soc., 103, 5401, 5945(1981) 10) T. Kajiyama et al., Contemporary Topics in Polymer Sci., 4, 829(1984)

S 5—2

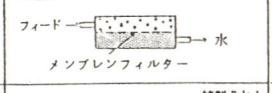
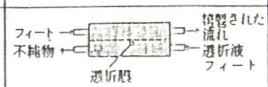
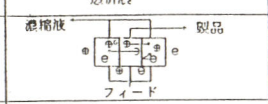
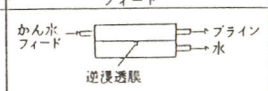
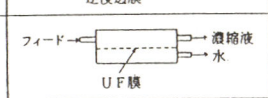
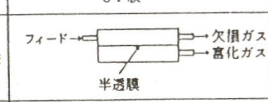
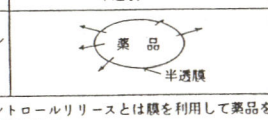
膜分離の現状と将来

横浜国立大学・工学部
大矢晴彦

1. 市場規模

膜分離の市場が，どの程度であるかについてはいろいろなデータがあって，十分整理されたものはないが，その一端を紹介してみよう。塚原[1]によれば，1980年における日本の膜市場は，逆浸透法が17億円，限外沪過が3億円，精密沪過が54億円，その他（人工透析，電池フィルターなど）が371億円，合計442億円であるとしている。1982年に発表されたFoxの推定[2]によれば，当時の世界における膜市場の売上げは5億米ドル以上となっている。T. A. Sheet社[3]の1982～1990の市場予測によれば，1982年の全世界の市場が1250億円，1990年が7倍の8800億円となっている。そのうち膜のみでは，限外ろ過膜が1982年 79億円／1990年 10倍の880億円，逆浸透膜が，1982年 75億円／1990年 290億円，ガス分離膜が，1982年 6億円／1990年 320億円となっている。

表　世界の膜分離技術の市場規模

		透過物質	駆動力	残留物質	市場規模 百万ドル/年
精密濾過法		水および溶解物質	圧力差 1～2 kg/cm²	懸濁粒子（シリカ・細菌等）種々の粒子サイズあり	150
透析法		イオンおよび低分子有機物	濃度差	分子量1000以上の分子懸濁物質	200
電気透析法		イオン	電圧 0.5～2 V/対	高分子物質 非イオン性物質	35
逆浸透法		水	圧力差 10～60kg/cm²	すべての懸濁物質および溶解物質	100
限外濾過法		水と塩	圧力差 1～7 kg/cm²	細菌・コロイド高分子，種々の分画分子量あり	50
ガス分離法		気体および蒸気	圧力差 1～100 kg/cm²	膜を透過しない気体と蒸気	10～15
コントロールリリース注)		薬品など	濃度差	—	10

注）コントロールリリースとは膜を利用して薬品をゆっくり放出するようにしたもの。医療用，農薬用，肥料用がある。

2. 即存の膜分離法の展開

2-1 逆浸透法

水溶液系において，水の分離に利用が進もう。有機物水溶液の可能性もでてきている[4]。

2-2 限外ろ過法

膜劣化の原因の解明が進み[5]，ポリスルホン，ポリ弗化ビニリデンのような新素材膜が出現し，実用化が急速に進んでいる。膜素材の極性基と溶媒との間に生じる水素結合が主要因である。利用におけるソフト化による対応が進んでいる。通常ろ過におけるプレコート，ボディフィードのような手法が有効である[6,7]。また，セラミックを素材とするダイナミック膜が洗浄・滅菌，再生の点から便利と考えられ，実用化研究が進んでいる[8]。

2-3 透析膜・精密ろ過膜

中空糸型透析装置の登場は，種々の溶質回収に利用されよう。精密ろ過膜は限外ろ過膜とともに，バイオ関連で広く利用されよう。バイオリアクタ

ーには不可欠のようである。特に下水処理様式を一変させる可能性をもつアクアルネッサンスは注目できよう。

3. 新しい膜分離技術（ハード）

表2に示した膜現象のうちで，未だ実用化されていない部分が，今後実用化に入るであろう。その実用化のためには，どのような膜を調製すればよいのだろうか？ 次世代のアプローチ[9]

3-1 選択性能

- 膜素材の選択性向上：膜との親和性，一溶解性，相互作用，拡散性
- キャリア：合成，固定化

3-2 膜の構造

- 多孔性膜：
- 超薄膜：

3-3 研究テーマ

3-1に関連して，
選択的包接作用の利用，
生体膜類似透過機能性膜
膜機能高度化と選択透過性
膜素材の分子設計
膜の性質と選択透過性

3-2に関連して，
モデル膜の試作
プラズマ重合膜
多孔質中空糸膜
膜構造と選択透過性
複合膜

3-4 評価技術

分離メカニズムの解析・評価
透過係数の測定・評価
プロセスのエネルギー効率評価

4 新しい応用分野（ソフト）

○液体膜[10]

金属		U	Co	Ni	Cr	Cu
価格	$/lb	20	8	3.2	4.0	.8
膜処理コスト	〃	.5	1.0	1.0	2.0	.5

表2 駆動エネルギーと浸透現象および透析現象

エネルギー	浸透現象		透析現象
力学的	逆浸透（限外ろ過・精密ろ過）		圧透析
	ガス浸透	ガス拡散	
電気的	電気浸透		電気透析
化学的	浸透		透析
熱	熱浸透	pervaporization	熱透析
化学的	化学浸透（能動輸送）		化学透析
光	光浸透		光透析

○ 農水省…食品産業膜利用技術研究組合

1. 限外沪過による全乳及び脱脂乳の濃縮
2. 逆浸透法によるホエーの濃縮
3. 乳又はホエーの成分分画
4. 発酵乳から目的外物質の除去
5. 発酵乳製造に係る濃縮
6. かんきつ果実の特定成分の分画
7. ペクチン回収及びその有効利用
8. りんごの透明果汁と濃縮果汁の製造
9. 卵白の濃縮と成分分画
10. 食肉たん白の分離濃縮
11. 廃糖蜜の脱色
12. 酵素分解液の成分分画
13. HVP調味液の脱色・脱塩
14. 豆乳の濃縮
15. 豆乳中の不快成分の除去
16. 生揚しょうゆ沪過における膜利用技術の開発
17. 膜法による火入醤油沪過技術

文献 1) 塚原正康：機能性膜のホットな話題と実用化へのねらい目を探る講習会，大阪工研協会 昭和56年6月(大阪)，2) Fox：C&EN/1982 Nov.8，7 3) Europ. C. N. Sept. 8，1982，4) 山本和夫ら，"最近の化学工学－膜利用技術" 学会誌刊行センター 1982，pp170，5) Matthiasson, Sivik, Desalination, 35，59 (1980) 6) 戸沢修美，野村男次，第5回膜学会年会講演要旨集 p30，1983年5月，7) Michaels, etal, IMTEC'83 Nov. 8-10, 1983 Sydney，8) 木村尚史：農水省バイオマス変換計画 昭和57年度報告. 9) 渡辺千仭："膜分離技術のナショナルプロジェクトの現状と展望" 衛生技術会 昭和59年1月 10) Lonsdale外 IMTEC'83

E110

フッ素系アニオン交換膜の特性

東洋曹達工業株式会社 企画研究所 ・ °清田 徹 , 秋元 明
相模中央化学研究所 ・ 松井清英 , 近藤 聖

1. 目的

膜プロセスは省エネルギー等の点から注目されている。しかし、これらのプロセスの進歩に伴って要求される性能は高度化しつつある。イオン交換膜の中でのカチオン交換膜はNafion膜に代表されるように、耐久性に優れたものがすでに市販されており、種々のプロセスの中で応用されている。一方、アニオン交換膜はカチオン交換膜に比べて耐久性に優れたものがないのが現状である。そこで、本研究では耐久性に優れたアニオン交換膜について検討し、二、三の知見を得たので報告する。

2. 実験および結果

本研究はカチオン交換基（カルボン酸基，スルホン酸基等）を有するパーフルオロカーボン重合体膜の化学変性から出発した。得られた構造は図-1に示した。図-1から明らかなように、得られた膜構造の大きな特徴は主鎖がパーフルオロカーボン鎖から成り、かつ非架橋型である点である。本研究においては3種類の異なる交換基を有する膜を得た。MA，EA，TAとした。得られた代表的な膜の交換容量，抵抗，輸率を表-1に示した。

図-2に耐塩素性（塩素で飽和された60℃の水溶液中で処理）、図-3に耐熱性（100℃の水溶液中で処理）の結果を示した。図-2から明らかなように、MA，TAは耐塩素性に優れていることがわかる。一方、炭化水素系の膜では40～45日目で膜が破壊された。又、耐熱性についてはEAタイプの膜が優れた特性を示した。EDA耐性についても検討したところ、良好な結果を示した。炭化水素系の膜は評価中に膜が破壊されてしまった。

3. 結論

フッ素を母体とするアニオン交換膜は、従来の炭化水素系の膜と比べて耐塩素性，耐EDA性等の耐久性に優れた結果を示した。又、電気化学的な特性についても同様の値を示すことが明らかとなった。従って、これらの膜は従来問題であったプロセスへの応用のみならず新しいプロセスへの開発に対して大いに役立つものと思われる。

表-1

膜＼項目	交換容量	輸率	抵抗
MA	1.2	0.95＜	3.0
EA	1.1	0.95＜	3.2
TA	1.6	0.93＜	1.8

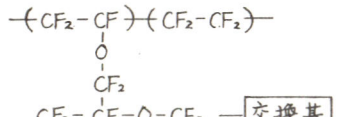


図-1 膜構造

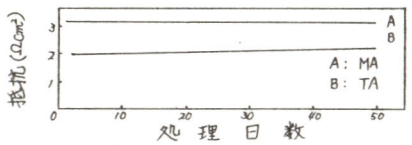


図-2 耐塩素性

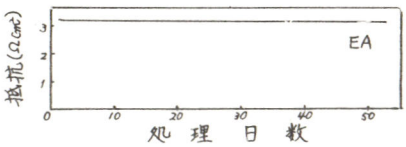


図-3 耐熱性

T. Seita , A. Akimoto , K. Matsui , K. Kondo

E 111

クラウンエーテル含有液体膜のアルカリ金属イオン間選択透過性

(九大工)○今任稔彦・片平正宏・犬童靖浩・正留 隆・石橋信彦

1　クラウンエーテルを含む液膜を通してのアルカリ金属イオンの選択透過性は、主にクラウンエーテルと金属イオンとの錯形成能や錯陽イオンの膜への分配性に依存する。また高次錯体形成や補助錯化剤の添加による付加錯体形成は、イオンの分配性を高め選択性を変化させる。本研究では、種々のクラウンエーテルを含有する液膜の選択性を膜電位測定法により評価し、選択性を支配する因子について溶媒抽出法により検討した。

2　ジメチルジベンゾ30クラウン10は日本曹達より提供されたものを、他は常法により合成し用いた。クラウンエーテルとジピクリルアミンナトリウムをニトロベンゼンに溶解し液膜を調製した。二種イオン膜電位を測定し選択係数を算出した。上記液膜へのトリオクチルホスフィンオキシド（TOPO）などの添加効果も調べた。クラウンエーテルによるベンゼンや1,2-ジクロロエタン（DCE）相への金属イオンの抽出定数を測定した。

3　図1～6に各クラウンエーテル含有膜の選択係数の膜内クラウンエーテル濃度（C_S^{Tot}）依存性を示す。ニュートラルキャリヤー型膜電極の膜電位理論によると、目的イオンiがキャリヤーと1:1錯体を形成し、異種イオンjが(i)錯体を形成しない。(ii)1:1錯体を形成する。(iii)2:1錯体を形成する各場合の選択係数k_{ij}^{Pot}は膜内キャリヤー濃度C_S^{Tot}と次の関係がある。(i) $\log k_{ij}^{Pot} = const - \log C_S^{Tot}$ (ii) $\log k_{ij}^{Pot} = const.$ (iii) $\log k_{ij}^{Pot} = const + \log C_S^{Tot}$ 従って、N12C4膜ではN12C4がNa^+と2:1錯体を$(CH_3)_4N^+$とは錯体を形成しないことを示している。DB14C4はLi^+と1:1錯体を、Cs^+、Rb^+とは錯体を形成しない。t-B15C5はNa^+と1:1、K^+と2:1錯体を、N18C6はC_S^{Tot}の増加によりCs^+と2:1錯体を形成する。DtBDB24C8、DMDB30C10の錯体組成は金属によっては変らない。t-B15C5によるDCE相へのNa^+とK^+の抽出実験よりNa^+は1:1錯体として、K^+は2:1錯体として抽出され、抽出定数はそれぞれ7.1×10^{3}及び7.0×10^{6}であり、膜電位測定より得られる結果をよく説明できる。DB14C4液膜へのTOPOの添加により$k_{Li,Na}^{Pot} = 1.0\times10^{-1}$から$2.7\times10^{-2}$と$Li^+$選択性が向上した。これはDB14C4による$Li^+$と$Na^+$のベンゼン相への抽出実験により、DB14C4の$Li^+$及び$Na^+$錯体に対するTOPOの配位数がそれぞれ2及び1であることによることがわかった。

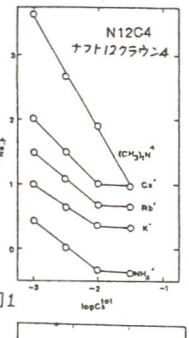


図1

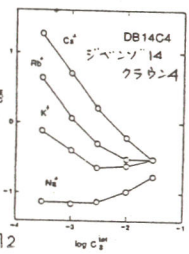


図2

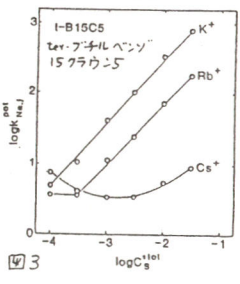


図3

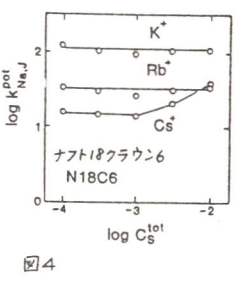


図4

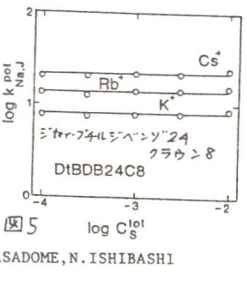


図5

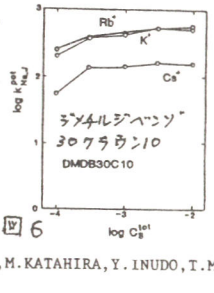


図6

T. IMATO, M. KATAHIRA, Y. INUDO, T. MASADOME, N. ISHIBASHI

E 112

乳化型液膜による金属イオンの濃縮機構

(九州大学 工学部)
松本 道明 · 近藤 和生 · 中塩 文行

1. 目的　乳化型液膜による分離操作は，接触界面積が大きく，移動速度が迅速であるなどの利点を有するが，その膜透過機構は乳化滴の挙動の複雑さのため必ずしも明確ではない．すでに著者らは乳化滴の諸現象について明らかにしており[1]，これらの結果を基に銅イオンの膜透過の解析を試みた．

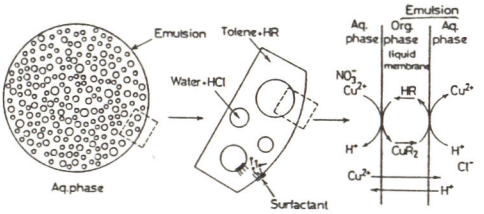


図1. 乳化型液膜による銅イオンの分離·濃縮の原理

2. 方法　ガラス製の撹拌槽中に700mlの銅水溶液を入れ，これに100mlのW/Oエマルション(キレート試薬と乳化剤を含むトルエン溶液と1 mol/dm³塩酸水溶液)を分散させ，サンプリング後，内水相体積，外水相銅及び塩素イオン濃度を測定した．

3. 結果　乳化型液膜による銅イオンの分離濃縮の原理を図1に示す．液膜の両面で正反応と逆反応を連続的に行うもので，基本は溶媒抽出である．図2に担体としてN-8-キノリル-p-ドデシルベンゼンスルホンアミドを用いた場合の外水相銅濃度及び濃縮比を示す．銅イオンは図1に示す原理に従い，内水相に急速に濃縮される．図3には内水相体積(V_{wi})と外水相塩素イオン濃度(C_{cle})の経時変化を示す．V_{wi}は両水相溶質濃度差に因る浸透圧勾配により膨潤する．C_{cle}の増大は外水相への塩酸の膜透過が生じていることを示している．これらの結果を基に膜透過機構を考える際には，乳化滴内の微小水滴の運動状態を考慮する必要がある．　まず図4-aに示すように乳化滴内の微小水滴が自由に運動し，内水滴の組成が等しいと仮定することにより，正逆反応速度，膜内の拡散及び外水相境膜拡散を考慮して，前述の諸現象の解析を行った．この結果を図2,3中に実線で示す．V_{wi}, C_{cle}については良く一致しているが，銅イオンについては初期では良いが後半にはかなりのずれが生じる．このことは乳化滴内が図4-aに示す状態での解析の限界を示しているものと考えられ，今後図4-bに示すように，内水滴が固定され，銅濃度分布が生じるとの考えを考慮する必要があると思われる．

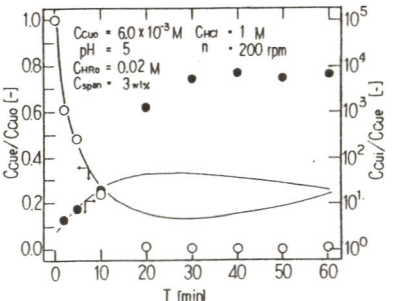


図2. 外水相銅濃度及び濃縮比の経時変化

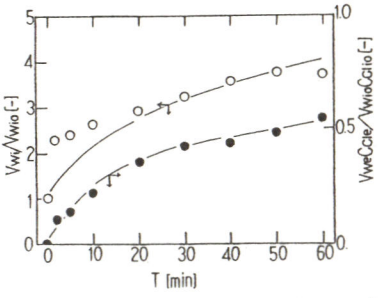


図3. 内水相体積及び外水相塩素イオン濃度の経時変化

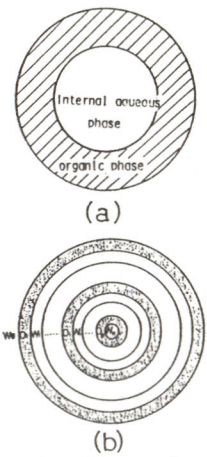


図4. 乳化滴のモデル

1) 松本，近藤，中塩；日化　731 (1983)

M. Matsumoto, K. Kondo, F. Nakashio

E113

ネルンスト-プランク式と非平衡熱力学

(九大理)　君塚英夫

非平衡熱力学によれば，電解質水溶液におけるイオンαの流束 j_α は

$$j_\alpha = -\sum_\beta l_{\alpha\beta} \nabla\overline{\mu}_\beta \qquad (\alpha,\beta = 1, 2, \cdots\cdots n) \qquad (1)$$

で与えられる。α，βはイオン種，$l_{\alpha\beta}$ は現象係数，$\nabla\overline{\mu}_\beta$ はイオンβの電気化学ポテンシャル $\overline{\mu}_\beta$ の勾配を示す。非平衡熱力学は古典現象論より厳密な理論であるが，例えば式(1)に示されるように，多成分系では，多数の現象係数があらわれ，その取扱いが理論的にも実際的にも困難になるので，適用法の簡略化について考察を試みた。

式(1)より，電流Iの式を求めると

$$I = \sum_\alpha z_\alpha F j_\alpha = -\sum_\alpha z_\alpha F u_\alpha c_\alpha \nabla\overline{\mu}_\alpha \qquad (2)$$

が得られる。z_α は荷電，Fはファラデー定数，c_α はイオン濃度，u_α はイオンαの(電気的)移動度で現象係数 $l_{\alpha\beta}$ と

$$u_\alpha c_\alpha = \sum_\beta z_\beta l_{\beta\alpha} / z_\alpha \qquad (3)$$

の関係がある。ここで Nernst-Planck 式と同形の式

$$j_\alpha^* = -u_\alpha c_\alpha \nabla\overline{\mu}_\alpha \qquad (4)$$

を考えると，式(2)と(4)から

$$I = \sum_\alpha z_\alpha F j_\alpha = \sum_\alpha z_\alpha F j_\alpha^* \qquad (5)$$

の関係があるので，式(4)を流束方程式として輸送現象を考察しても，電流－電圧関係のみを用いることにすれば，非平衡熱力学と矛盾しない結果が得られる。しかし，式(1)と式(2)および(3)を比較すればわかる様に $j_\alpha \neq j_\alpha^*$ なので，式(4)の j_α^* は真の流束を与えないことに注意する必要がある。

イオンの拡散係数 D_α を用いた Nernst-Planck 式は

$$j_\alpha^\circ = -(D_\alpha c_\alpha / RT) \nabla\overline{\mu}_\alpha = -\omega_\alpha c_\alpha \nabla\overline{\mu}_\alpha \qquad (6)$$

で与えられている。Rは気体定数，Tは絶対温度，ω_α は(拡散的)移動度を示す。式(4)と(6)は共に正しいイオン流束を与える等価な式として，従来用いられて来たが，それは

Nernst-Einstein 式　$u_\alpha = \lambda_\alpha / |z_\alpha| F^2 = D_\alpha / RT = \omega_\alpha$　(7)　(λ_α はαの当量電導度)

の成立を前提としている。

しかしながら，電流が零で，拡散が起っている場合には，式(1)から式(4)を出したやり方で式(4)の様な単項式を抽出することはできず，式(6)が得られるのは，一価系単純電解質水溶液において，電流零の条件下の場合だけであり，そのとき式(1)に対応する関係は，

$$\frac{|z_\alpha| F^2 D_\alpha}{RT\lambda_\alpha} = \frac{\omega_\alpha}{u_\alpha} = 1 - \Lambda_{\alpha\beta}\left(\frac{1}{\lambda_\alpha} + \frac{1}{\lambda_\beta}\right) \qquad (8) \qquad \Lambda_{\alpha\beta} = \frac{z_\alpha z_\beta F^2 l_{\alpha\beta}}{|z_\beta| c_\beta} \qquad (9)$$

となることが示された[1]。したがって，式(4)と(6)は等価でなく，Nernst-Einstein 式は，式(8)の様に書直さなければならない。式(4)(6)の使用には以上の注意が必要である。

1) E. Kumamoto, H. Kimizuka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 52 2145 (1979)

E 114

膜透過係数マトリックスにおける相反関係

九大理　○梁　元康　君塚英夫

前報[1]において[2]膜－1塩系電解質水溶液の系における，流束方程式を次の形で与えた

$$\begin{pmatrix} I_\alpha \\ I_\beta \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} P_{\alpha\alpha} & Z_\alpha P_{\alpha\beta}/Z_\beta \\ Z_\beta P_{\beta\alpha}/Z_\alpha & P_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \pi_\alpha \\ \pi_\beta \end{pmatrix} \qquad (1)$$

式(1)において，αはカチオン，βはアニオンを示す．I_α I_βはイオン電流，$P_{\alpha\alpha}$，$P_{\beta\beta}$，$P_{\alpha\beta}$，$P_{\beta\alpha}$は膜透過係数マトリックスの要素；Z_α，Z_βはイオン荷電；π_αは駆動力である電気化学活動差をあらわし，

$$\pi_\alpha = Z_\alpha F\left(a_\alpha^{II} e^{Z_\alpha\phi/2} - a_\alpha^{I} e^{-Z_\alpha\phi/2}\right) = 2Z_\alpha F\left(a_\alpha^{I} a_\alpha^{II}\right)^{1/2} \sinh \frac{Z_\alpha(\phi-\phi_\alpha)}{2} \qquad (2)$$

で与えられ，π_βも式(2)と同様に与えられる。
式(2)において，ϕとϕ_αはそれぞれ還元膜電位および還元平衡膜電位で，それぞれ次式で与えられる

$$\phi = FV/RT \quad , \qquad \phi_\alpha = F V_\alpha/RT = \ln\left(a_\alpha^{I}/a_\alpha^{II}\right)^{1/Z_\alpha} \qquad (3)$$

ここで，Vは膜電位，V_αは平衡膜電位を示す。流束方程式は電導度マトリックスの要素$g_{\alpha\beta}$を用いて，式(1)と等価な

$$\begin{pmatrix} I_\alpha \\ I_\beta \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} g_{\alpha\alpha} & g_{\alpha\beta} \\ g_{\beta\alpha} & g_{\beta\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V-V_\alpha \\ V-V_\beta \end{pmatrix} \qquad (4)$$

でも与えられるので，前報[2]において$g_{\alpha\beta}$の相反関係にもとずき

$$g_{\alpha\beta} = Z_\alpha P_{\alpha\beta}\pi_\beta^\circ / Z_\beta(V_0-V_\beta) = Z_\beta P_{\beta\alpha}\pi_\alpha^\circ / Z_\alpha(V_0-V_\alpha) = g_{\beta\alpha} \qquad (5)$$

と仮定して，膜電導度，膜電位，塩流束のデータから，膜透過係数マトリックスを求めた。
式(5)の$\circ$は電流零におけるπを示す。
今回は，式(1)と(4)が等価であることから，式(2)が数学的に成立することを証明できたので，それについて報告する。

1) H・Kimizuka and K・Kaibara,
J. Colloid Interface Sci, 52, 516 (1975)

2) H・Kimizuka, K・Kaibara, E・Kunamoto and H・Shirōzu,
J. Memb. Sci. 4, 81 (1978)

E115

高分子/液晶複合極薄膜のイオン及び気体透過性

九州大学・工学部

°菊池裕嗣，熊野厚司，末宗文男，鷲巣信太郎，梶山千里，高柳素夫

1. 低分子物質の分離や刺激応答輸送などの機能を有する膜は、薄膜化することで透過量の直接的な増大を実現できることから、薄膜化によりさらに高性能性が賦与されることが期待される。そこで、水面展開法により高分子/液晶複合極薄膜を調製し、膜構造と気体及びイオン透過性を検討した。

2. Fig.1に示す各物質を用い、溶媒種と溶質濃度を種々変化させて水面展開法により厚さ数10nmの高分子/液晶=40/60(重量比)複合薄膜を調製した。透過型電子顕微鏡を用いて、複合薄膜中でのマトリックス高分子及び液晶の凝集状態を検討した。酸素透過測定は薄膜を限外ろ過膜上に20枚重ねた累積試料で行った。液晶中にアゾ化クラウンエーテル(AZO-CR)を分散させた高分子/液晶/AZO-CR=40/60/5.2(重量比)複合薄膜はテフロン板上に10~30枚累積した後、はく離して透過膜とした。この膜の両側から紫外光(360nm)と可視光(>460nm)を照射することで、AZO-CRの光異性化に伴うK⁺透過性の光応答性を浸透法により検討した。

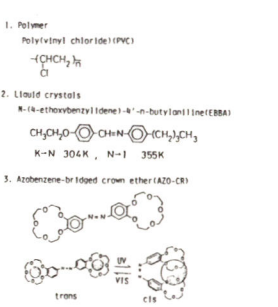


Fig.1 Chemical structures of constituents for composite membrane.

3. 水面展開法による複合膜中の高分子と液晶の凝集状態は展開溶媒として用いたテトラヒドロフラン(THF)/トルエンの比と溶質濃度に大きく影響を受ける。THF/トルエン=1/2(重量比)、溶質濃度10wt%の展開溶液を用いて調製した複合薄膜の場合、液晶が連続相ドメインとして存在するので、液晶相は有効な透過物質の移動相となり得る。Fig.2は水面展開法(1)(膜厚1.4μm)及びガラス面上キャスト法(2)(膜厚400μm)によって調製した複合膜の酸素透過速度R_{O_2}のArrhenius プロットである。結晶-液晶転移温度(T_{KN})前後でのR_{O_2}の不連続な増加は液晶転移に伴う分子鎖熱運動の急激な増加によるものである。水面展開法による複合薄膜のR_{O_2}はガラス面上キャスト膜に比べT_{KN}以上で100倍程度大きな値を示し、薄膜化によるR_{O_2}の顕著な増大が可能になった。Fig.3は水面展開法により調製した高分子/液晶/AZO-CR複合薄膜のイオン供給側から紫外光、透過側から可視光を照射したときのK⁺透過性の光応答性を示した結果であり、光による顕著なK⁺の促進輸送が観測された。イオン供給側では紫外光照射によりAZO-CRがcis型に異性化し、2つのクラウン環でK⁺をはさみ込むサンドイッチ型2:1錯体を形成する。cis型AZO-CRは、その濃度勾配によって膜の透過側へ拡散する。透過側ではAZO-CRが可視光によってtrans型へ異性化し、K⁺を水相へ放出する。K⁺を放出したAZO-CRは再び濃度勾配によりイオン供給側へ拡散するといった透過機構が考えられる。

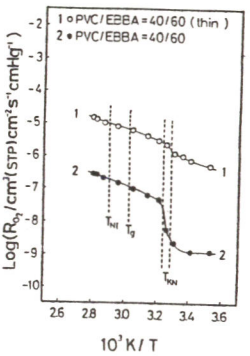


Fig.2 Arrhenius plots of permeation rate, to O_2 gas through PVC/EBBA composite membrane.

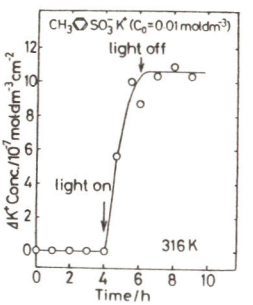


Fig.3 Photoisomerization effect on relative K^+ion permeation through PVC/EBBA/AZO-CR composite membrane at 316K.

(H.Kikuchi, A.Kumano, F.Suemune, S.Washizu, T.Kajiyama and M.Takayanagi)

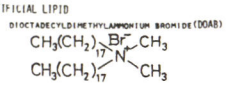
E116

人工脂質による累積膜の水，イオン透過性

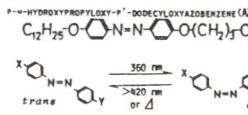
九州大学 工学部

熊野厚司，○梶山千里，高柳素夫，国武豊喜

1. ARTIFICIAL LIPID
DIOCTADECYLDIMETHYLAMMONIUM BROMIDE (DOAB)



2. AZOBENZENE DERIVATIVE
P-(ω-HYDROXYPROPYLOXY-P'-DODECYLOXYAZOBENZENE (AZO)



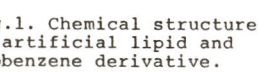


Fig.1. Chemical structures of artificial lipid and azobenzene derivative.

1．生体膜をモデルとして合成された人工脂質は、天然脂質と同様な二分子膜構造を形成し、結晶－液晶転移挙動を示す。演者らは、高分子膜上に親水性、疎水性表面を持つ人工脂質累積膜を調製し、表面状態の相違による透過特性を検討した。

2．人工脂質としてDOAB(Fig.1の1)を用いた。クロロホルム/ヘキサン(1/4(vol))を展開溶媒に、オレイン酸をピストン油に用いて、垂直浸積法(L-B法)及びL-B法と水平付着法により、それぞれ疎水性、親水性表面を持つDOAB分子膜を高分子膜に累積した。累積膜の透過性は浸透法により評価した。またDOABとAZO(Fig.1の2)を5対1(モル比)に混合した累積膜を調製し、紫外線照射によるK⁺透過の光応答性を検討した。

3．DOAB単分子膜は、表面圧－面積曲線より、オレイン酸の表面圧(2.95×10^{-2} N m⁻¹)では凝縮膜として存在することを確認した。DOAB累積膜の小角X線散乱では、DOAB二分子膜の膜厚に対応した配向性の良い長周期の散乱パターンが観測され、DOAB二分子膜が高分子膜上に秩序正しく累積されていることが明らかとなった。Fig.2は、表面状態の異なるDOAB累積膜のK⁺透過係数 P_{K^+} のアレニウスプロットである。図中の破線は、累積膜の結晶－液晶転移温度(Tc)領域を示す。表面が疎水性の累積膜(2)では、Tc前後で P_{K^+} が折れ曲がりを生じて増加するが、他方親水性表面を持つ累積膜(1)では、Tc前後で P_{K^+} が100倍近く不連続に増加した。これら二種の累積膜の P_{K^+} の温度依存性の大きな相違は、K⁺の膜に対する溶解性の差に基づくものと考えられる。DOABが結晶状態の場合には、K⁺の拡散性が小さく、透過に対して律速となるため、K⁺の溶解性はあまり寄与しないが、DOABが液晶状態となって拡散性が充分大きくなると、K⁺透過性に対してK⁺の溶解性が大きな影響を与える。そのため、膜表面の親水性、疎水性の違いが、K⁺透過性に顕著に反映されることが結論される。Fig.3は、Tc以上の328KにおけるDOAB/AZO累積膜のK⁺透過に対する光応答性を示したものである。360 nmの紫外線照射によりDOAB/AZO累積膜のK⁺透過性の顕著な増加が観測された。これは、AZOが、紫外線照射によりトランス型からバルキーなシス型に異性化することによって、AZO分子周辺のDOAB二分子膜の規則正しい分子凝集状態を局所的に乱し、そのため累積膜内にK⁺が容易に透過できるチャンネルが形成されたためと結論できる。

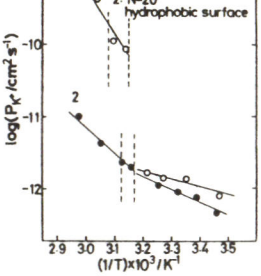


Fig.2. Temperature dependence of permeability coefficient of K⁺ for DOAB built-up film with hydrophilic and hydrophobic surfaces.

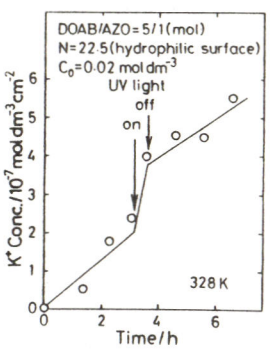


Fig.3. Change in quantity of K⁺ permeation for DOAB/AZO built-up film at 328 K affected by light on or off.

A. Kumano, T. Kajiyama, M. Takayanagi and T. Kunitake.

E117

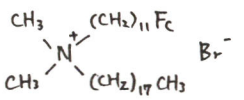
フェロセンを固定化したベシクルの電気化学的挙動

東工大工　°佐治 哲夫，藤平 正道，青柳 茂

1　生体膜における電子伝達系のモデルとしてベシクルや累積膜を用いた光照射下または暗所における電子移動に関する多くの研究例がある。一般に，機能化されていないベシクルの二重膜を隔てた物質間の酸化還元反応は起らない。したがって，膜内に可溶化された酸化還元系の挙動は生体における電子伝達系を理解する上で重要である。本研究ではベシクルの膜内の特定の位置に固定した酸化還元系の挙動を電気化学的手法により調べ検討した。

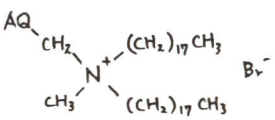
2　疎水基の先端にフェロセン（Fc）を導入した 0.5 mM 11-ferrocenylundecyloctadecyldimethylammonium bromide（FUODAB）と 4.5 mM dioctadecyldimethylammonium chloride（DODAC）より構成される混合ベシクルおよび親水基にアントラキノン（Aq）を導入した 0.5 mM dioctadecyl-2-anthraquinoylmethyl methylammonium bromide（AQDODAB）と 4.5 mM DODAC より構成される混合ベシクルを窒素下 50℃，70 W で 15 分間超音波処理することにより調整した。動作電極にはグラシーカーボンを，参照電極には SCE を用いた。支持電解質として 50 mM KCl を加えた。測定は 25℃で行なった。

3　FUODAB の混合ベシクル溶液のサイクリックボルタモグラム（CV）は水溶液中での Fc の半波電位（約 0.16 V）付近に酸化波を示さなかった。この溶液にメディエーターとして 0.2 mM ferrocenylmethyltrimethylammonium bromide（FTMAB）を加えた溶液の CV は +0.41 V に FTMAB の可逆な酸化波を示したが，その波高は DODAC のみで構成されるベシクル溶液でのものと同一であった。



FUODAB

AQDODAB の混合ベシクルの CV には吸着した疎性剤による波のみ観測された。この溶液にメディエーターとして 0.2 mM メチルビオロゲン（MV^{2+}）を加えた溶液の CV は −0.69 V に MV^{2+} の可逆な還元波を示したが，その波高は DODAC のみで構成されるベシクル溶液でのものの約 1.5 倍であった。



AQDODAB

DODAC ベシクルと FTMAB または MV^{2+} の拡散係数比は 1/100，CV の波高比は約 1/10 と予想される。したがって，いづれの混合ベシクル溶液においてもベシクルの拡散による波が無視できる程度に小さかったのは，ベシクルの拡散係数が小さいためではなく，ベシクルに固定された活物質の大部分を電極で酸化（還元）できないことを意味する。また，メディエーターを用いた結果は，溶液中の活物質とベシクル表面の活物質との間での電子移動は速いが，ベシクルの二重膜内に固定化された活物質との間での電子移動は遅いことを意味している。両者の速度の差は反応物質間の距離および膜電位等に起因するものと考えられる。

E118

ビオロゲン構造を有する高分子膜の電子輸送制御

(筑波大物質) °相澤益男・矢吹聡一
(東工大資源研) 遠藤剛・田代和宏・南部洋子・大河原信

1. 光合成系あるいは呼吸鎖など，生体内にはカスケード式電子輸送膜が多い．これら生体内電子伝達系をモデルとして，種々の電子輸送膜が合成されている．既に演者らは，4,4′-ジピリジルを架橋剤とした架橋高分子膜の片面に白金薄膜を形成し，この複合膜が水溶液中で電子輸送を行うことを明らかにした．しかしビオロゲンが架橋された構造では，電子輸送が比較的遅いことが示された．そこで，ビオロゲンをペンダントとする架橋高分子膜を合成し，電子輸送速度の向上をはかることとした．一方，この電子輸送膜は，$S_2O_4^{2-}$ あるいは $Fe(CN)_6^{3-}$ などとは電子授受することが示されているが酵素系との電子授受は明らかにされていない．本報では，白金／ビオロゲン高分子膜が，ジアホラーゼに直接電子移動を行い，さらにこの電子が補酵素NADに移送される電子伝達系を構成できることを示す．

2. 既報の通り，4,4′-ジピリジル（V^{2+}）により，ポリ（γ-ブロモプロピル）-L-グルタメートを架橋し，架橋型ビオロゲン膜（PMG-V^{2+}）を得た．ペンダント型ビオロゲン膜（PPMG-V^{2+}）は，γ-メチル-L-グルタメート（MG）／γ-ブロモプロピル-L-グルタメート（PGBr）共重合体（MG：PGBr = 0.44：0.56）を 1-プロピル-4(4′-ピリジル) ピリジニウムブロマイドおよび 1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン（DABCO）（PGBrの40 mol%）を含むDMF溶液に添加し，ガラス板上に展開して，80°Cに1時間静置して作成した．これらの膜の片面に白金薄膜を形成し，リードをとり，絶縁被覆した．他方の露出部が 0.5×0.5 cm² となるようにした．

3. Pt/PMG-V^{2+} 膜および Pt/PPMG-V^{2+} 膜中の V^{2+} の酸化還元挙動を，Pt の電位規制によるサイクリックボルタンメトリーで検討した結果，これらの膜は $Fe(CN)_6^{3-}$ などに対してはほとんど透過性を示さず，ビオロゲンの酸化還元により電子輸送することが認められた．しかも所期の通り，ビオロゲンをペンダント型にすることにより，膜中の電子輸送速度が著しく増大することが示された．次いで，これら電子輸送膜をジアホラーゼとNADを含む溶液に浸漬し，Pt の電位を −0.70 V vs. $Ag/AgCl$ に設定すると，ジアホラーゼを介してNADがNADHに還元されることが見出された．これらの結果から，膜中のビオロゲンは酵素と直接電子授受できることが明らかとなった

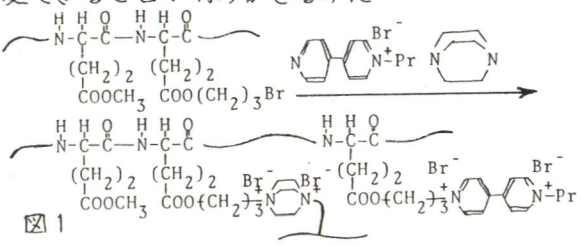


図1

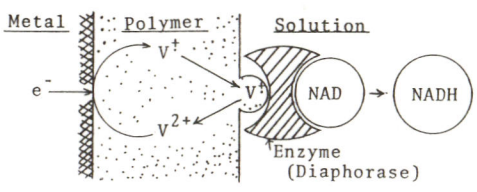


図2

1) K,Ageishi, T.Endo, M.Okawara, Macromolecules, 16 884 (1983)
2) 相澤，矢吹，遠藤，田代，南部，大河原，1983 電気化学合同秋季大会講演要旨集，p.146（1983）

M.Aizawa, S.Yabuki, T.Endo, K.Tashiro, Y.Nambu, M.Okawara

E119

プルシアンブルー及び類似体薄膜中の電子移動反応

(東北大工)°板谷謹悟・貴堂宏和・内田勇・外島忍

1. 緒言

混合原子価錯体の代表的三次元化合物であるプルシアンブルー(PB)中の電子移動反応を種々の観点より検討を行って来た。[1~3] PBの結晶構造と電子移動反応の関連では，水和 K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+ のみが電子移動にともなって結晶中に入りうる事がわかっている。これは，溶媒和エネルギーの大きい水系では，水和イオンの大きさがPB結晶中に存在するナノメートル微細穴(~3.4 Å)に比較して小さい場合にのみ電子移動反応が可能と解釈した。[1]

ここでは溶媒を種々変化した場合の挙動を検討し，PB結晶の有しているゼオライト的性質を述べる。

2. 実験

PBは電解により Pt及び GC ディスク電極に $10\mu A/cm^2$ 以下の定電流製膜を行った。使用した溶媒は，メタノール，エタノール，N,N-ジメチルホルムアミド，N,N-ジメチルアセトアミド，アセトニトリル，プロピレンカーボネート等であり，脱水蒸留して使用した。支持塩は，Li^+, Na^+, NH_4^+ に対しては過塩素酸塩を，K^+ に対しては過塩素酸塩及び PF_6^- 塩を使用した。CV-測定は N_2 下で行った。

3. 結果及び考察

Fig. 1には，水系での KCl 支持塩の場合の CV を示した。+0.2 V vs. SCE の対称性の高い波は PB 中の高スピン鉄イオンの電子移動反応であり，

$$Fe^{3+}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e^- + 4K^+ \rightleftharpoons 4K^+Fe^{2+}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \quad \cdots (1)$$

eq.(1) に示す様に，K^+ イオンの流入，流出が起っている。[1]

Na^+ イオンのみを含む溶液では，この反応は起らない。[1] Li^+, Ba^{2+}, Mg^{2+}, TEA^+ においても同様である。

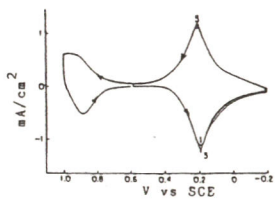


Fig.1 CV of PB in 1M KCl pH4.0

一方，非水溶媒中では水系の結果と異る場合がある。その典型的な例は，プロピレンカーボネート(PC)中であった。Fig. 2には PC 中の $NaClO_4$ 塩中での CV を示した。高スピン鉄イオンの反応は比較的安定であり，Na^+ イオンは結晶中に入りうるものと思われる。同様の結果はエタノール中でも得られる。これらの結果は，溶媒和半径のみならず，部分的脱溶媒和のエネルギーを考慮する必要を示唆している。さらに，低スピン鉄イオンの反応は Fig. 2 に示した場合は出現しない。両種鉄イオンの反応の異いを検討する。

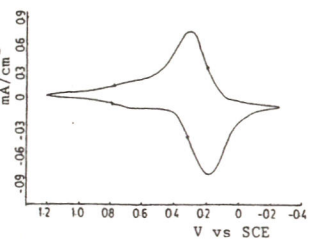


Fig.2 CV of PB in 0.2M NaClO4/PC

文献) 1) Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S. J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 4767. 2) Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima S.; Shinohara, T. J. phys. Chem., 1982, 86, 2415. 3) Itaya, K.; Uchida, I.; Toshima, S. J. Phys. Chem., 1983, 87, 105.

E120

アントラキノン・フェロセン単分子層修飾電極

東京工業大学 工学部 ○藤平正道、荒木敏成、佐治哲夫、青柳 茂

1、物質拡散が起らない系で、電子移動が遠く離れた二つの分子間で起こる、いわゆる長距離電子移動は、光合成など生体系でしばしばみられ、近年電子移動反応の研究分野で速度定数の ΔG° 依存性と同様、注目を集めている。本研究では化学修飾あるいは単分子膜被覆によりアントラキノン(AQ)を電極表面から一定の距離, d, に固定し、電極反応速度の d 依存性を求め、長距離電子移動に関する他の結果と比較検討する。

2、AQ化学修飾電極は前報(J. Electroanal. Chem., 150(1983)665)に従って作成した。AQ単分子膜用両親媒性化合物は(1)式により合成した。その CH_2Cl_2 溶液をテフロン製電解セルの

$$(C_nH_{2n+1})_2NCH_3 + Br\text{-}CH_2\text{-}AQ \longrightarrow [(C_nH_{2n+1})_2(CH_3)NCH_2AQ]^+Br^- \quad (\text{略して } (C_n)_2AQ) \quad n=12,\ 18 \qquad (1)$$

酸性水溶液(pH=2)上に滴下し単分子膜を形成し、さらにHOPG電極を上から液面に接触させて単分子膜被覆電極となし、そのままの状態で電気化学的測定を行なった。

3、Fig. 1 には $(C_{12})_2AQ$ のサイクリックボルタモグラム(CV)を示した。遅い掃引速度 v では典型的な二電子可逆の表面波を示し、半値幅 δ が小さいことを除いては化学修飾電極のCVと類似している。δ と d との関係を Fig. 2 に示した。d が小さい領域で δ が増大しているが、これは表面の不均一な環境内に固定されたAQの $E^{\circ\prime}$ に分布があるとして合理的に説明される。単分子膜被覆電極では速い v のときピーク電位 E_p のシフトがみられた(Fig. 1)。Fig. 3 にはカソード掃引の E_{pc} を v の対数に対しプロットした。$(C_{18})_2AQ$、$(C_{12})_2AQ$ では速い v で可逆時の E_{pc} からずれ、一方化学修飾電極では E_{pc} は v によらず一定であった。Laviron の式[1]により、速度定数はそれぞれ 0.2, 0.7, $>40\ s^{-1}$ と求められた。これらより電子移動反応速度定数の電子的相互作用項 $|V(d)|^2$ の d 依存性を求め、他の結果と比較した。

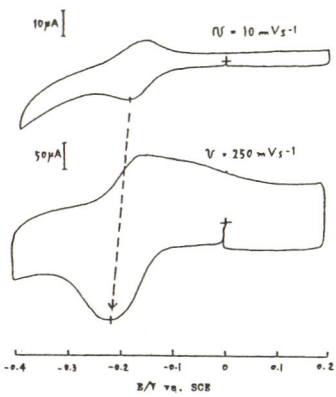


Figure 1. Cyclic voltammograms of $(C_{12})_2AQ$/HOPG in 10mM HCl(aq.) + 1M NaCl.

文献. 1) Laviron, J. Electroanal. Chem., 101(1979)19.

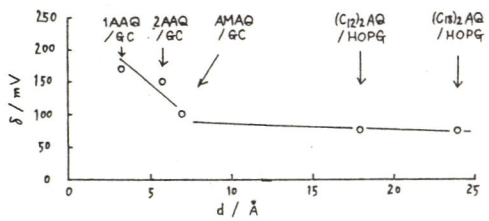


Figure 2. Effect of inhomogenity on electrode processes. δ:Mid-height width. d:Distance between the redox moiety and the electrode surface (estimated from molecular models.)

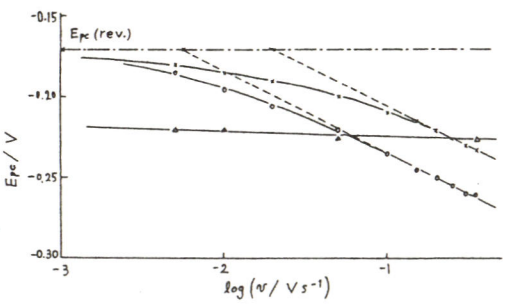


Figure 3. E_{pc} vs. log v for (×) $(C_{12})_2AQ$/HOPG, (○) $(C_{18})_2AQ$ /HOPG and (△) AMAQ/GC.

M. Fujihira, T. Araki, T. Saji, S. Aoyagui

E121

酵素膜のスイッチ制御

(東京工業大学資源化学研究所) ○松岡 英明，軽部征夫，鈴木周一

1．目的　酵素活性のスイッチ制御システムの開発は，酵素機能の新しい応用展開として注目されている。演者らは，これまで，光，電場，温度，力学的歪などを利用した種々の酵素活性制御システムに関する一連の研究を行なってきた。特に酵素活性の発現・消失をくり返し行なわせる（スイッチ制御）ためには，酵素分子自身を活性型・不活性型に相互変換する方法で達成できるが，膜機能を利用して酵素と基質の接触を巧みに制御すれば比較的簡単に酵素活性のスイッチ制御が可能と考えられる。本研究では，以上の考えに基き，酵素膜のスイッチ制御を目的としてリン脂質膜透過性を温度や超音波で制御した例，および高分子膜の力学的歪によって基質の拡散を制御した例について基礎的に検討した。

2，3　方法および結果

(1) 温度によるリン脂質膜透過性の制御：単一成分のリン脂質で調製したリン脂質二重膜は，そのリン脂質の相転移温度（T_c）で図1のように構造変化を生じ，これに伴って水溶性基質の透過性が変化する。そこで初めにジパルミトイルホスファチジルコリン（DPPC）で調製したリポソーム内にグルコース，還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NADH）などを入れた後，温度を変化させたところ，グルコース，NADHは，T_c以上の温度でリポソーム外へ流出することが認められた。すなわちDPPC膜で基質や補酵素の透過性を温度で制御できることが示された。次に酵素（ウレアーゼ）を脂質親和性を有する担体（微生物の細胞膜断片を用いた）に固定化した後，これを十分量のDPPCで被った。これを用いて温度変化させたところT_c以上および以下で酵素活性の発現・消失が認められた。しかし，リン脂質膜をくり返し可逆的に相転移させることは困難であった。

(2) 超音波によるリン脂質膜透過性の制御：DPPCと酵素（グルコースオキシダーゼ；GOD）と共に懸濁させ，これをメンブランフィルターに吸着固定させた。さらにこれにDPPCを重層した。この膜に微弱な超音波の照射・停止を繰り返し行なったところ，超音波照射下でのみGOD活性が発現した。

(3) 張力による酵素活性の制御：ナイロン膜を塩酸で部分加水分解した後，GODを共有結合させたところ酵素活性が全く認められなかった。これに張力を印加したところ酵素活性が発現した。これは通常の状態では酵素の活性部位がナイロン膜に密着して基質が接触できないが，張力によってナイロン膜が歪み，基質が活性部に接触できるようになったためと推察された（図2）。

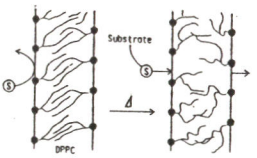


図1

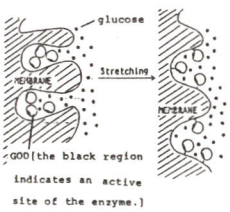


図2

H．Matsuoka，I．Karube，S．Suzuki

E122

膜制御を利用したバイオセンサー

（東京工業大学資源化学研究所）○軽部 征夫・松岡美明・鈴木周一

1. 目的 ： 酵素や微生物などの生体触媒を分子識別素子として利用した種々のバイオセンサーが開発されている。その多くは単に酵素膜や微生物膜を電極の先端に装着する形式のものであった。しかし最近複数の酵素膜や微生物膜，さらにガス透過性膜などを組合わせたバイオセンサーが開発され注目されている。ここでは，アンペロメトリックにアンモニアを測定できる微生物センサーの開発を契機として開発された、種々の機能性膜を用いるアンモニアセンサー，アンモニウムイオンセンサ，尿素センサー，クレアチニンセンサーなどについて述べる。

2. 方法および結果 ： 図1に種々の膜の構成例を示す。アンモニアを酸化する硝化菌には Nitrosomonas 属と Nitrobacter 属があり、それぞれ図に示す反応を触媒する。そこで、硝化菌をメンブランフィルターに吸着固定化して酸素電極上に装着してアンモニアセンサーを調製した（図1. (a)）。次にポリグルタメート膜，多孔性ポリ塩化ビニル膜などにウレアーゼを固定化した酵素膜を調製し（尿素 + $2H_2O + H^+ \rightarrow 2NH_4^+ + HCO_3^-$）硝化菌膜に重ね合わせて尿素センサーを製作した（図1 (b)）。しかしウレアーゼと硝化菌では最適 pH が異なるため、次に図1 (c)に示すようにカチオン交換膜を介在させることにより、各々の pH を 7.0 と 8.0 に設定したところセンサーの応答特性を改善することができた。一方、アンモニアセンサーでは共存する微生物がグルコースなどの水溶性基質にも応答する可能性があるため図1 (d)のようにガス透過性膜を導入し、アンモニアガスのみを透過させるようにした。この場合アンモニアのガス化を促進させるために pH 10 のアルカリ含浸膜を重ね、さらにこれをカチオン交換膜でおおって試料液と分離した。これによって、グルコース，アミノ酸，アルコールなどの影響を完全に除去することができた。このアンモニアガスセンサーにさらにウレアーゼ固定化膜を装着して（図1(e)）尿素センサーを製作した。またウレアーゼの他にクレアチニンデイミナーゼ（クレアチニン → N-メチルヒダントイン + NH_3）固定化膜を用いて同様にクレアチニンセンサーを製作した。

以上により、アンモニアや水溶性基質の膜透過性を巧みに制御したバイオセンサーを種々開発することができた。

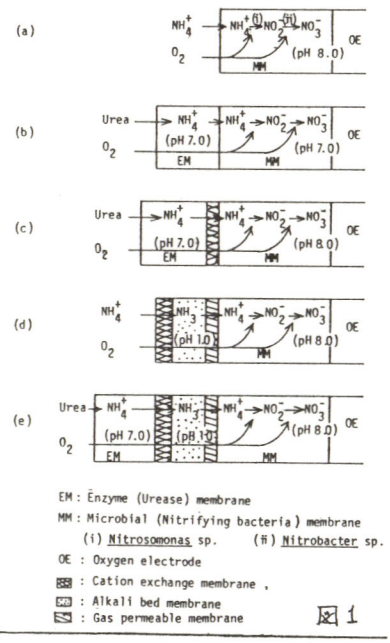


図1

I. Karube, H. Matsuoka, S. Suzuki

E 201

複極性固定層電極における電流経路と電流効率

九州大学工学部　諸岡成治・木村忠司・草壁克己・加藤康夫

1. 目的　複極性固定層電極では主電極間に電導性粒子を充填し電圧を印加すると，粒子の両端でそれぞれ酸化及び還元反応が起り，槽内の粒子相をファラデー電流が，溶液相をバイパス電流が流れる。本研究では反応種濃度及び電導度を変えて各電流密度及び全電流効率を測定し，両者の関係を明らかにした。

2. 方法　電解槽をFig. 1に示す。主電極(10cm×10cm)はPtメッキTi板で両極間の距離を10cmとした。この部分に電導性円柱フェライト(直径,高さ共6mm)を充填した。電解液は$CuSO_4$,Na_2SO_4を所定の濃度に調整し使用した。液温を25℃とし槽内の液流速0.83cm·s⁻¹として液を循環し定電圧電解を行い，銅の還元反応の電流効率を測定した。また，図に示す切断ペレットを用いて粒子内を流れるファラデー電流を，フェライトと同型のポリプロ製ペレットを充填し液本体を流れるバイパス電流をそれぞれ測定した。さらに槽下部より窒素ガスを吹き込み同様の実験を行った。

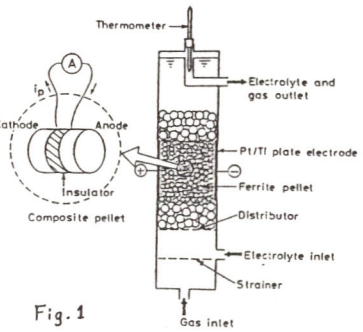


Fig. 1

3. 結果　Fig. 2に全電流密度j_t，ファラデー電流密度j_p，バイパス電流密度j_b及びj_p+j_bと槽電圧Eとの関係を示す。Eが10V以下ではj_tとj_bは一致しているが，Eが20Vでは個々の充填ペレットにかかる電圧が分解電圧に達し，ペレットの両端で銅析出及び酸素発生が始まり，E>20Vではj_tはj_p+j_bと一致した。Fig. 3に電解液濃度，電導度を変えて測定した全電流効率C_eとEとの関係を示す。C_eは次式で定義した。

$$C_e=\Delta C n F/j_t A t \qquad (1)$$

また，バイパス及びファラデー電流によって析出する銅のモル数は

$$\Delta C_b=j_b A t \eta/nF \qquad (2)$$

$$\Delta C_p=j_p A(n_p L+1) t \eta/nF \qquad (3)$$

となり，$\Delta C=\Delta C_b+\Delta C_p$より(1)式は

$$C_e=n_p L \eta(j_p/j_t)+\eta \qquad (4)$$

となる。Eの増加と共にj_p/j_tは増加し，C_eを増加するが，さらにEを増すと水素発生が起りC_eは減少する。Fig. 4にj_p/j_tとC_eとの関係を示す。槽内にガスを吹き込むことによってC_eがさらに増加した。

使用記号

ΔC：析出した銅のモル数
n：電荷の数
F：ファラデー定数
A：主電極面積
t：通電時間
η：真の電流効率
n_p：単位長さ当りの粒子数
g：ガス流速

Table. 1

$CuSO_4$ [mol/l]	Na_2SO_4 [mol/l]	key
0.01	0	○
	0.02	◑
	0.04	◐
	0.07	◒
0.02	0	△
	0.02	◭
	0.04	▲
0.04	0	□

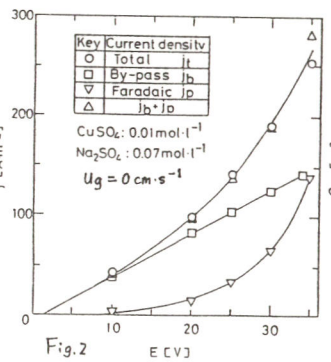


Fig. 2

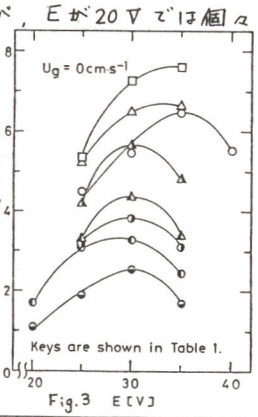


Fig. 3

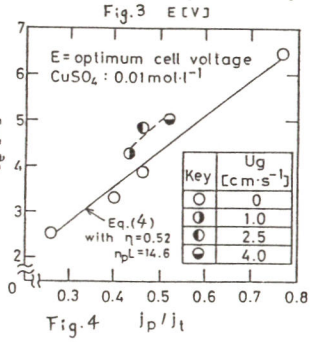


Fig. 4

S. Morooka, T. Kimura, K. Kusakabe, Y. Kato

E 202

有限要素法による２次元電解槽モデルの２次電位、電流分布解析

ペルメレック電極，東工大総合理工　　錦善則，青木幸一，徳田耕一，松田博明

（目的）　メッシュ等の開孔部を有する電極は、電極間からの発生気泡を除去し易い。一方、工業電解に汎用されている形状の複雑さのために電極近傍の電流分布が不均一化し、電極反応系に様々な影響を与えることが予想され、その定量的検討は重要である。前回の発表では図１に示す隔膜及び２次元の矩形電極を含む電解槽モデルを提出し、計算機手法の１つである有限要素法により槽内の１次電位、電流分布を解析報告した。本報では電極に過電圧特性を考慮し、より実際の反応系に近い槽内の２次電位、電流分布に関して解析算出した結果を述べる。

（方法）　図１の電解槽モデルで対極 IO に一定電位をかけ、対極に接して抵抗の異なる隔膜相 OAHI と溶液相 ABCDEFGH をおく。一方注目する矩形電極 DEFG 上には、(1)-(3)式の過電圧

$\eta = a' + b' i$　　(1)　　［１次関数近似式］

$\eta = a + b \log(i)$　　(2)　　［ターフェル型過電圧］

$i_0 = i \{\exp(\alpha n F \eta / RT) - \exp[-(1-\alpha) n F \eta / RT]\}$　(3)　［バトラーボルマー型過電圧］

をそれぞれ境界条件として与え、有限要素法を用いてラプラス式を数値解析した。前回同様領域内を等しい大きさの正方形要素で 500～1500に分割した。これにより要素番号付が容易になり処理時間が短縮される。解析により得られたフラックスの総和から電流を求め、その逆数としてセル抵抗Ｒを求める。(2)、(3)式の過電圧の場合には、方程式が非線形になるため、ニュートン法を用いて解析した。

（結果）　過電圧の値が大きいほど矩形電極上の電流分布がより均一になる。隔膜のない場合で、(1)式の過電圧を考慮したときのセル抵抗 RをＧＦ上に平板電極を置いたときに得られるセル抵抗Roとの差として過電圧に対して、無次元化した上で図２に示した。ここでRoは(4)式で表わされる。

$$Ro = (d_1 \rho_1 + b') / \rho_1 \qquad (4)$$

図からセル抵抗は、過電圧の小さい範囲では開孔率 O_p に依存するが、過電圧の大きい範囲ではほとんどOpによらないことがわかった。また隔膜、溶液及び過電圧に帰因する電力消費の割合を算出し、この観点からモデル電解槽の性能の検討を行なった。

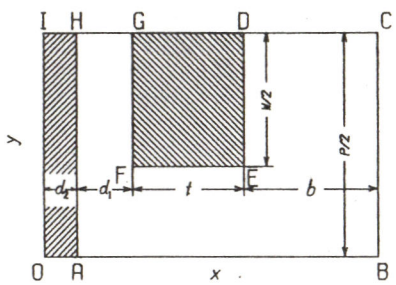


Fig. 1.　Model cell used in the computation.

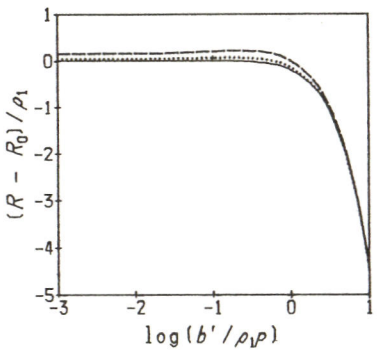


Fig. 2.　Dependence of cell resistance on the coefficient of the overpotential with the linear relationship when o_p=80%(dashed line) 50%(dotted line) and 20%(solid line).

$$O_p = 100(p - w)/p$$
$$s = 2(w + t)/p$$

Y. Nishiki, K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda

E 203

炭素鋼,合金鋼をパルス電解溶出した場合のカソード電流効率

機械技術研究所　°山本秀夫,近森邦夫,前田龍太郎

1．目的　前報[1]に引き続き，ワイヤ電解加工の加工速度を支配する因子には，電解溶出する金属の溶出電流効率以外に，カソードでの水素発生の電流効率の影響が考えられる。そこでパルス電流による電解加工機構解明のための基礎的実験として，各種鉄鋼材料を用いた場合のカソード電流効率を比較検討した。また電解液中に溶出したCr^{6+}によってカソード反応過程が異なることを見出した。

2．方法　20％$NaNO_3$水溶液を電解液に用い，電解中は液を環流させ，実験毎に液中の不溶性の電解生成物等は除去した。カソードには白金材を，アノードには炭素鋼（S45C）および難加工材の工具鋼（SKD11），ステンレス鋼（SUS304）等を用いてパルス電解を行った。電解で発生するH_2はコイクロシリンジで採取し，キャリヤーガス（Ar）に対する濃度をガスクロマトグラフィーにより，他方，電解生成したNH_4^+は吸光光度法でそれぞれ定量分析した。カソード電流効率はこれらの分析値と通過電気量および理論的電気化学当量（H_2発生：0.116 Ncm^3/C，NH_4^+生成：0.023 mg/C）を100％として求めた。

3．結果　(1)電流密度を変えた場合のH_2発生の電流効率は，炭素鋼に比べて合金鋼を溶出する場合の方が大きく，NH_4^+生成の電流効率は逆に小さい。またこれらの値を加えたカソード電流効率は100％前後になる（Fig.1）。(2)パルス条件を変えた場合には，各鋼種とも衝撃係数 1/2，パルス幅 0.2 ms のときH_2発生の電流効率は最小になる（Fig.2）。(3) 電解液中にCr^{6+}が存在するとNH_4^+の生成は抑えられ，H_2発生量が増加する（Fig.3）。(4) このH_2発生量の増加はワイヤ電解加工の加工速度に影響を与え[2]，工具鋼，ステンレス鋼の加工速度が炭素鋼より低い原因の一つになる。

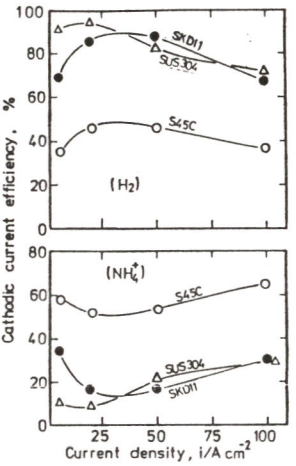


Fig. 1 Cathodic current efficiency of H_2 generation and NH_4^+ ion formation as a function of current density for anodic dissolution of various steels
Flow velocity:10.5m/s, Pulse-on time:0.2ms
Pulse period:0.4ms

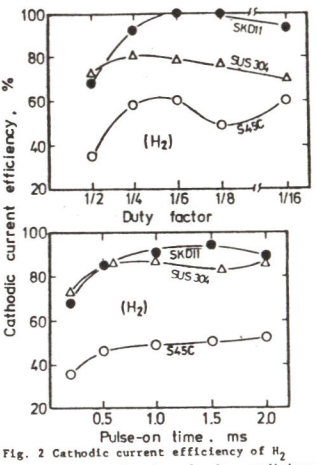


Fig. 2 Cathodic current efficiency of H_2 generation as a function of pulse conditions for anodic dissolution of various steels
Current density:100A/cm^2, Flow velocity:10.5m/s

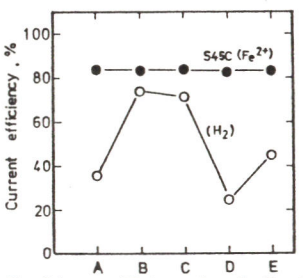


Fig. 3 Current efficiency of anodic dissolution (Fe^{2+}) and H_2 generation for carbon steel in various electrolytes.　Flow velocity:10.5m/s
Current density:100 A cm^{-2}, Pulse period:0.4ms
Pulse-on time:0.2 ms, A:20% $NaNO_3$ sol.
B:A sol.+20ppm Cr^{6+}+60ppm NH_4^+, C:A sol.+50ppm Cr^{6+}
D:A sol.+100ppm NH_4^+, E:B sol.+Na_2SO_3 (Photoreduced 0ppm Cr^{6+})

文献　1) 山本，近森，前田，電気化学 52，140 (1984)
2) 前田，山本，近森，精機学会秋季大会 論文集，P381(1983)

H. Yamamoto, K. Chikamori, R. Maeda

E204

水素発生用カソード材の表面改質と電気化学的特性

九州工業大学　○津留　豊、日浦広実、松永守央、細川邦典

（目的）

水溶液電解における水素発生反応のための電極材料には、鉄、ニッケルあるいは特殊なコーティングを施した貴金族電極が利用されている。本研究は耐食性と経済性の面からニッケルを選び、表面積を拡大したニッケル系の合金電析物を作製し、水溶液電解のための電極に利用した場合での性能について検討した。

（方法）

水電解用電極の作製は、まず公称粒子径0.5μmのWC粒子を電解研摩した銅板の上に付着させ、その上にWatt浴から2~5μmのニッケル電析を行ない大きな表面積のニッケルを露出させ、その後この電極上へ各種の合金を電析する方法によった。水電解は浴温度50℃の1M NaOH中において定電流電解法によって行なった。得られた電流と電位の関係は、インタラプター法によって得た液抵抗から抵抗分極値を求め補正して示した。

（結果）

図1はWCを付着し表面積を拡大したニッケル電極上に、Ni-W系の合金電析浴から種々の電流密度で電析して得られた電極を水電解のための電極とし、電流密度500mA/cm²で電解した場合での電極電位および過電圧と合金電析電流密度の関係を示している。この電極における過電圧の低下は、電極表面積の拡大にもよるが、電析物表面の性質にも大きく影響された。図1より電析電流密度60~70 mA/cm²で得られた合金電極上での過電圧は150mV程度まで低下することがわかる。

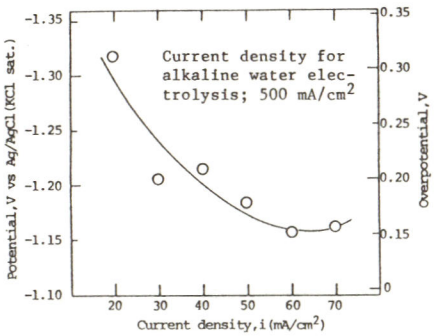


図1. 合金電析電流と水電解電位の関係

図2は銅板上に直接Ni-Wの合金電析をして得られたもの(A)、およびさらにこの電極を真空中、900℃で5分間熱処理したもの(B)を電極とした場合での水電解の結果を示している。熱処理前の電極表面には微細なき裂が多数にあるが、熱処理した電極の場合、き裂は塞閉し、しかもこの結晶境界にそって下地銅の拡散が確認された。このことは、電析によって得られる電極表面の微細き裂が、水素過電圧の低下と密接に関連していることを示唆している。

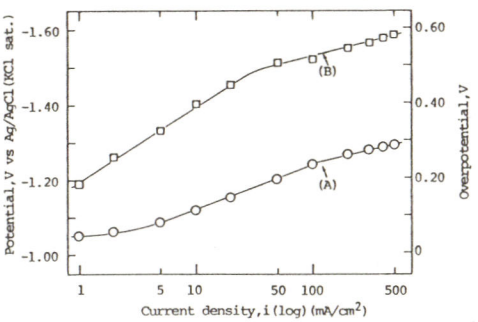


図2. 水電解における電流密度と電位の関係

T.Tsuru, H.Hiura, M.Matsunaga, K.Hosokawa,

E 205

ラネー状 Ni 電極の水素電極反応特性

北海道大学触媒研究所　○延与三知夫、町田寛一

1. 目的　ラネーNi電極は高活性陰極あるいは燃料電池水素極材料として広く用いられているが、その高活性は多孔質構造による大きな実表面積に由来するとみられる。我々はこれの性能向上の試みとして、(1)異なる展開方法(Ni-Al合金の水酸化ナトリウムまたはフッ酸による展開)および(2)異なる合金系(Ni-V合金)について調べた。

2. 実験　Ni-Al合金はNi線(0.5 mmφ)を850～900°Cで半融状のAl粉末中で30分間処理することにより表面上へ形成させ、3M NaOHまたは1M HFで処理しラネー状Ni電極とした。他方Ni-V合金(Ni_2V, NiV, NiV_3)はアーク溶融法を用いて作製し、HFで数十分から十数時間処理した。電極特性は1M NaOH中で定電流法で調べた。また試料の表面状態は V.G社製ESCA-III装置を用いて検討した。

3. 結果　Ni-Al合金はNaOH処理の場合と同様にHF処理によっても表面が効果的にラネー化され、高い電極触媒活性が実現することが確かめられた。図1の直線Aは、$\eta = -100$ mVにおける電流密度を各電極のラフネスファクター(R.F.)に対してプロットしたもので、NaOHおよびHFで展開した電極の電流密度は両者共R.F.に応じてほぼ一致しており、展開方法の違いが電極触媒活性に及ぼす効果は認められない。また図2に示したXPSスペクトルから、HF処理した試料(実線)表面にはNiF_2層が存在することが判り、NaOHで処理した試料(一点鎖線)の表面状態とは異なっている。しかしながらNiF_2は$Ni(OH)_2$, NiO等(NaOH処理した試料の上に多量に存在する)と同様に、水素電極電位においては金属Niに還元され、従ってこれらの電極は共にR.F.に応じて同程度の電極触媒活性を示すものと判断される。次にNi-V合金(特にNiV_3)系においてもHF処理により良好な電極触媒活性が得られた(図1、直線B)。特に注目すべき点は、実単位表面積当りの電流密度がNi-Al合金のそれに比べ十数倍程度大きいことである。このことは、水素電極反応に対する触媒活性に関してNi, V間に協同効果が存在することを示している。なおNiV₃合金では水素発生反応時に合金内部へ水素が吸蔵され、その量は$\eta = -400$ mV、数十時間の分極で[H]/[NiV_3] = ～0.54まで達することが明らかになった。

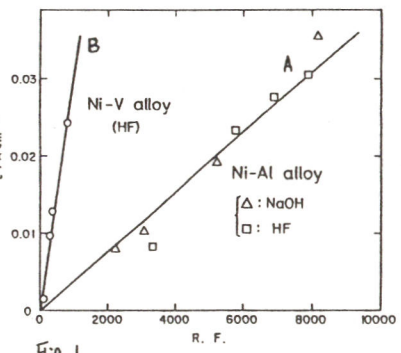


Fig. 1.

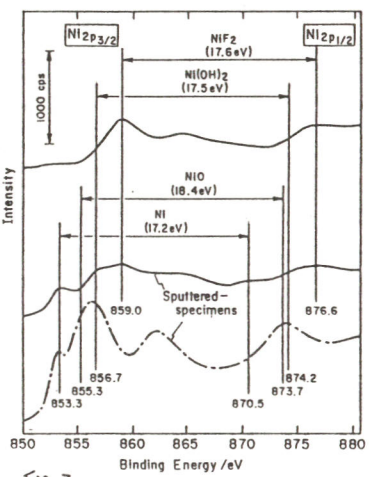


Fig. 2.

M. Enyo, K. Machida

E206

酸化物電極を用いた二酸化炭素の電解還元

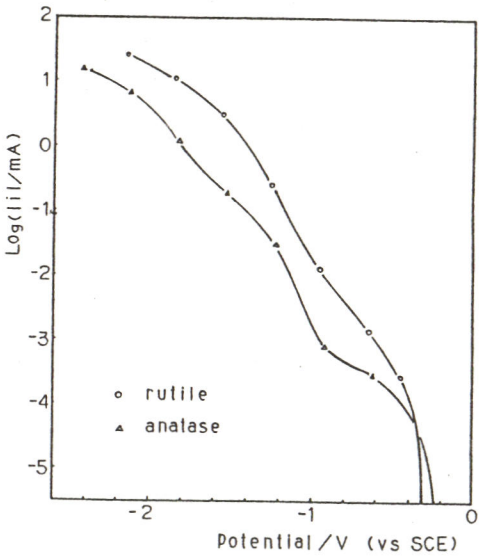
愛媛大学工学部　°岡田元次　橋本邦人　酒井義郎

〔目的〕 金属酸化物を電極触媒として二酸化炭素の電解還元を行い、生成物としてギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール等を得た。さらに異種金属原子の添加によるこれらの生成効率への効果を調べた。

〔方法〕 金属酸化物電極としては主として二酸化チタンと、その上に異種金属を添加し焼成したものを用い、これらをカソード、白金をアノードとし、ポテンシオスタットにより定電位電解を行った。電解質溶液としてはpH10の緩衝溶液を用い窒素で脱酸素後、二酸化炭素を通じた。電流-電位特性を測定し電解中の電流値の経時変化も調べた。ギ酸は重量法、ホルムアルデヒドは呈色反応、メタノールは蒸留して濃縮後、ガスクロマトグラフィーにより分析した。そしてこれらの値と通電量よりそれぞれの生成効率を計算した。

〔結果〕 二酸化チタンを電極として-1.7V (vs.SCE)で長期定電位電解を行った結果を表に示す。無添加のアナターゼ型およびルチル型電極に於て、電解生成物として水素の他にギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールを得た。メタノール生成効率は、ルチル型の方が高く14.1％であった。ルチル型の二酸化チタンにNi, Be, Pb 等を添加した場合メタノール生成効率の増大がみられた。Beを添加すると53.3％と最も高い値を示した。Crを添加した場合は、ギ酸生成効率が高く13.7％であった。Li, La, Pd等を添加したものについては、平均電流値、生成効率で添加効果はほとんどみられない。これまで水銀電極上でギ酸、シュウ酸の生成が報告されているが、本研究では、このように二酸化チタン系に於てギ酸からさらに次式のように還元反応が進み、ホルムアルデヒド、メタノールが生成した。

試料電極	生成効率 %			平均電流密度 mA/cm²
	ギ酸	ホルムアルデヒド	メタノール	
TiO_2(rutile)	0.3	0.6	14.1	-1.58
TiO_2(anatase)	1.1	0.1	8.2	-2.91
Ni doped TiO_2	5.5	5.7	30.8	-0.45
Be doped TiO_2	1.0	1.4	53.3	-0.29
Pb doped TiO_2	0	2.7	32.4	-0.38



$$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow HCOOH \quad (i)$$

$$HCOOH + 2H^+ + 2e \rightarrow HCHO + H_2O \quad (ii)$$

$$HCHO + 2H^+ + 2e \rightarrow CH_3OH \quad (iii)$$

アナターゼ型とルチル型電極における電流-電位曲線を図に示す。slopeは数段に分かれており、さらに異種金属の添加によって電流-電位曲線の変化がみられた。

G. Okada, K. Hashimoto, Y. Sakai

E 207

食塩電解用陽極の開発

日本カーリット(株)研究所　°品川昭弘　金井英夫　板井玲一

1．目的　省資源、省エネルギーが叫ばれる今日、従来の金属電極よりも更に高性能で経済性に優れた電極が必要となってきた。我々は、白金族金属の中から特にRu、Pt、Pdを選定し種々の組成、製造条件を検討し高性能な食塩電解用陽極を開発し、一年以上に及ぶ長期電解試験を行ない好結果を得たので報告する。

2．方法　三成分の好適範囲を求めるため所定比率のRu、Pt、Pdの塩を有機溶媒に溶解し、これをあらかじめ用意した清浄なチタン板に塗布乾燥後熱分解して被覆を調製した。1）この電極を用いて3%食塩水のバッチ電解（D_A=20A/dm²、30°C）を行ない有効塩素の最高到達濃度と電位走査により性能比較を行なった。2）前記実験より求めた好適組成の電極を実際のクロレート電解、次亜塩素酸塩の製造、アルカリ電解に適用し長期間にわたる電解実績、経時挙動等を検討した。

3．結果　1）有効塩素濃度より被覆組成の好適範囲Ru 42～94重量%、Pt 3～42重量%、Pd 3～34重量%を求めた。図1に示したように好適組成範囲内の電極A、B、C、Dは有効塩素最高到達濃度がいずれも18 g/l以上であったが、範囲外のE、Fは16 g/l以下であった。又Pdを多量に含有するGは性能は良好であったが耐久性に乏しかった。比較のためRuO_2+TiO_2/Ti（試作品）についても記した。2）好適範囲内のBと同組成を有する電極を実際のクロレート電解、次亜塩素酸塩の製造、アルカリ電解に適用し検討したところ、クロレート電解では長期間にわたり他の電極と同等又はそれ以上の性能を示した。（表1）又次亜塩素酸塩の製造、アルカリ電解においては長期間にわたり従来電極より高性能を示し、性能劣化はみられなかった。

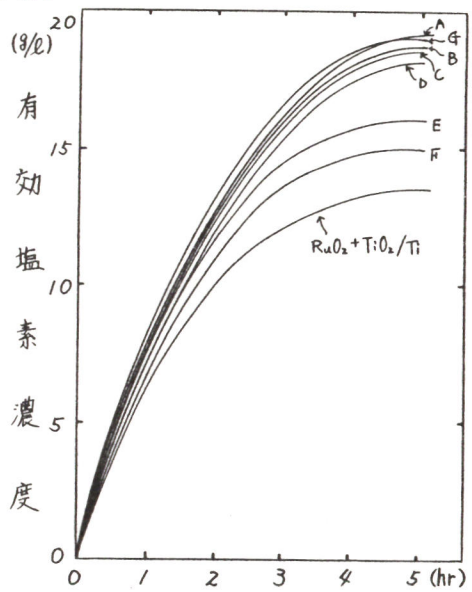


図1　食塩電解による性能比較

表1　クロレート電解実績

NaCl　250 g/l
NaClO₃　100 g/l
Na₂Cr₂O₇　2 g/l
pH 6.7～6.9　温度 60°C

	D_A	電解期間(日)	H_2 ガス中の O_2 含量(%)	酸化ロス(%)	電流効率(%)	表面状態
Pt+Ir/Ti	20	663	2.2	4.4	95.6	変化なし
RuO_2+TiO_2/Ti	20	663	3.4	7.0	93.0	〃
Bと同組成の電極	20	663	2.3	4.7	95.3	〃

A. SHINAGAWA　H. KANAI　R. ITAI

E 208

食塩電解用活性陰極の電気化学的特性の解析

東洋曹達工業(株) 技術研究所
°福田 健市, 毛利 隆, 藤本 敏明, 杉森 正敏

1、目的 食塩電解用陰極として開発された活性陰極は従来から使用されている鉄電極などと比較して優れた電極触媒活性を示す。本報告ではアルカリ水溶液中における活性陰極上での水素発生反応を動力学的解析から検討して活性陰極の優れた触媒活性の発生機構を明らかにする事を目的とした。

2、方法 電極として各種メッキ手法から作製したニッケル系陰極を使用し，電解液として水酸化ナトリウム水溶液を用いた。測定系の温度は温度依存性の実験以外では 25°C である。ポテンショスタット/ガルバノスタットを用いて分極曲線，サイクリックボルタモグラム等を測定し電気化学的特性値を求めた。水素吸蔵量はダブルパルス法による時間-電位曲線から見積った。

3、結果 電極触媒活性一一般のニッケルメッキ(Watt 浴)電極や鉄(ステンレス)等の金属電極はかなり高い水素過電圧を示す。一方、ラネーニッケルタイプのニッケルメッキ電極は水素過電圧が小さく優れた触媒活性を示す。図1に活性陰極と鉄電極(ステンレス)の水素発生の分極曲線を示す。活性陰極の方が過電圧が小さく $-100\ mA/cm^2$ の電流で 300 mV 以上小さい。

水素発生の反応機構一水酸化ナトリウム水溶液中での分極曲線から求めた電気化学的特性値を表1に示す。活性陰極の場合，水酸化ナトリウムの濃度により，ターフェル勾配を始め各電気化学的特性値が異なっており、反応機構が違う事を示す。高濃度溶液では表中に示す Volmer - Tafel 反応機構で水素発生反応が進行し、Tafel過程が律速となる。低濃度溶液では Volmer - Heyrovsky反応機構となり、Heyrovsky過程を表中に示すように，化学反応過程と放電過程に分けて，化学反応過程($(H)_{ad} + H_2O \rightarrow H_2 + (OH)_{ad}$)が律速と考えられる。

触媒活性の発生機構一メッキ法によるラネーニッケルタイプ活性陰極の特徴は多量の水素吸蔵量(Q_H)を持つ事にある。種々のニッケルメッキ電極に於て Q_H が大きいほど触媒活性が高くなる事から水素吸蔵が触媒活性を決定する重要な因子の一つであると考えられる。

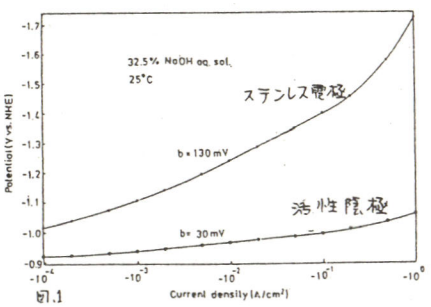


図.1

表1

電極	NaOH濃度 (wt%)	ターフェル勾配 (mV/dec.)	OH^-に対する反応次数	反応機構
活性陰極	4.3	−56	−1.0	$H_2O + e \rightleftharpoons (H)_{ad} + OH^-$ $(H)_{ad} + H_2O \xrightarrow{\text{律速}} H_2 + (OH)_{ad}$ $(OH)_{ad} + e \rightleftharpoons OH^-$
	32.5	−30	−2.0	$H_2O + e \rightleftharpoons (H)_{ad} + OH^-$ $2(H)_{ad} \xrightarrow{\text{律速}} H_2$
ステンレス電極	32.5	−130	0.0	$H_2O + e \xrightarrow{\text{律速}} (H)_{ad} + OH^-$ $(H)_{ad} \rightsquigarrow H_2$

K. Fukuda, T. Mohri, T. Fujimoto, M. Sugimori

E 209

金属電極作成のための白金族塩化物の熱分解反応

横浜国立大学　工学部　　星野謙一、神谷信行、○太田健一郎、高橋正雄

目的　チタン基体上に白金族金属、合金あるいは酸化物を熱分解被覆した電極は食塩電解に限らず海水電解、硫酸水溶液中での電解の際のアノード材として注目されている。ここで二種以上の白金族を用いて電極特性を向上させる方法がある。この電極触媒を作成するに当っての白金族化合物の熱分解特性は基礎的データであるにもかかわらず不充分な点が多い。本研究においては白金－イリジウム、白金－ロジウム、白金－ルテニウムの複合電極を作成するためのこれらの混合塩化物の熱分解特性を明らかにすることを目的とした。

方法　白金族化合物としては塩化物を用いた。塩化白金酸をベースに塩化イリジウム酸（IV）、塩化ロジウム（III）、塩化ルテニウム（III）を加えてn－ブタノールに溶かし、試料とした。組成は初めに投入した塩化物中の金属の比により定めた。混合した試料液を高速示差熱天びん中に石英セルを用いて設置し、TG並びにDTAの分析を1000°Cまで行った。昇温は5°C／minとし、空気を180 cm^3／minの速さで流しながら測定した。熱分解により得られた生成物はX線回折により確認した。

結果　図には塩化白金酸と塩化イリジウム酸を金属比で40：60に混合したブタノール溶液のTG、並びにDTA特性を示す。TG曲線を見ると375°Cで分解が終了した後、500°C付近で重量増加が見られる。X線回折によると400°Cでの生成物は単一相であり、ピーク位置が白金とイリジウムの中間に表われることから白金－イリジウム合金であると推定できる。500°C以上の生成物には二相存在しており、合金と二酸化イリジウムであることが判った。従ってTGの500°Cでの重量増加はイリジウムの酸化反応に対応するものと思われる。DTAにおいては塩化物の熱分解による325°Cでの大きな発熱ピーク、イリジウムの酸化反応に対応する500°C付近での小さな発熱ピークが見られる。表には白金－イリジウム系各組成（イリジウム60%のものをPt－Ir（60）と示す。）における最後の分解過程の開始温度と終了温度、並びに分解による発熱ピーク温度を示す。混合物では純粋なものより分解温度で10～20°下がっているのが判るが、組成による顕著な差はでていない。

白金－ロジウムの系も殆ど同様な挙動を示し、400°Cで白金－ロジウム合金、600°C以上で合金中のロジウムが酸化されることが判った。白金－ルテニウム系においては明確な分解温度を規定することができなかったが、400°C以上の生成物が白金－ルテニウム固溶体と二酸化ルテニウムの二相混合物であることが確認できた。

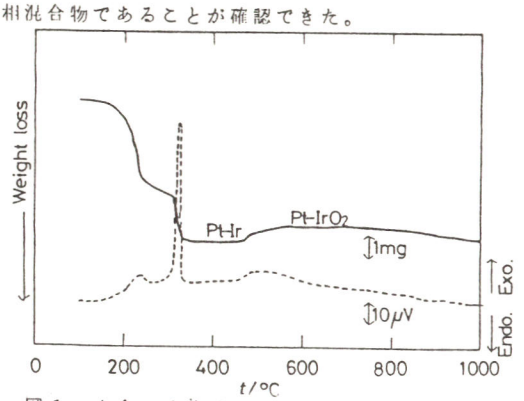


図1　白金－イリジウム（60mol%）混合塩化物 n－ブタノール溶液のTGとDTA

表1　白金－イリジウム混合塩化物 n－ブタノール溶液の熱分解特性

Pt-Ir(mol%)	Decom. temp./°C		DTA peak
	Initial	Final	temp./°C
Pt	330	400	310
Pt-Ir(10)	310	380	310
Pt-Ir(20)	330	375	325
Pt-Ir(30)	330	370	320
Pt-Ir(40)	320	380	325
Pt-Ir(50)	330	380	320
Pt-Ir(60)	330	375	325
Pt-Ir(80)	350	390	350
Ir	340	390	350

E 210

酸化イリジウム系熱分解被覆チタニウム電極の熱分解条件と電極特性

横浜国立大学 工学部 ○ 刃込 時夫、高橋 正雄

目的 白金族被覆チタニウム電極は酸素発生の不溶性電極として鉛系材料より数々の優れた特徴があり特に酸化イリジウム系材料は耐久性と低酸素過電圧特性から白金より優れた点が期待される。これは塩化イリジウムの酸化性雰囲気での熱分解被覆法により調製されるが、この分解は昇温熱分析によれば金属イリジウムを生成し、さらに温度が上昇して酸化イリジウムとなることが知られている。硫酸中で酸素を発生するアノードとしての消耗はイリジウム金属は白金に大きく劣りはげしいのに、その酸化物は消耗が非常に小さいことが知られている。本研究は高耐久性と低酸素過電圧の両特性を兼ね備えた電極製造を目的として熱分解温度条件とその電極特性との関係を明らかにし、合目的な製造条件設定への指針としたい。

方法 試料はシュウ酸エッチングした1.6mmφチタニウム線を塩化イリジウム酸のブタノール溶液（50mg 金属Ir／cm^3）を塗布液とし連続自動熱分解被覆装置で10回の被覆を行い、分解温度条件は350°～500°Cで、電極表面の Ir の担持量は 2.4～2.7 mg／cm^2のほぼおなじ電極を用いた。特性は X線回折による表面状態、ボルタングラムによる電気化学的特性、酸素過電圧特性、消耗特性を求めた。

結果 350°、400°と500°C 熱分解の3種について特性を示し表1にまとめる。図1は1M 硫酸、25°C、0.1v／s での電位走査ボルタングラムで＋0.1～＋1.4 v の走査ではアノードとカソードの電気量 Q_aとQ_cとが等しく、これで各電極の有効表面積を見積る。350° 熱分解電極は表面積が大きく、X線的な結晶性は悪く金属か酸化物かは判定できない。400°、500° は結晶性のよい IrO_2 で分解温度の上昇で結晶は成長、表面積の減少に対応する。図2は1M 硫酸、40°C での酸素発生の過電圧特性で有効表面積の大きい 350° が低く、表面積の減少に応じて過電圧に増大する。電極の消耗速度は上記条件での酸素発生を行い、1000 時間おきに電解前後の各電極表面のイリジウム担持量をけい光 X線膜厚計により非破壊で測定して求めた。500° 電極の消耗は極めて小さく白金被覆の30分の1と見積られ、昭和58年4月から電解を継続している電極は11ケ月を経過してなお、1A cm^{-2}での加速消耗試験に耐えている。

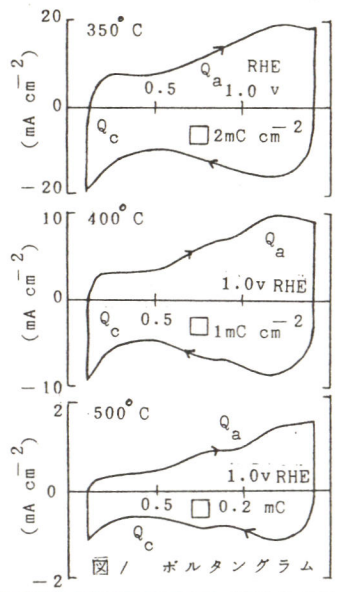


図1 ボルタングラム

表1 熱分解温度による電極特性の変化

熱分解温度 (°C)	Q_a (mC／cm^2)	1.5vでの酸素発生電流密度 (mA／cm^2)	消耗速度 (μg／Ah)
350	160	20	1
400	80	6	0.4
500	11	1	0.03

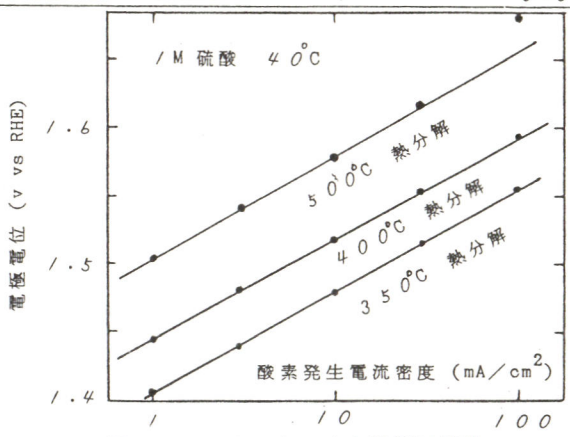


図2 電極の熱分解温度と過電圧特性

T.Karikomi, M.Takahashi

E 211

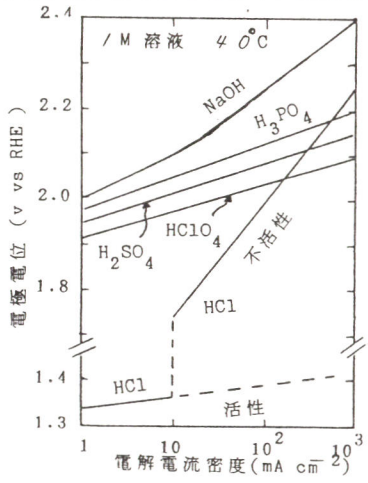
白金族酸素発生アノードの損耗に及ぼす溶液組成の影響

横浜国立大学 工学部　刈込 時夫、○ 高橋 正雄

目的　白金族の代表である白金を金属状態で酸素発生アノードとした場合の消耗が溶液により影響される様子とこの現象をどのようにとらえるのが有用かを論ずる。白金族とくに白金は金属のままでアノードとしても電解中に自然に極めて保護性のよい酸化層が生成し耐久性をこれが発揮するがわずかの消耗は避けられない。アノード酸化層より優れた酸化層を人為的に生成させて白金族電極は性能向上、実用化された。

方法　白金アノードの消耗は 0.3 mmφ、表面積 1 cm^2の白金線を試料として電解前後の重量減少を測定して求め、電解中の電極電位測定は電解液とおなじ溶液中の水素電極電位に照合し、高電流密度域でのiR電圧降下を除くためインタラプター法（40 msec毎に100 μsオフの duty 0.998）で行った。

結果　/A cm^{-2}の電流密度、40°C で各/M 溶液の過塩素酸、硫酸、リン酸で酸素発生電解を行う場合の白金線の消耗速度 V_c（μg/cm^2h）はそれぞれ 2、5、20であった。アルカリでの酸素発生として/M 水酸化ナトリウム溶液では 2となった。この結果から、酸素発生の電解電流密度と電解温度をおなじにして、/A/cm^2、40°C での白金のアノード消耗は $HClO_4$・NaOH 、H_2SO_4 、H_3PO_4 の順に増大することを知り、実用上は有用であろうが基礎的には、温度と電解中の電位を規正した場合の消耗が溶液でどう影響されるかが有用である。図/は上記溶液中での酸素発生と/M 塩酸中での塩素発生の反応を横軸の電解電流密度で電解するのに必要とする電極電位を示す。/A/cm^2のおなじレートで酸素発生を行う場合の電極電位は $HClO_4$、H_2SO_4 、H_3PO_4 、NaOH の順に上昇することを知る。これらの測定から上記の電流密度をおなじくする消耗速度を、電解中の電位に対してプロットすれば図2となる。過塩素酸、硫酸リン酸による消耗速度の変化は電解電位のちがいに還元され、電位をおなじくする消耗は3種の酸でちがいがないことを知る。しかし、酸素発生の過電圧（電極触媒）特性がアニオンの種類で変化するのは触媒能をきめる白金アノード酸化層がアニオン種で影響されることを示している。また、アルカリ溶液での酸素発生の定電位消耗速度は酸より非常に小さいことを知る。白金族への強い配位子である塩素イオンを含む塩酸中の塩素発生での消耗も定電位比較では酸中の酸素発生よりおだやかと結論される。図/の塩素過電圧特性から大きく過電圧が増大した不活性状態でアノード酸化層の成長した白金電極表面の消耗特性である。図3はこれら電解中に生成したアノード酸化層の電位走査還元ボルタングラムから特性を示す。



図/　電解電流密度～電極電位

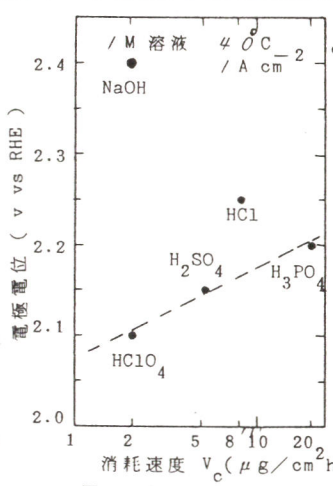


図2　消耗速度～電極電位

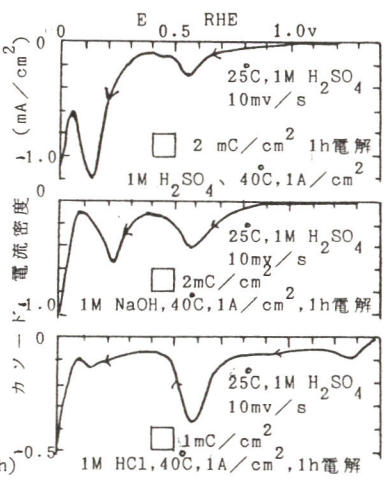


図3　アノード酸化層の還元特性

T.Karikomi , M.Takahashi

E 212

白金族アノード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、刈込 時夫、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　白金は電解用として実験室的にも工業的にも電極として広く用いられているが、これは白金が強酸性から強塩基性、還元性はいうまでもなく強酸化性の極めて幅の広い条件での水溶液環境で安定であるためである。しかし、硫酸のような酸性溶液での酸素発生アノードとして白金電極を用いた場合に、有機物質が溶存していると白金の異常な加速消耗が起こることが工業的に認められ、これが白金族電極一般の応用にあたっての重要問題となっている。これを実験室的に検討すれば、1M 硫酸を基礎液とする酸素発生において、40°C、1A cm^{-2} の条件で、1M 濃度に有機物質を添加すると、アセトニトリルで180倍アセトンで50倍、メタノールで30倍に消耗が加速され、有機物の溶存で電解に必要な電極電位が異常に上昇しており、この電位上昇と消耗加速に対応があることを明らかにした。('83 電気化学合同秋季大会要旨集 p.135) 本研究は、電気化学的な燃料として低い電位で容易に酸化され二酸化炭素となるメタノールの溶存による白金の異常消耗の詳細を明らかにし、有機物質による影響をより深く理解する。

方法　前報のとおり、0.3mmφ,表面積1cm^2の白金線を試験電極とし、電解による重量減少を測定した。

結果　1M 硫酸基礎液に1M メタノールを加えて、40°C で0.1～2A cm^{-2} の電流密度で電解を行うと各電流密度で白金は電解時間に比例した重量減を示し、消耗速度 V_c ($\mu g\ cm^{-2}h^{-1}$) として示すことができる。図1には V_c と電解電流密度 i_{O_2} の関係を対数プロットで示し、A が本研究のメタノール添加 B が硫酸基礎液、C が前報のアセトニトリル添加である。B とC では V_c は i_{O_2} の1乗に比例して増大したので、消耗原単位 U_c ($\mu g\ Ah^{-1}$) は電解電流密度にかかわらず一定であったが、このメタノール添加 A では V_c は i_{O_2} の約1.4乗に比例して増大するので、U_c は約0.4乗に比例して増大、電解電流密度を大にすると白金電極の消耗原単位が増大することを示している。A'、B'、C'はそれぞれの溶液での電流密度と電極電位をその溶液中の水素電極基準で示した。図2は40°Cでの1A cm^{-2}の電解における電解時間と消耗量の関係ーこの勾配が V_cーをメタノール濃度 0.1～5M の範囲にわたり示した。白金の消耗は0.5M で最もはげしく、2M 以上では電解時間の経過につれ消耗が頭打ちとなる。図3は、1M メタノール添加、1A cm^{-2}の電解を電解温度を10°～50°C にかえた場合の消耗量と電解時間の関係を示したが、硫酸基礎液とこれにアセトニトリル添加では温度上昇で消耗速度も増大したのに、この場合は温度の影響を受けない。温度上昇は消耗の加速と電極電位の低下をもたらすので相反する両効果が相殺している。

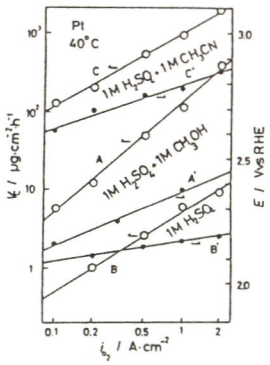


図1　酸素発生電流密度と消耗速度、電極電位の関係

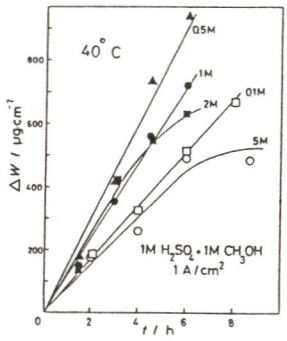


図2　各濃度における消耗の経時変化

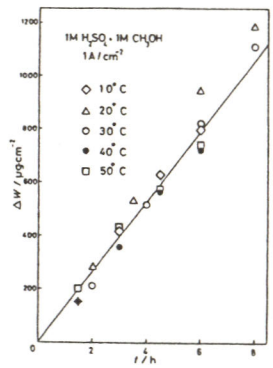


図3　各温度における消耗の経時変化

S.Kajiwara, T.Karikomi, K.Ota, M.Takahashi

E 213

低水素過電圧カソード材料の開発における電極有効表面積の増大効果

横浜国立大学　工学部　○新井 博之、太田 健一郎、高橋 正雄

目的　アルカリ溶液中での水素発生反応は膜法ソーダ電解、水電解において工業的に重要で、そのエネルギー効率の向上から低水素過電圧の高性能水素発生カソード材料の開発が注目されている。これは、本質的に水素発生の電極触媒能が優れた材質を選定し、これを電極表面上に有効表面積を極力増大させて被覆させて達成できる筈である。本研究は電極の有効表面積の増大効果を実験的に検討したもので、理想化されたモデルとして平滑白金線とその表面に白金黒をメッキし有効表面積を大幅にかえた電極と白金族を熱分解被覆した電極について、一定過電圧下で流れる見掛の水素発生電流密度あるいは見掛けの電流密度を維持するのに必要な過電圧が試験電極の有効表面積の制御で理論予想どおりになるかを検討した。

方法　試験電極は1mmφの平滑白金線とこれに所定の有効表面をもつように白金黒メッキをし、粗度係数4の白金線の200倍の有効表面をもつ、粗度係数800までの白金黒電極と有効表面積を水素、酸素の吸・脱着の電気量から見積る必要上、ボルタングラムを求める都合からチタニウム線（1.6mmφ）を基体として白金族塩化物の熱分解を500°Cで行い、白金または白金に30モル%だけロジウム、ルテニウム、イリジウムを添加した各白金族被覆を行って調製したものである。水素過電圧特性は1～10M水酸化ナトリウム溶液、1M硫酸溶液中、25°～80°Cにわたって測定、方法は定電流定常法であるがルギン管開孔位置と試験電極表面の間の電解電流による電圧降下を除くため40ms毎に100μsオフのインタラプター法を用い、オフ時の過電圧の減衰を $t=0$ へ外挿して求めた。

結果　図1は各電極の、水素過電圧特性を見掛けの電流密度Jと過電圧のセミログプロットで示したもので25°C、1～4は1M NaOH、5は1M H_2SO_4 であり、王水処理白金線（粗度係数4）に対する有効表面積比を求め、それとの関連が考察できる。　80mvの過電圧印加で流し得る見掛け電流密度は有効表面の増大につれて増加するがPt－Irはそれ以上に活性である。1と5からアルカリより酸の方が特性がよいことを知る。　80mvでの流し得る電流を有効表面積比に対しプロットすれば図2に示す直線となり、この範囲では有効表面積を増大させれば比例して電流を増加させることができる。また、Ru、Rh、Ir添加熱分解白金は白金だけより活性である。見掛電流密度をJ、有効表面積比をRとすれば、過電圧ηは電流密度をj＝J／Rとして　$\eta = a + b \log j = a + b \log (J/R) = a + b \log J + b \log (1/R)$ となるので図3は電流Jを100、30、10mA／見掛cm^{2}とした場合の過電圧ηとlog(1／R)をプロットした。過電圧100mv以上のTafel領域では10倍の面積増大で108mvの過電圧の切下げができるが、過電圧の小さい直線領域では当然のことながら過電圧の切下げ幅は小さい。

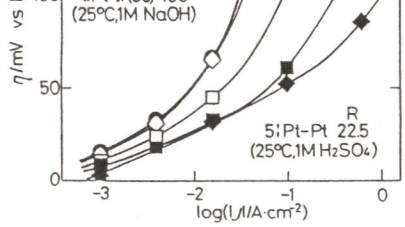


図1　ターフエルプロット

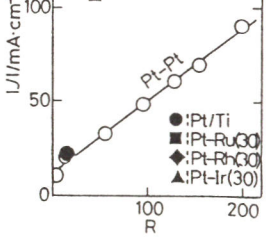


図2　J vs R

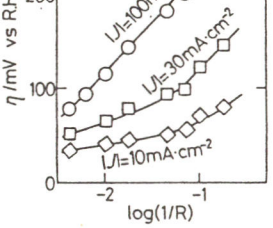


図3　η vs log(1／R)

H. Arai, K. Ota, M. Takahashi

E214

次亜塩素酸塩の電解製造について

日本カーリット(株)研究所 °平形 薫、金井英夫 板井玲一

1、目的　近年、塩素処理分野において、液体塩素に代わり、食塩水を直接電解して次亜塩素酸ソーダをオンサイト製造する方法が普及している。しかし、最近の電力、食塩のコストの上昇に伴ない、製造コストの大半を占める両者の原単位低減が是非とも必要になった。我々は電極材料の選定および電解槽構造の面からの検討を行ない、実用機としてすぐれた塩水電解槽を完成したのでここに報告する。

2、方法　電極は白金メッキチタン電極と熱分解法白金族系三成分電極等を使用し、約3重量%の食塩水を図1に示す電解槽に供給した。槽温度、食塩濃度、有効塩素濃度などの因子が次亜塩素酸ソーダ生成の電流効率に及ぼす影響を調べた。分析はヨウ素法、ガス分析によった。

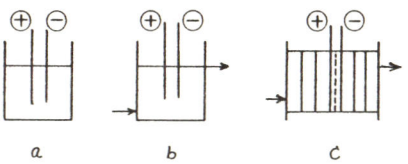


図1　電解槽

3、結果　白金メッキチタン電極は次亜塩素酸ソーダ生成の活性が極めて低く、実用的でなく、三成分電極は図2に示すように高い電流効率を示した。槽構造の面からは、図1aが最も電流効率が高く、図1bでは常に濃い次亜塩素酸ソーダ溶液中で電解するため、副反応の割合が大きくなると考えられる。図1cは横長のフィルタープレス型複極式電解槽で電解パスが長いため副反応を抑えて図1aとほぼ同等の電流効率を示した。この電解槽は一過性流路を取り、コンパクトな構造に設計できるため実用的な構造である。槽温度、食塩濃度、有効塩素濃度などの因子を検討した結果、電解条件として、NaCl 25～30 g/l、槽温度 40℃以下、有効塩素濃度 10 g/l以上が最適と考えられた。

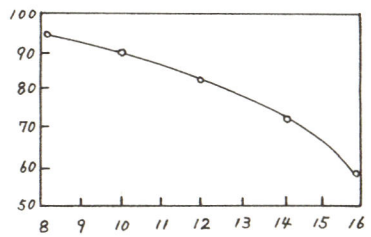


図2　電極特性

また、有効塩素生成量 12 kg/日の実用機を試作して長期連続試験を行ない図3を得た。運転の長期安定性、電極の耐久性も充分である事が確認された。この結果、従来不可能であるとされた有効塩素濃度 10 g/l 以上での実用連続運転が可能となった。

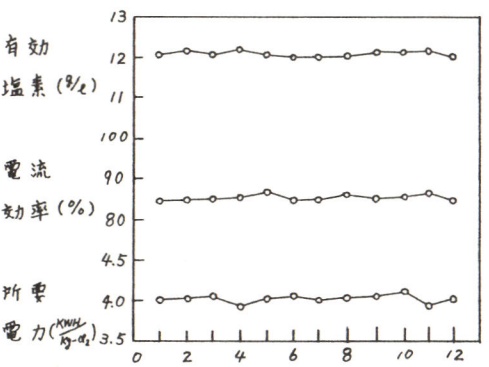


図3　長期連続試験実績

K. HIRAKATA　H. KANAI　R. ITAI

E 215

Ti/PdO電極を用いたクロレート電解におけるクロレート生成反応の速度論的解析

同志社大学 工学部　田坂明政，東城哲朗，°田中宏輔
伊藤貴俊，山下正通

1. 目的

クロレート電解におけるClO_3^-生成過程は電気化学反応（$ClO^- \xrightarrow{k_1} ClO_2^- \xrightarrow{k_2} ClO_3^-$ ①）および溶液内反応（$2HClO + ClO^- \xrightarrow{k_3} ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl^-$ ②）の競争反応で進行している。Ti/RuO_2電極を用いて電解した場合，電気化学反応によるClO_3^-生成過程は反応律速となっていることを前回報告した。今回は，電極触媒活性の電極材料による変化を検討するため，まず，Ti/PdO電極についてClO_3^-生成の各素過程の30°Cにおける速度定数を求めた。

2. 方法

pHスタットにより陽極液のpHを7.0，8.0または9.0に保持しながらTi/PdO電極を用いて4.0M-NaCl溶液を1.1 V (vs. S.C.E.)の設定電位で電解した。一定時間ごとに陽極液を5 ml採取し、その一部は紫外線吸収スペクトル法によりClO^-，ClO_2^-および$HClO$濃度を決定するために用い，残りは過マンガン酸カリウム滴定法によりClO_3^-濃度を決定するのに用いた。なお，電解槽は恒温槽にて30°Cに保った。

3. 結果

1) 4.0M-NaClを定電位電解した際，いずれのpHにおいても陽極生成物であるClO^-，ClO_2^-および$HClO$は約30時間後に定常濃度になった。また，各中間体が定常濃度に達した後，ClO_3^-濃度は直線的に増大した。

2) ClO_3^-生成速度は電気化学反応（①式）と溶液内反応（②式）の各反応の反応速度の和として③式のように表わされる。そこで，各pHにおけるClO^-，$HClO$およびClO_2^-の定常濃度とClO_3^-の増加速度を③式に代入し得られた連立方程式を解くことにより，k_2およびk_3を求めた。

$$d[ClO_3^-]/dt = k_2[ClO_2^-] + k_3[HClO]^2[ClO^-] \qquad ③$$

また，ClO_2^-の増加速度は④式のように表わされる。定常状態では，④式の右辺は0とおけるので⑤式が得られ，それに$[ClO^-]$および$[ClO_2^-]$の定常値とk_2（いずれもpH=9.0における値）を代入することによりk_1を求めた。

$$d[ClO_2^-]/dt = k_1[ClO^-] - k_2[ClO_2^-] \qquad ④ \qquad k_1 = ([ClO_2^-]/[ClO^-])k_2 \qquad ⑤$$

ClO_3^-生成の各素過程の30°Cにおける速度定数は，それぞれ，$k_1 = 2.4 \times 10^{-2}\ (h^{-1})$，$k_2 = 3.3 \times 10^{-1}\ (h^{-1})$，$k_3 = 1.3 \times 10^2\ l^2 mol^{-2} h^{-1}$となった。

最後に本研究を進めるに当たり、ご懇切なるご討論を頂きました同志社大学工学部清水澄教授ならびに電極を提供して頂いたTDK(株)大江一英氏に心より感謝いたします。

A.Tasaka, T.Tojo, A.Tanaka, T.Ito, M.Yamashita

E 216

クロレート電解におけるクロレート生成反応速度定数におよぼす電極材料の影響

同志社大学　工学部　　田坂明政，*東城哲朗，田中宏輔
伊藤貴俊，山下正通

1. 目的

電気化学的な ClO_3^- 生成反応に対する電極触媒活性を検討するために，Ti/PdO電極を用いて電解液温度を変化させてクロレート電解を行なった。得られた結果より ClO_3^- 生成反応の各素過程の反応速度定数の温度依存性を調べ，活性化エネルギーを算定した。

2. 方法

pHスタットにより陽極液のpHを7.0，8.0または9.0に保持しながらTi/PdO電極を用いて4.0M−NaCl溶液を1.1V（vs. S.C.E.）の設定電位で電解した。一定時間ごとに陽極液を5 ml採取し，その一部は紫外線吸収スペクトル法により ClO^-，ClO_2^- および $HClO$ 濃度を決定するのに用い，残りは過マンガン酸カリウム滴定法により ClO_3^- 濃度を決定するのに用いた。なお，電解槽は恒温槽にて40°または50° Cに保った。

3. 結果

1) 電気化学的な ClO_3^- 生成反応に対する活性化エネルギーは，$ClO^- \xrightarrow{2e} ClO_2^-$ の反応に対しては8.3 kcal mol^{-1}，$ClO_2^- \xrightarrow{2e} ClO_3^-$ の反応に対しては10.9 kcal mol^{-1} となった。また、溶液内化学反応に対する活性化エネルギーは16.9 kcal mol^{-1} となった。（Fig. 1 参照）

2) 電気化学反応による ClO_3^- 生成速度対全 ClO_3^- 生成速度の比の値は、いずれの温度においてもpHが低下するにしたがって減少したが、pH = 7.0では50°Cにおいてもなお約0.3となった。

3) 電気化学的な ClO_3^- 生成反応に対する活性化エネルギーの値は，溶液内の化学種の拡散過程が律速段階である場合の数kcal mol^{-1}より若干大きかったことから，Ti/PdO電極の場合は電極表面上での接触反応の過程も律速段階となっていることがわかった。

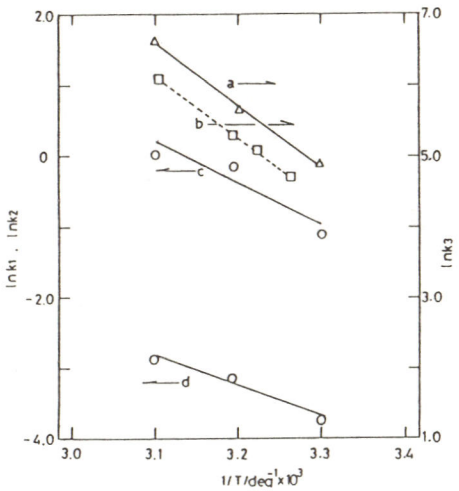


Fig.1　Plots of $\ln k_1$, $\ln k_2$ and $\ln k_3$ against 1/T in case of Ti/PdO anode
a; Arrhenius plot for k_3,　b; deta by Taniguchi et al.*
c,d; Arrhenius plots for k_2 and k_1
Activation energy; E_{k_1} = 8.3 Kcal mol^{-1}
E_{k_2} = 10.9 Kcal mol^{-1}
E_{k_3} = 16.9 Kcal mol^{-1}

* 谷口，関根，電気化学，43，715 (1975)

最後に本研究を進めるに当たり，ご懇切なるご討論を頂きました同志社大学工学部清水澄教授ならびに電極を提供して頂きましたTDK(株)の大江一英氏に心より感謝いたします。

A.Tasaka, T.Tojo, A.Tanaka, T.Ito, M.Yamashita

E 301

有機酸アルカリ塩のイオン交換膜電解

(株)武蔵野化学研究所

岸田孝之助，　広川　勝，　田辺隆利

1. 目的　有機酸アルカリ塩より遊離の酸を得るために、従来行なわれているイオン交換樹脂法および中和脱塩法に代えて、イオン交換膜を隔膜とする電解法を用いて、アルカリを回収すると共に、クローズドシステム化による公害防止をはかるべく検討した。

2. 方法　陽極：ＤＳＥ、陰極：鉄、イオン交換膜：二室法－ナフィオン３１５、三室法－６１ＡＺＬ（陽極側，Ionics 社製），ナフィオン（陰極側）、有効面積：１dm^2（１０×１０cm）、陽極液：二室法－有機酸アルカリ塩水溶液、三室法－１Ｎ硫酸、陰極液：２Ｎ－NaOH 水溶液、中間室液（三室法）：有機酸アルカリ塩水溶液、運転方法：二室法－定電圧バッチ循環、三室法－定電流 once through 。上の条件で各種有機酸および比較のため硫酸、リン酸のナトリウム塩水溶液について実験を行なった。

3. 結果　電解実験の結果をまとめて下の表に示す。

アルカリ塩の種類	塩濃度 g/dl	電圧 V	電流密度 A/dm^2	電解液 pH(RT)	Na^+ 回収率%	酸回収率 %	Na^+ベース電流効率 %	消費電力 Wh/molNa^+
（二室法）								
乳酸ソーダ	18.9	8.0	20.5	2.48	95.5	96.7	87.7	244
酢酸ソーダ	20.5	7.0	21.9	3.00	95.9	94.7	82.0	228
α-アラニンソーダ	18.7	7.0	14.5	8.45	94.1	82.1	78.8	238
メチオニンソーダ	5.7	5.0	（分解による着色・異臭がはなはだしいため中断）					
（三室法）								
硫酸ソーダ	7.3	6.15	15.0	0.50	53.3	100	42.2	390
リン酸三ナトリウム	10.0	7.35	17.6	2.51	74.2	100	87.0	226
〃	10.0	7.60	17.6	1.39	92.9	100	69.9	291
〃	10.0	7.40	17.6	1.11	99.4	100	33.8	587
乳酸ソーダ	18.8	7.30	15.0	3.14	72.1	100	55.2	354
〃	18.8	10.40	20.0	2.43	93.0	100	35.4	788
イミノ-ジ-プロピオン	6.4	7.15	15.0	9.01	46.2	100	77.1	249
酸二ナトリウム	2.5	11.10	15.0	2.35	97.2	100	44.6	667
酢酸ソーダ	20.5	6.00	15.0	3.08	96.6	100	72.3	223
α-アラニンソーダ	18.7	8.65	15.0	8.22	98.1	100	71.9	322
メチオニンソーダ	3.4	8.10	4.0	7.77	97.0	100	73.7	294

乳酸ソーダおよび酢酸ソーダは二室法で高い電流効率を示しているが、わずかに分解損失がみられる、三室法ではpH の低い電解液の電流効率の低下が顕著である、これは once through 運転であるため流速が小さく、液の分極が起るためであろう。アラニン、メチオニンは陽極反応による分解損失が多く、二室法の適用は無理であろう。

K. Kishida, M. Hirokawa, T. Tanabe

E 302

アミノ酸アルカリ塩の三室法イオン交換膜電解

(株) 武蔵野化学研究所

岸田孝之助，広川 勝，田辺 隆利

1. 目的　中性アミノ酸のアルカリ塩より、三室法イオン交換膜電解法によって、遊離のアミノ酸およびアルカリを得る方法を、α－アラニンのナトリウム塩について検討した。特に、大型の実用セルの運転性能を、小型のセルを用いた実験によって推定することを、種々試みた。

2. 方法　陽極：DSE、陰極：鉄、イオン交換膜：61AZL（陽極側）、ナフィオン315（陰極側）、有効面積1 dm^2（10 x 10 cm）のセルを用い、陽極室に1N硫酸、陰極室に1～3N－NaOH、中間室にα－アラニンソーダ水溶液（約20g/dl）を流通させ、取出し液のpHが約6となるよう、60℃で電解した。運転方法は、1.）定電圧バッチ循環、2.）部分循環、3.）once throughの三種を検討した。

3. 結果　1.）定電圧バッチ循環法において中間室液の流量を、23，69，250 ml/min と変えて、電圧－平均電流密度の関係を求めた結果を図1に示す。すなわち、同じ組成の中間室液では、循環流量を増すことによって、同一電圧における処理能力が大きくなる。このことより、once through 運転の場合にも 大型セルを用いて線速度を大きくすることによって、単位面積当りの処理能力が大きくなるものと推定される。また流路を細長くしたセル構造も望ましい。

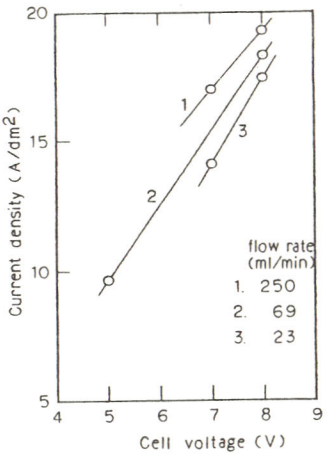


Fig. 1 Flow rate dependence of the cell voltage – current density relation

2.）部分循環運転において、

$$\text{循環比（CR）} = \frac{\text{供給液流量＋循環液流量}}{\text{供給液流量}}$$

とすると、中間室液の流量はCRに比例する。一方その Na^+ 濃度はCRが大きくなると低くなり、したがって電導度も小さくなる。流速、電導度いずれの効果が大きいかを見るためCRが1，5，10に相当する組成の液を用いて、CRに比例した流量 25.7CRml/min，7Vおよび9Vの定電圧でバッチ循環運転を行なった結果は次の表の通りである。明らか

CR	循環流量(ml/min)	平均電流密度 (A/dm^2)	
1	25.7	12.4	21.2
5	128.5	10.6 (7V)	17.4 (8V)
10	257	8.5	12.5

に、電導度の影響が大きくCR＝1　すなわち once through 運転が最適である。

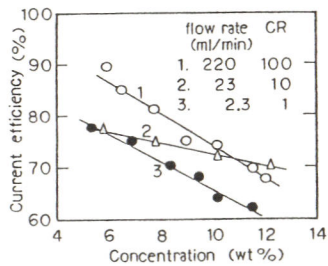


Fig. 2 Current efficiency vs. NaOH concentration in catholyte

3.）陰極液中のNaOH濃度および中間室液の流量が電流効率に与える影響は、図2に示すとおり、かなり大きい。

K. Kishida, M. Hirokawa, T. Tanabe

E303

イオン交換膜電気透析法による殺菌効果
― 陽および陰イオンの種類による影響について ―

（昭和薬科大学）佐藤利夫　田中龍夫
（山梨大学工学部）鈴木喬

最近、飲料水の塩素殺菌によりＴＨＭ（トリハロメタン）など発癌性物質が生成されることが明らかとなり問題視されているが、演者らはこれに代わる方法としてイオン交換膜電気透析法を殺菌に応用し、基礎的研究を進めてきた。この殺菌法は塩素殺菌など薬剤を用いる方法と異なり、イオン交換膜の物理化学的特性によるものであることから、人体に対する安全性の面からも応用範囲は広いと考えるが　この方法においてイオン交換膜の組材および試料に含まれる電解質の種類による殺菌効果の違いなどは検討されていない。今回演者らは、上水に含まれると考えられる陽イオン４種（Na^+ K^+ Mg^{2+} Ca^{2+}）および陰イオン４種（Cl^- NO_3^- SO_4^{2-} HPO_4^{2-}）を対象とし、これが殺菌効果に与える影響を検討した。

〔実験方法〕　５室のポリ塩化ビニル製の電解槽を用い、各室の隔膜として陽イオン交換膜（旭ガラス製ＣＭＶ）および陰イオン交換膜（同、ＡＭＶ）を交互にセットした。有効膜面積は18.4 cm^2、膜間距離は１cm、電極は炭素電極を使用した。この電解槽において極室となるⅠ、Ⅴ室には、0.1N-NaCl溶液を25 ml/minの流速で下方から上方へ流し、濃縮室となるⅡ、Ⅲ室には、0.01N-NaCl溶液を満たし固定した。また脱塩室となる中央のⅢ室には、対象としたイオンをもつ塩溶液にて調整した試料菌浮遊液を下方から上方へ３ml/minの流速で連続的に通過させ、これを透析処理とした。　使用した菌株はE.coli K-12 W3110でペプトン水にて37°、18 hrs、培養後遠心集菌し、滅菌生理食塩水にて２回洗浄後さらに滅菌精製水にて２回洗浄した菌体を陽イオンの場合は0.1M－NaCl，KCl，$CaCl_2$，$MgCl_2$　また陰イオンの場合は0.1M－NaCl，$NaNO_3$，Na_2SO_4，Na_2HPO_4　の各々異符号のイオンを統一した塩溶液に約10^8 cells/mlとなるよう均一に浮遊させ試料とした。殺菌効果の判定は、透析処理液を経時的に採取するのと同時に試料菌浮遊液からも一部分取し、各々の生菌数を測定し試料菌浮遊液の生菌数に対する処理液の生菌数の％をもって生存率とし測定した。

〔結　果〕　上記の各塩菌浮遊液を試料とし、電流密度1.63 A/m^2の条件で透析を行ない、60分後の処理液の生存率を比較した結果　陽イオンが異なる塩の場合では　$CaCl_2$=11.4％　$MgCl_2$=14.9％で著明な殺菌効果は認められなかったが、NaClおよびKClを用いた場合では生存率は０で無菌状態となっており　著しい殺菌効果を認めた。　また陰イオンが異なる塩においては、$NaNO_3$を用いた場合に著明な殺菌効果が認められ、透析開始後20分で生存率は０となり無菌状態になっていることが確認された。Na_2SO_4では23.4％である程度殺菌効果が認められたが、Na_2HPO_4では90.5％の生存率でほとんど試料の菌数と差がなくほとんど殺菌効果はなかった。また本実験に使用した陽イオンおよび陰イオンのＣＭＶ（陽イオン交換膜）、ＡＭＶ（陰イオン交換膜）に対する透過性を検すると、陽イオンではNa^+=1とした場合、K^+=1.05　Ca^{2+}=0.9　Mg^{2+}=0.95、　陰イオンではCl^-=1とした場合NO_3^-=1　SO_4^{2-}=0.8　HPO_4^{2-}=0.3あり、殺菌効果は透過性の良いイオンほど大きいことが明らかとなった。

T. Sato　T. Tanaka　T. Suzuki

E 304

イオン交換樹脂の表面特性を利用した大腸菌の殺菌(II)

山梨大学工学部応用化学科　○鈴木　喬，岩田洋子，後藤昭二
昭和薬科大学　佐藤利夫，田中龍夫

1．我々はH^+形およびOH^-形イオン交換樹脂表層中に約6Mという濃厚な状態で存在していると考えられている酸であるH^+イオン，塩基であるOH^-イオンの活用による水中の細菌の殺菌の可能性を検討している。前回，IRA-938なる超MR型OH^-形イオン交換樹脂に大腸菌の殺菌能力のある事を指摘した。今報告では前回の結果をふまえて，通常の脱イオン水製造によく使用されているH^+～OH^-形樹脂混床系における大腸菌の殺菌の可能性を種々検討した結果を報告する。

2．各種イオン交換樹脂（試作品を含む）を定法によりコンディショニングし，H^+,OH^-形あるいは比較のためにNa^+，Cl^-形に変換した。供試菌はE.coli K12W3110であり，これをnutrient brothで37°C，18時間培養し，集菌後無菌水で10^8～10^4 cells/cm³の濃度の菌懸濁液とした。これら懸濁液をイオン交換樹脂（0.5g or 1.0g）を充てんしたカラムに通し，流出液中の生菌数をnutrient agarを用いる平板培養法により37°C，24時間培養後のコロニー数より求め種々殺菌効果を検討した。

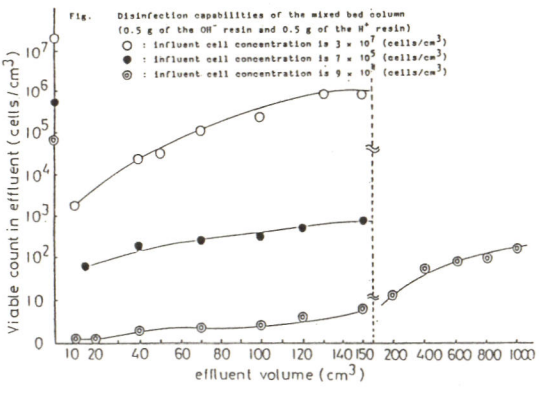
3．表にポーラス型陽イオン交換樹脂（TAS 3-3）のH^+形，IRA-938のOH^-形および両者の混床系の殺菌能力を示した。表より明らかな如く100 cm³の流出液中の生菌率は混床系において著しく低い事（0.9%）が判明した。この現象はTAS 3-3のH^+形それ自体では90%とほとんど殺菌効果のない事，またIRA-938のOH^-形単独系の10%よりも1けた生菌率が下がっている事から判断して両イオン交換樹脂の塩基であるOH^-イオンと酸であるH^+イオンが相乗的に作用したためと考えられる。次にこの混床系の殺菌能力を種々の濃度の大腸菌について検討した結果を図に示した。図より流入菌濃度が約10^5 cells/cm³の場合，1000 cm³処理後でも流出液中の菌濃度は10^2 cells/cm³程度であり，わが国の排水基準値（10^3 cells/cm³）を大きく下回っており，この混床系は単に脱イオン水の製造のみならず同時に水処理用殺菌剤としても使用し得る可能性があると考えられる。

Table　Mixed effect of OH^- form anion-exchange resin (IRA-938) and H^+ form cation-exchange resin (TAS 3-3)

viable ratio : $\frac{\text{viable count in effluent (cells/cm}^3)}{\text{viable count in influent (cells/cm}^3)} \times 100$

Ion-exchange capacities of the OH^- resin and the H^+ resin are 3.1 and 3.0 mg eq/g, respectively.

ion form (amount) / measured value	IRA-938 OH^- (1g)	TAS 3-3 H^+ (1g)	IRA-938 OH^-(0.5g) + TAS 3-3 H^+(0.5g)
influent cell concentration (cells/cm³)	4×10^7	5×10^7	4×10^7
effluent volume (cm³)	100	100	100
viable ratio (%)	10	90	0.9



T. Suzuki, Y. Iwata, S. Goto, T. Sato, T. Tanaka

E 305

イオン交換法による化学ニッケルめっき排水中のリン除去に関する研究（I）

山梨県機械金属工業指導所　○鶴沢信哉
山梨大学工学部応用化学科　鈴木　喬

1、目的．湖沼等の富栄養化原因物質の1つであるリンは昭和57年12月に環境基準が告示され、この環境基準を保つための排水基準が現在通産省を中心にして検討されている。このような状況下にあってめっき業界は種々のめっき加工工程でリン化合物を多く使用するため排水処理対策に苦慮している。そこで我々は今回、比較的リン濃度の高い化学ニッケルめっき系の排水に対し、リンの除去、および老化しためっき液の回収再利用を計るためにイオン交換法を導入して基礎的な検討をする事を目的とした。

2、方法．次亜リン酸、亜リン酸，およびニッケルとして500ppm含有する溶液をOH形、Cl形、H形樹脂を充填したカラムに0.8ml/minの速度で流入し、流出液を細管式等速電気泳動分析装置，原子吸光分析装置を用い、それぞれ分析して各々の吸着性を調べた。

3、結果．Fig 1に次亜リン酸500ppm含む溶液のOH，Cl形強塩基性イオン交換樹脂1gによる吸着性を示した。図から明らかなように両樹脂による次亜リン酸の吸着性にはかなり差があり、この傾向は亜リン酸の場合も同様であった。すなわち次亜リン酸、亜リン酸の吸着除去にはOH形樹脂が適当である。Fig 2は亜リン酸二ナトリウムと次亜リン酸ニッケルの混合溶液(亜リン酸：次亜リン酸はモル)の0.5g OH形強塩基性樹脂による吸着性で、次亜リン酸は20ml(次亜リン酸ニッケル溶液単独の場合も同様)から、亜リン酸は100mlから流出している事が解る。すなわち両者のOH形樹脂に対する選択性に明らかに差が在り、両者の分離が可能である事を示唆している。

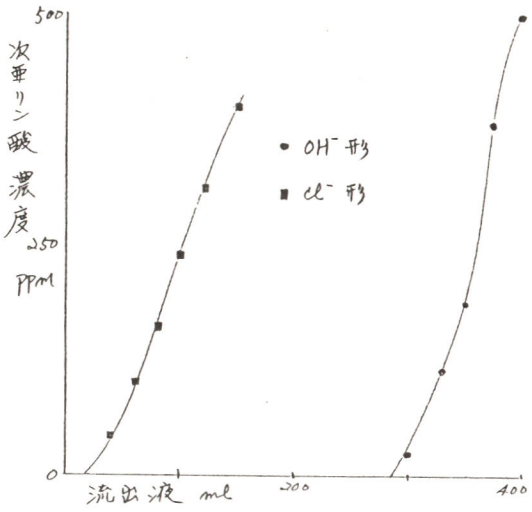


Fig 1、H_3PO_2溶液のOH⁻形，Cl⁻形樹脂による吸着曲線　（樹脂量 1g）

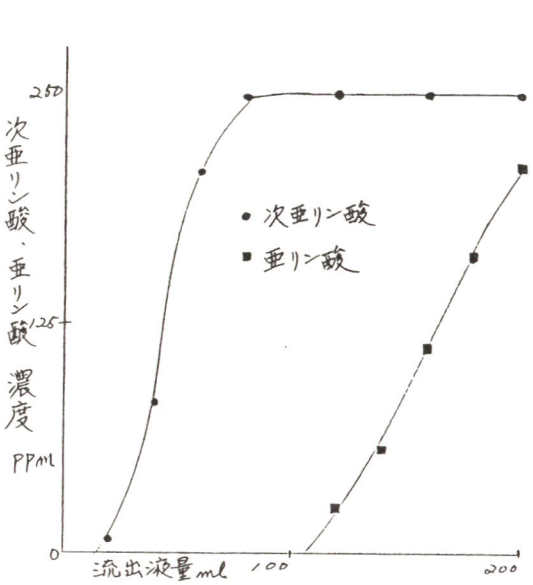


Fig 2、$Na_2HPO_3 + Ni(H_2PO_2)_2$溶液のOH⁻形樹脂による吸着曲線　（樹脂量 0.5g）

E306

合成水酸アパタイトによる有害イオンの除去（IX）

山梨大学工学部応用化学科
○鈴木　喬，石垣恭市，小林智雄，三宅通博

1．我々は以前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，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}等の2価の有害イオンがアパタイト中のCa^{2+}と常温で陽イオン交換反応する事，またその交換反応にはイオンの種類による選択性があり，特にPb^{2+}は良く選択的にアパタイト中に除去される事などの重要な知見を得ている。今回はPb^{2+}を含む実排水は一般にpHが低い事を考慮して，pH，すなわちH^+イオンのアパタイトによるPb^{2+}の除去挙動に対する影響を系に共存する陰イオンの効果も加味して検討する事を目的とした。

2．HNO_3，HCl，HFによってpHを3.0，4.0，5.0に調製した各種Pb^{2+}水溶液と試料水酸アパタイト（Ca/Pモル比：1.66，表面積 36.0 m^2/g）との反応特性をバッヂ法ならびにカラム法で検討した。各イオンの定量分析はキレート滴定法，イオン電極法により行った。

またPb^{2+}の取り込み前後のアパタイトの構造変化は粉末X線法により検討した。

3．表1にHNO_3とHClでpHを3.0，4.0に調製したPb^{2+}水溶液（5.0×10^{-3} mol/100 cm^3）から0.5 gのアパタイト（5.0×10^{-3} molのCa^{2+}を含む）に20°C，2時間で除去されるPb^{2+}の挙動を示した。表よりpHが3.0になるとPb^{2+}の除去率が酸の種類によらず良くなる事，また液中より除去されたPb^{2+}と液中に出てきたCa^{2+}のモル比がいずれの系でも1に近い事から酸性雰囲気でもアパタイト中のCa^{2+}と液中のPb^{2+}は陽イオン交換反応をしているらしい事が判明した。しかしながら図1に示す如く，pHが3.0の場合反応後の生成物はHNO_3とHCl系ではまったく異なりHCl系ではきれいなアパタイト構造がみられるのに反し，HNO_3では簡単に同定できない複雑な生成物となっている事が判明した。すなわち，HCl系のような場合には液中のPb^{2+}とCl^-がアパタイト中のCa^{2+}，OH^-とH^+の手助けにより容易にイオン交換し安定化すると言う事が判明したわけであるが，この事実は酸性雰囲気でも系によっては有害陽，陰両イオンの同時除去の可能性を示しており興味深い。

Table 1　Removal behavior of Pb^{2+} ions from 100 cm^3 of acidic aqueous solutions, with pH values of 3.0 and 4.0 controlled by HNO_3 or HCl, to 0.5 g of the sample apatites at 20°C for 2 h by using the batch method.

pH value controlled by HNO_3 or HCl solution	4.0 (HNO_3)	3.0 (HNO_3)	3.0 (HCl)
original concentration of Pb^{2+} ion	1036 mg/100 cm^3 (5.0×10^{-3} mol/100 cm^3)	1036 mg/100 cm^3 (5.0×10^{-3} mol/100 cm^3)	1036 mg/100 cm^3 (5.0×10^{-3} mol/100 cm^3)
removal amount of Pb^{2+} ion	105.7 mg (0.51×10^{-3} mol)	983.2 mg (4.75×10^{-3} mol)	916.9 mg (4.43×10^{-3} mol)
removal ratio of Pb^{2+} ion (%)	10	95	89
released amount of Ca^{2+} ion	20.0 mg (0.50×10^{-3} mol)	160.1 mg (4.00×10^{-3} mol)	169.7 mg (4.24×10^{-3} mol)
molar ratio of Pb^{2+} : Ca^{2+}	1.02 : 1	1.19 : 1	1.08 : 1

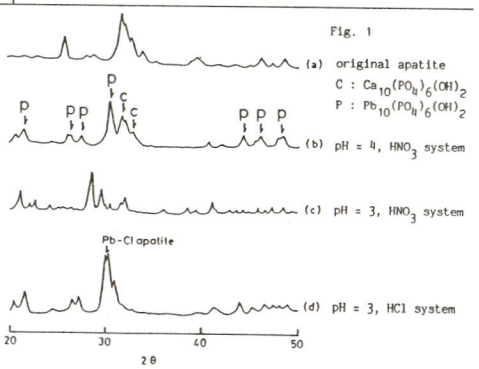


Fig. 1

T. Suzuki, K. Ishigaki, T. Kobayashi, M. Miyake

E 307

無流動性硫酸中における鉛の電気化学的挙動 (2)

日本電信電話公社 武蔵野電気通信研究所
阿久戸 敬治

1. 序 近年、鉛蓄電池においては、硫酸電解質を無流動化する試みがなされているが、無流動性硫酸中における鉛の電気化学的挙動については不明な点が多いのが現状である。本研究では、この様な観点から H_2SO_4/SiO_2 ゲル状電解質中における鉛の電極挙動に着目し、流動性硫酸中における挙動との相違について検討した。

2. 方法 試料電極には 99.99 % 純鉛を使用した。また、無流動性電解質 H_2SO_4/SiO_2 は無水珪酸の超微粒子よりなるコロイド溶液と硫酸とを混合して調製し、充分ゲル化した後、測定に供した。

3. 結果 35 % H_2SO_4/SiO_2 ゲル状電解質中における鉛の分極特性を測定し、図1、Aに示すI－E曲線を得た。Bは同一条件下で測定した 35% H_2SO_4 流動性電解質中における結果である。ここでは 5×10^{-5} V/sec の低速走査時の測定例を示した。その結果、ゲル状電解質中では、α-PbO_2 の生成を示す大きな酸化ピーク (b) が観測された。このほか定電位分極測定においても α-PbO_2 の生成比率の増大が認められた。これらのことから、本電解質中では、流動性電解質中に比べ、α-PbO_2 生成反応が容易に進行することが判明した。

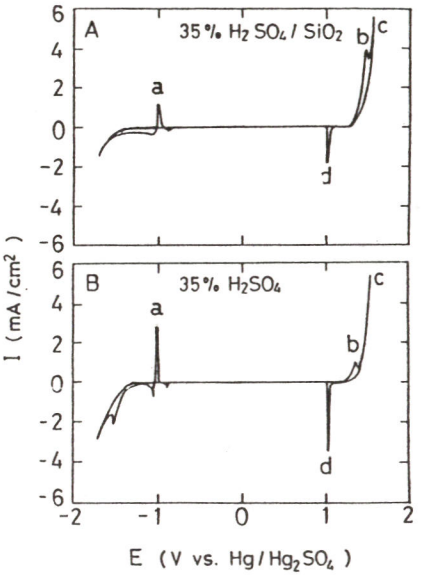


図1. ゲル状電解質と流動性電解質中における鉛の分極曲線

一方、$PbSO_4$ の酸化生成電流 (ピークa) と還元生成電流 (ピークd) との間には両電解質に良い相関が見られたが、ピークbとの相関性は認められなかった。この点について、サイクリックボルタンメトリーにより α-PbO_2 の生成過程を追跡した。図2に走査回数と α-PbO_2 生成 (ピーク) 電位 E_P との関係を示した。ゲル状電解質中では E_P の値はほとんど変化しないのに対し、流動性電解質中ではサイクル増大に伴い、卑電位へのシフトが認められた。この結果は、両電解質中における α-PbO_2 生成過程の相違を示すものであり、α-PbO_2 生成の反応サイトが、前者では電極表面に存在するのに対し、後者では $PbSO_4$ 皮膜下等の反応イオン種の移動が極端に制限された部分に存在すると考えられる。

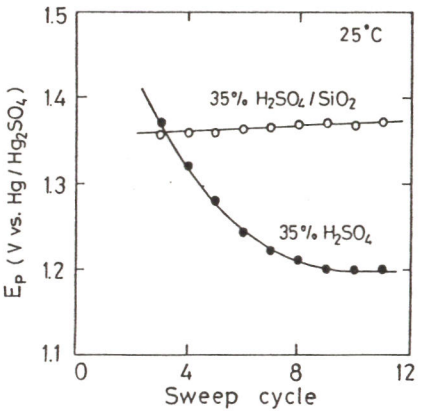


図2. α-PbO_2 生成電位の走査回数依存性 (走査速度：50 mV/sec)

K. Akuto

E308

不均一系光触媒による有機化合物の酸化分解

(奈良工業高等専門学校) ○泉 生一郎, 大西 康幸

1. 太陽エネルギーの化学的変換利用に関する研究は、今日もっとも重要な課題の一つとなっている。太陽エネルギーはその光強度において基本的な弱点を有しているが、不均一系光触媒を用いることによって、反応が遅くとも確実に有害物質が処理できるなら廃水処理の分野に応用される可能性は大きいものと考えられる。このような観点から、すでにn型半導体粉末触媒を用いて $Cr_2O_7^{2-}$、CN^-、SO_3^{2-} などの無害化処理の研究が報告されている。本研究では有機化合物の光分解処理に関する基礎研究を行ったので、得られた結果を報告する。

2. 有機化合物として酢酸、エタノール、フェノールを扱い、これらの2成分あるいは3成分混合系の水溶液 0.02 dm^3 に粉末触媒(酸化チタン、白金担持酸化チタン) 0.1 g を懸濁させ、酸素雰囲気下で 1kW Xe 光を照射することによって酸化分解を行わせた。また空気雰囲気下での太陽光照射による実験も同様に行った。

3. 酢酸-エタノールの2成分混合系の水溶液に酸化チタン粉末(アナターゼ)を懸濁させ、酸素雰囲気下で光照射を行った結果、6時間でほぼ100%の分解効率を与え、白金担持粉末では2時間で100%に至った。(Fig.1) ここで残存TOC量と発生 CO_2 量の和が原液のTOC量より減少しているが、これは酢酸の光コルベ反応による炭化水素の生成のためである。さらにフェノールを加えた3成分混合系では、光照射により次第に黄色不透明な溶液となるが、光照射を続けることにより無色透明な液となり約3時間で分解が完了した。Fig.2およびTable 1で明らかなように、酸素雰囲気下で、白金担持粉末を光触媒に用いるのが分解を効率良く進める条件であった。以上の結果と太陽光実験、TiO_2 薄膜電極による光電気化学特性の検討から、溶液内の有機化合物は光触媒上で生じた活性中間体($HO\cdot$, $HO_2\cdot$)によって攻撃を受け、分解されるものと推定された。

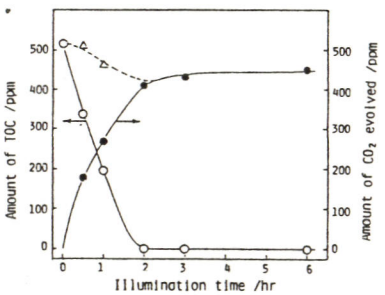


Fig.1 Dependece of TOC in the solution containing acetic acid and ethanol on time illuminated on platinized TiO_2 powders with Xe light
△: concentration of total carbon calculated from the summation of TOC and amount of CO_2 evolved

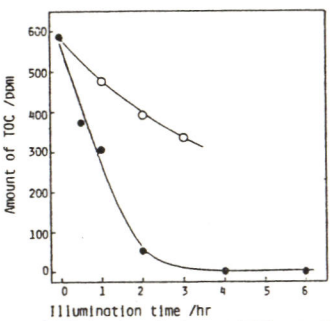


Fig.2 Dependence of TOC in the solution containing acetic acid, ethanol and phenol on time illuminated on TiO_2 and platinized TiO_2 powders with Xe light
○: TiO_2
●: platinized TiO_2

Table 1 Photocatalytic decomposition under various conditions (initial concentration: 514ppm)

catalyst (platinized TiO_2)	atmosphere	illuminated	time (hr)	decrease of TOC (ppm)	amount of CO_2 evolved (ppm)
no	O_2	yes	20	197	11.2
yes	O_2	no	20	57	13.4
yes	N_2	yes	6	311	45.6
yes	Air	yes	6	514	—

○ I. Izumi, Y. Ohnishi

E 309

呼吸速度を用いた溶解性有機物質濃度のプロセス計測

横浜国立大学　工学部
朝倉祝治　○木村誠宏

1.緒言　活性汚泥排水処理システムを稼動させるためには、系に流入する基質負荷量を連続的に計測することが望ましい。演者らは、基質が活性汚泥によって生分解を受けることを利用して基質投与後の呼吸速度の変化から基質の溶解性有機物質濃度を迅速かつ連続的に測定する手法を考案した。

2.理論　定常状態にある単一微生物系の基質濃度と増殖速度の関係は、Monod[1]により導かれた。一方、Chase[2]は複合微生物系である活性汚泥について基質濃度と増殖速度の関係を調べたところ、前者の変化と後者の変化の間には増殖速度ヒステリシス[3]と呼ばれるある遅れが生ずることを見い出した。しかし彼は同時に遅れ時間後に現われる定常状態の関係は、単一微生物系に対するMonodの関係と一致することも報告している。演者らは増殖速度が呼吸速度に比例するという仮定に立って、Chaseの定常状態の関係を確認した。すなわち系に少量の基質を投与した時、次式が成立することを示した。

$$(r_{sub.})_p = K \cdot S_0 \qquad (1)$$

ここで$(r_{sub.})_p$は遅れ時間後の基質分解に伴う呼吸速度、Kは比例定数、S_0は溶解性有機物質濃度である。従って、(1)式を用いると呼吸速度を測定すれば、溶解性有機物質濃度を求めることができる。

3.実験方法　演者らは、呼吸速度を連続的に測定するために図1に示す連続計測装置を考案した。呼吸速度は(2)式に示すように、2本の溶存酸素計の濃度差$[DO]_1-[DO]_2$をカラム内を通過するのに要する時間Δtと微生物濃度X_0で除して求めた。

$$r = ([DO]_1-[DO]_2)/\Delta t \cdot X_0 \qquad (2)$$

また実験には実際に稼動している処理場の汚泥、基質としては汚泥槽に流入する生活排水を使用した。

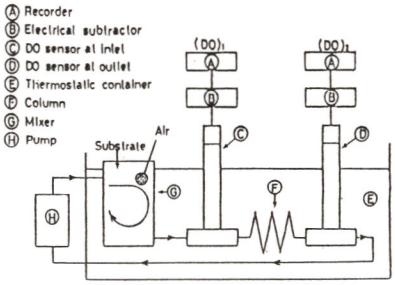


図1. 呼吸速度連続計測システムの装置図

	S_0(mgCOD·l⁻¹)	S_0(mgBOD·l⁻¹)
○	4.00	16.83
●	16.09	55.52
△	23.00	73.38

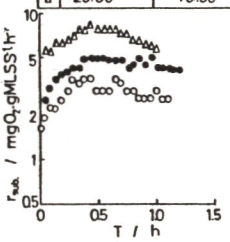


図2. $r_{sub.}$の経時変化

図3. $(r_{sub.})_p$と$S_0(^{COD}_{BOD})$の関係

4.結果・考察　図2に基質投与後の経時変化を示す。遅れ時間を経た後に$r_{sub.}$は、過渡応答していることがわかる。遅れ時間後の基質分解に伴う呼吸速度を$(r_{sub.})_p$とすれば、溶解性有機物質濃度S_0が増加するにつれて$(r_{sub.})_p$が大きくなる傾向がある。そこで$(r_{sub.})_p$とS_0の関係を図3に示す。図3より$(r_{sub.})_p$とS_0(COD,BOD)との間に比例関係が認められ、(1)式が成立することが明らかである。従って、遅れ時間後の呼吸速度を測定すれば、溶解性有機物質濃度(COD,BOD)を迅速かつ連続的に測定できる。

1) J.Monod, Ann.Rev.Microbial,3,371(1949).
2) L.M.Chase, Biotech. & Bioeng.,14,10(1977)
3) C.J.Perret,J.gen.Microbial,22,2(1960).

S.ASAKURA　M.KIMURA

E310

積層型回転二重電極電解槽による硫酸銅溶液の電解処理
第5報　粉体状析出銅の電極面への蓄積効果

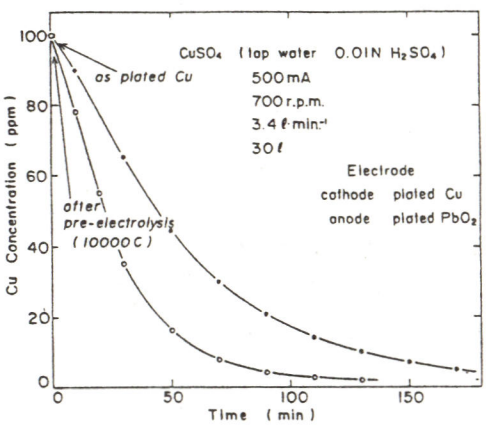
北海道大学工学部　○新野祐二、佐々木　健、石川達雄

（目　的）　著者等は、考案したいわゆる積層型回転二重電極電解槽を用いて、希薄溶液から重金属を短時間に能率よく回収できることを示してきた。この電解槽では、電極を一段おきに回転させることにより、物質移動を促進させ、高い電解処理速度を達成できる。更に、析出金属を粉体で電極面に蓄積させることにより、電解速度をより一層向上できることを既に報告した。本報告は、以前報告した分極特性の結果をもとに実験的な検討を行ない、電解処理速度に対する蓄積層の効果を定量的に明らかにしたものである。

（方　法）　電解槽は、交互に積層させた5個の回転電極（直径54 mm）、4個の静止電極および上下の端子電極（直径60 mm）からなる。電極は一段おきに回転し、二重電極機能を持つ。それぞれの電極下面にはアクリル製のフィンを4枚とりつけ、溶液の撹拌を促進している。また、このフィンは、それに接する高さまで蓄積した析出物をかき落し、短絡を防ぐ機能も持つ。二重電極はグラファイト製で、上面（カソード）に銅メッキ、下面（アノード）に二酸化鉛被覆をほどこしてある。極間は、アクリル製のスペーサにより、所定の間隔（2～5 mm）に保持した。電極回転数は、通常700 r.p.m に設定した。溶液は、ポンプによりリザーバータンクから循環させた。

拡散限界電流近傍の電流値で電析させると、析出銅は粉体状となり、大部分は電極上に蓄積する。長時間、電解を継続させることにより、蓄積層は厚くなり、フィンによって連続的にかき落されほぼ定常状態となる。この状態から希薄溶液の電解を行ない、所定濃度に達するまでの電解所要時間および電流効率を調べる。更に、極間およびフィンの高さを変えることによって蓄積層の厚さを変化させ、電解処理速度に与える影響を調べる。

（結　果）　一例として、図に100 ppm 硫酸銅溶液を500 mA で電解した場合の結果を示す。この場合、極間3 mm、フィン高さ2 mm である。蓄積層のない、銅メッキ状態からの電解に比べ、蓄積層をあらかじめ形成させた場合には、2倍程度濃度低下が速いことがわかる。これは、蓄積層の表面が拡散層厚さよりも粗くなり、見かけ上の電極面積が増すことと、フィンによる撹拌効果が増すことに起因するものと思われる。ただ、蓄積層を形成させる場合、その電解電流値が重要な問題となってくるため、現在最適形成条件を検討中である。又、蓄積層厚さを変化させた場合の影響についても合わせて報告する予定である。



Y. Shinno, T. Sasaki, T. Ishikawa

E 311

カラー写真用漂白廃液中でのFe(III)-EDTAの酸化反応

同志社大学工学部 °田坂明政、安澤 享、大岡久晃、杉本秀樹

1 目的　　カラー写真用漂白廃液はFe(II)-ＥＤＴＡを含んでおり、それを酸化しFe(III)-ＥＤＴＡにすれば、漂白漂の再利用が可能となる。ところで、この酸化反応を陽極酸化によって行うと、定着廃液の再生の際の陽極液として用いることができ、二種の写真廃液の同時再生が行える。そこで、今回、漂白廃液中に含まれているFe(II)-ＥＤＴＡの陽極酸化反応について検討し、また、この二種の写真廃液の同時再生処理も行った。

2 方法　　種々のFe(II)-ＥＤＴＡ濃度の漂白液のアノード分極特性を定電位法および回転円板電極（ＲＤＥ）法を用いて測定した。写真廃液の同時再生処理は液循環型電解槽を用いて行った。

3 結果　　得られた結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 定電位法で求めたFe(II)-ＥＤＴＡのアノード分極曲線において、0Ｖ～0.8Ｖ vs.ＮＣＥ（一規定甘汞電極）の電位領域で限界電流が認められ、また、その限界電流密度はFe(II)-ＥＤＴＡ濃度に依存した。（Fig.1参照）

(2) ＲＤＥを用いて得た回転数の½乗（m½）に対する電流密度のプロットは直線にはなるが原点を通らなかった。(Fig.2参照)

(3) Fe(II)-ＥＤＴＡの陽極酸化反応における活性化エネルギーは、白金電極よりもＤＳＡ型酸化物電極（Ti/RuO_2）の方が小さかった。（Table 1参照）

(4) 定着廃液と漂白廃液の同時再生処理の電解を行ったところ、この条件下では、電解前後における両電解液のpH変化はほとんどなく、銀の収率もほぼ100％であった。（Table 2 参照）

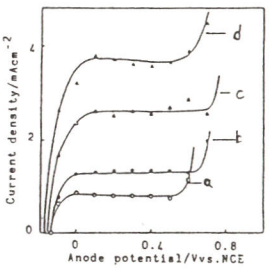


Fig.1 Anodic polarization curves obtained potentiostatically
a:0.027, b:0.039, c:0.084, d:0.120M-Fe(II)-EDTA

Table 1 Activation energy

electrode	E(kcal mol^{-1})
Pt	6.3
Ti/RuO_2	3.2

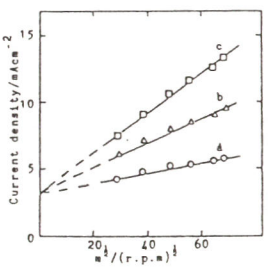


Fig.2 Plots of current density against (r.p.m)$^{\frac{1}{2}}$
a:0, b:0.1, c:0.2V

Table 2 Electrolytic results at anolyte flow rate of 2.7 dm^3 min^{-1} and catholyte flow rate of 4.4 dm^3 min^{-1}

Current (mA)	pH of catholyte before	pH of catholyte after	pH of anolyte before	pH of anolyte after	Duration (h)	Temperature (°C)	Quantity of electricity (C)	Yield of silver (%)	Ohmic drop (V)
100	4.3	4.3	6.9 6.9	6.9 7.0	3.22 6.72	27 27	1159 2419	101.3	0.52
130	4.3	4.3	7.0 7.1 7.0	7.1 7.0 7.0	2.57 4.13 0.95	28 28 27	1203 1933 443	96.6	0.68
150	4.3	4.3	6.6 6.7	6.6 6.7	3.31 3.32	26 26	1788 1791	96.0	0.78
170	4.3	4.3	6.9 7.2	6.9 7.1	0.88 4.97	25 25	541 3038	93.3	0.88

A. Tasaka, T. Yasuzawa, H. Ooka, H. Sugimoto

E 312

塩素ガス中の低級ハロゲン化炭化水素の定量

横浜国立大学 環境科学研究センター

°猪子正憲，井上一郎，松野武雄

緒言　塩素ガス中の低級ハロゲン化炭化水素（L.H.H.と以下略す）の定量法は，現在殆んど報告がない。そこで本研究は塩素ガス中のトリクロロメタン及びテトラクロロメタン等のL.H.H.濃度の定量法を新しく開発し，水道水中に含まれるトリハロメタンの生成原因について検討することを目的とした。

操作　塩素ボンベ等からガス採取管に採取した塩素ガスをFig. 1に示す装置により，高純度窒素ガスで4%亜ヒ酸ナトリウム水溶液中にパージして吸収させた。亜ひ酸ナトリウム水溶液中では，(I)式の反応が起こり，パージされた塩素によって減少する(III)価のヒ素量をヨードメトリーで求め，塩素量を算出した。

$$NaAs(III)O_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow NaAs(V)O_3 + 2HCl \quad \cdots (I)$$

また，L.H.H.濃度は以下に示す方法で求めた。即ち，4% $NaAsO_2$ 中のL.H.H.はキシレン抽出法[1]で，また，Fig. 1中の吸収液9からは，直接ECD-GCに注入することにより求めた。本分析法を隔膜法食塩電解で製造した生塩素ガス，水洗・冷却・乾燥の諸工程を経てきたデミスター出口の塩素ガス及びボンベ塩素ガスに適用した。

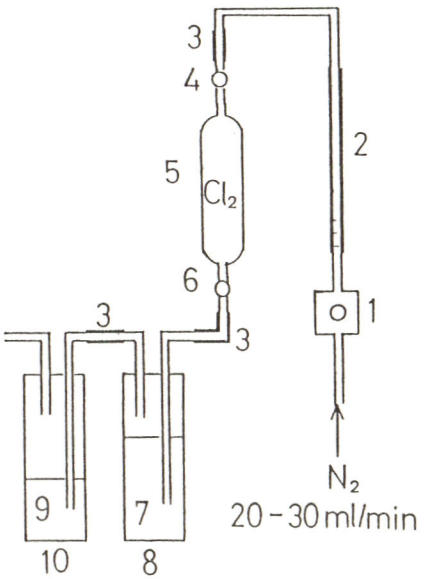


Fig. 1 Trapping system for chlorine gas and low halogenated hydrocarbon from gas sampling tube.
1:micro valve, 2:flow meter, 3:chlorine-resisting tube, 4:cock(A), 5:gas sampling tube, 6:cock(B), 7:trapping solution(I), 4% $NaAsO_2$ aqueous solution, 100 ml, 8:gas washing bottle(I), 9:trapping solution(II), purified xylene, 50 ml, 10:gas washing bottle(II).

結果及び考察　本分析法の操作条件を種々検討した結果，窒素の流速は20～30 ml/min，20分程度行なえば，パージされた塩素はすべて亜ヒ酸ナトリウムと反応し，亜ヒ酸ナトリウム溶液から抽散するL.H.H.は50 mlのキシレン吸収瓶1本で十分捕集されることが判った。また塩素量が300 mlの場合$CHCl_3$の定量下限界は0.4 mg/m³，CCl_4は0.04 mg/m³であった。生塩素ガス中には$CHCl_3$が7.5 mg/m³，CCl_4が7 mg/m³前後，デミスター出口の塩素ガスには$CHCl_3$は不検出，CCl_4は4 mg/m³，ボンベ塩素ガスでは$CHCl_3$は不検出，CCl_4は2～3 mg/m³含まれていた。いま塩素ガス中に含まれている2～3 mg/m³のCCl_4が浄水場の塩素滅菌の際，そのまま処理水中に移行しても，その濃度は0.01 μg/lである。したがって，上水中のL.H.H.の存在原因は，塩素中の不純物に基くものとは考えられない。

1) M. Inoko, M. Tsuchiya & T. Matsuno, Environmental Pollution, 7, 129 (1984)

E 313

フライアッシュの物理化学的性質の測定

横浜国立大学 環境科学研究センター

小方通照、峰岸慎治、°村林真行、松野武雄

1. 目的 石炭火力発電所において発生するフライアッシュは、その利用、処分方法、また、極く一部ではあるが、大気中に排出される分も含めて、環境に対する影響が問題視されつつある。これらの点は、将来石炭利用が増大した場合、重要度が増すものと考えられる。利用面では、火力発電所におけるNOx対策の一つとして、燃焼条件を変えたことから、外観が黒く、コンクリート混和材として適さないフライアッシュがしばしば生成するようになった。前報では、このような問題点解決の基礎実験として、2種類のフライアッシュに対し、粒度分布、強熱減量の分布等の測定を行ない、また顕微鏡観察、走査電顕観察による粒子の特徴等について報告した。本報では、試料を5種類に増やし、さらに比表面積、遊離炭素含有率等の測定を行ない、粒度分布、強熱減量分布、色合い等との関係について検討した。

2. 方法 試料としては、国内の石炭火力発電所2箇所からのフライアッシュ各々2種類ずつと、米国NBSの標準試料とを用いた。試料A～Eの外観の違いをTable 1の右の欄に示す。試料AとB、CとDが各々同一発電所で生成したもので、試料AとCがコンクリート混和材として適さない、黒色を帯びたフライアッシュである。遊離炭素含有率は試料を酸処理後、沪過してその残渣中の炭素分を測定した。比表面積は、Fig.1に示す装置を用いて、窒素吸着量からBET重量法によって求めた。また各試料について、粒度分布と各粒径別の強熱減量を求めた。強熱減量は空気中800°Cで3時間加熱により求めた。

3. 結果 各試料A～Eについての強熱減量、遊離炭素含有率および比表面積の測定結果をTable 1に示す。フライアッシュについては、従来黒色のものは未燃炭素分が多く、強熱減量がその1つの目やすと考えられてきたが、Table 1の結果は、それ程単純でないことを示している。すなわち試料Dでは、強熱減量が最大であるにもかかわらず、比表面積が最小で、色合いも最も白かった。このような点は粒度分布、および遊離炭素の分布と関連があると考えられたので、これらの測定結果をもとに検討を行なった。

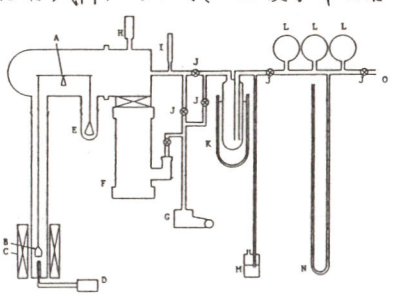


Fig.1 Vacuum microbalance system for the measurement of BET surface areas

A : electric microbalance
B : sample (in Pt bucket)
C : furnace and Dewar vessel
D : thermocouple and meter
E : counter balance
F : diffusion pump
G : rotary pump
H : ionization gauge
I : Pirani gauge
J : valve
K : Dewar vessel
L : gas reservoir
M : Hg manometer
N : Hg manometer
O : N_2 and He gas

Table. 1

Sample	Ignition loss (wt%)	Free carbon content (wt%)	Specific surface area (m^2g^{-1})	色合 黒さの順
A	3.28	3.2	8.1	黒色 (1)
B	1.84	1.6	4.0	灰色 (4)
C	4.64	4.2	2.9	灰黒色 (2)
D	4.69	4.4	2.0	灰白色 (5)
E*	3.10	—	4.4	灰色 (3)

* NBS-1633a

E 314

マイクロ波放電プラズマによるチタンの窒化
Ⅳ　温度の効果

青山学院大学理工学部　　渋田見 哲夫，神崎 愷
松本 修

1．目的　我々はこれまでにマイクロ波放電プラズマを用いてチタンの窒化を行なって来た。その結果，放電により励起種が生成され同時にチタンの窒化は促進された。しかしこれら窒化状態は試料の加熱温度によりかなり異なっていた。本研究においては，誘導加熱を受ける導波管内の放電部分，受けにくい導波管外の放電部分およびアフターグロー部分において所定温度でチタンの窒化を行ない，窒化に及ぼす温度の効果を検討した。

2．方法　導波管内の放電部分およびアフターグロー部分における窒化に用いた装置および試料は前回報告のものと同様である[1]。導波管外の放電は石英管に挿入した鉄線をアンテナとして用い放電管に挿入し，導波管より下流12cmの位置に発生させた。窒素プラズマを発生させ導波管内，導波管外の放電部分およびアフターグロー部分において所定温度においてチタンの窒化を行なった。生成物をX線回折により同定した。プラズマ診断として発光分光分析を行なった。

3．結果　導波管内および導波管外の放電部試料の加熱温度はサーモクレヨンまたは水銀温度計を用いて測定した結果約900℃，約200℃であった。アフターグロー部試料は電気炉により加熱されその加熱温度は450, 550, 660, 770, 860℃であった。窒化時間と重量増加の関係を図1に示す。重量増加は導波管内の放電部試料において放物線則に従い，他は初期において直線則，次いで放物線則に従った。アフターグロー部試料の重量増加は同温度の熱窒化よりも数十%大であった。X線回折による結果，2時間窒化した導波管外の放電部試料および450, 550℃に加熱したアフターグロー部試料においてはα-Tiが，660, 770, 860℃の加熱においてはその他にTi_2Nが同定され，導波管内の放電部試料は窒化時間6分でその他にTiNが同定された。ESCAスペクトルの測定の結果導波管内の放電部試料および770℃に加熱したアフターグロー部試料表面上にはTi-NおよびTi-Oの結合に基づくピークが認められ，加熱しないアフターグロー部試料表面上にTi-O，エッチング後にTi-Nの結合に基づくピークが認められた。発光分光分析により導波管内および導波管外の放電部分においてN_2，N_2^+および弱いながらもNO，Siに基づくスペクトルが認められ，アフターグロー部分においてN_2，N_2^+に基づくスペクトルが認められた。そのスペクトル強度はアフターグロー，導波管外，導波管内の順に弱くおよそ1:10:20であった。スペクトル強度より算出したN_2の振動温度はそれぞれ6900～5300，6700～4200，5000～3600 Kであった。

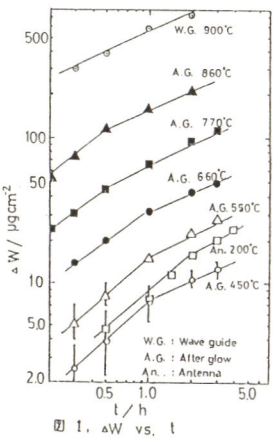


図 1．aW vs. t

文献　1）渋田見，神崎，松本，電気化学合同秋季大会講演要旨集，P67 (1983).
T. Shibutami , Y. Kanzaki , O. Matsumoto

E 315

減圧窒素プラズマジェットによるニオブおよびタンタルの窒化

青山学院大学　理工学部　古滝敏郎，神崎慎
松本修

1．目的　我々はすでに圧力約200 Torrにおいてアルゴンに窒素または窒素および水素を加えて発生したプラズマジェットにより チタン[1]およびジルコニウム[2]を窒化し、さらにニオブ[3]を窒化した。今回は、ニオブの窒化と合わせて常圧で1950°C以上で安定である立方晶δ-TaNを得ることを目的としてタンタルを窒化した結果について報告する。

2．方法　減圧下でプラズマジェットを発生することができる装置を用いて所定の条件でニオブを窒化し、窒化時間と重量増加の関係を求め、X線回折により生成物を同定し、ビッカース硬さおよび超伝導転移温度を測定した。ニオブの窒化と同様な方法によってタンタルの窒化を試み、X線回折によって生成物を同定した。

3．結果　ニオブの窒化の結果は先に報告したが、高い超伝導転移温度の得られた生成物について格子定数の精密測定を行なった結果を後述のタンタルの窒化生成物と合わせて表1に示す。文献値から生成した窒化ニオブの窒素含有率は約47.7wt%であった。超伝導転移温度の測定結果もほぼ文献値と一致した。

タンタルの窒化をニオブの窒化と同条件、Ar－N_2（3%）1.5kW～2.5kWにおいて行なったところ目的とするδ-TaNは得られず、生成物は主にTa_2Nのみが得られた。温度および窒素分圧を上げるため、圧力を約240 Torrにおいて、Ar－N_2（10%）およびAr－N_2（15%）プラズマジェットを出力3.5kW（25V 140A）～4.0kW（30V 140A）においてタンタルの窒化を行なったところ、NaCl型のδ-TaN相の生成が認められた。得られた結果をニオブの結果と合わせて表1に示す。

Ar－N_2（10%）プラズマジェットによる生成物中にはδ-TaNの存在が認められたが4.2kまで常伝導であった。Ar－N_2（15%）プラズマジェットによる生成物はより大きな格子定数を示したがまだその性質等は明らかではないが、プラズマジェットによる窒化によって高温安定相であるδ-TaNを生成することが可能となった。

表1

	条件	生成物	立方晶の格子定数/Å	文献値よりのN含有率/wt%	Tc/K
Nb	200 Torr Ar－N_2(3%) 100A	δ-NbN	4.375	47.7[4]	15.1
Ta	240 Torr Ar－N_2(10%) 140A	δ-TaN ε-TaN Ta_2N	4.372	—	4.2kまで常伝導
	240 Torr Ar－N_2(15%) 140A	δ-TaN ε-TaN Ta_2N	4.336	45.0[5]	—

文献　1) 遠木，神崎，松本，電気化学協会才48回大会講演要旨集，p 71（1981）.
2) 笠原，神崎，松本，電気化学協会才50回大会講演要旨集，p 125（1983）.
3) 古滝，神崎，松本，電気化学会同秋季大会，p 68（1983）.
4) H. Rögener, Erlangen, Z. Phys., 132, 446（1952）.
5) J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer and R. Kieffer, Monatsh. Chem., 106, 1137（1975）.

T. Kotaki, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

E 316

アルミナ粒子充てん層中の塩化物溶融塩の電気伝導度

北海道大学工学部　　西村和雄、近田昭一、○石川達雄

（目　的）

塩化アルミニウムを原料として溶融アルミニウムを採取する電解プロセス開発のため、著者らが従来から用いてきた実験室規模の二重電極電解槽においては、電解浴の浸透がない石英ガラス容器を槽壁とした外熱方式であった。　一方、内熱式の工業的な電解槽においては、槽壁部分が操業温度と室温との温度差を支えることになるので、電解浴の一部は多孔質保温材槽壁内部に、その温度に応じて浸透することになる。　ホール・エルー法による現行の工業電解槽においては、熱的自己制御能を有する凝固塩内張壁が安定な不浸透性を与えているけれども、当面の二重電極電解槽では、槽内部における電解浴の充分な流動循環が前提条件であって、規制された浴流路の確保と維持とが必要である。　従って、上述の槽壁内に浸透した電解浴の一部は溶融状態で存在するため電導性を有するため、二重電極電解槽の作動状態においては、この部分が電導に関与し、端子電極間を短絡して流れる無効電流を増大させるおそれが生ずる。　そこで、本研究においては、新たに開発したアルミナ粒子充てん型の槽壁に関し、電解浴浸透時の粒子充てん層の電気伝導度を確定しようとした。　このような充てん層の比電導度の値は、工業的な内熱式二重電極電解槽の槽効率を推定評価する際に不可欠なものである。

（方　法）

塩化アルミニウムを含有させる溶媒溶融塩は　25mol％ $MgCl_2$ ～ NaCl 系であり、測定温度は750 °C とした。　5区画の漏斗積層型二重電極電解槽を使用して、溶媒塩中に添加した一定量の塩化アルミニウム濃度を、浴の精製を兼ねた約 50A の定電流電解により順次減少させ、所定時間経過毎に、約2～8 mol ％ の濃度範囲にわたって以下の測定操作をくりかえした。

二重電極電解槽の直上に設置した電導度測定用セルは、内径37 mm の透明石英管であって、上下電極間に配した2枚の厚さ5 mm レンガ隔壁の間に、径2mm および4mm の焼結アルミナ球、あるいは1～3mm の電融アルミナ粒子を6.5～12 cm の種々の厚さに充てんし、この中に浸透した電解浴の電気抵抗を算出するため、所定時間毎に電流電圧関係を測定した。　なお、これら測定値の妥当性を検討するために、充てん粒子だけを取り除いた場合の測定を行った結果、従来の測定値とよい一致を示すことが確認された。

（結　果）

算出された電解浴浸透充てん層の比電導度は、浴中塩化アルミニウム濃度が増すにつれ、次第に低下する。　一定濃度の条件下では、予想されるように、粒子形状が不ぞろいであるため、より大きな空隙率を有する電融アルミナ充てん層のそれは、球状のアルミナ焼結球のそれに比べ大きくなる。

しかし、浴自身の比電導度と充てん層空隙率から単純に予想される値に比較して、より小さな値となる。　このずれの補正係数として、 Tortuosity(毛管曲り率) の概念を用いると、従来、水溶液系で知られている補正値は、本溶融塩系に適用できず、さらに、浴中塩化アルミニウム濃度、ならびに、充てん粒子形状によっても変化することが明らかになった。　Tortuosity は、塩化アルミニウム濃度が高くなるほど、大きな値を示し、溶融塩浸透充てん層の比電導度は小さくなる傾向にある。

K. Nishimura,　S. Konda,　T. Ishikawa

E 317

KH_2F_3 - NH_4F 系の電解フッ素化における尿素の効果

同志社大 工学部　田坂 明政，°伊藤 英明，綿榎 清隆

1. 目的　溶融KH_2F_3浴を用いて炭素陽極による電解フッ素化でNF_3を製造する場合、NF_3の収率の観点から出発物質としてNH_4Fが優れている。この場合、浴中に水分が存在するとその収率が著しく減少するのが通例であるが、尿素やホルムアミドの電解フッ素化の場合には、浴中にある程度水分があっても電解初期から比較的高収率でNF_3が生成する。そこで、各々の長所を活かすように、NH_4Fおよび尿素を浴に同時に加えて定電流電解を行ない、NF_3が好収率で生成する条件を調べた。

2. 実験方法　酸性フッ化カリウムにHFを吹き込んで調製したKH_2F_3を溶融したのち、数日間真空乾燥したNH_4Fおよび尿素とともにそれを電解槽に入れ、電気炉中で120℃に保った。陰極は鋼鉄製電解槽本体の側面を、照合電極は白金棒を用いた。炭素陽極の電流密度(i)－電位(E)曲線は定電流法および定電位法により求め、また、陽極ガスはガスクロマトグラフィーおよび赤外分光分析法で分析した。

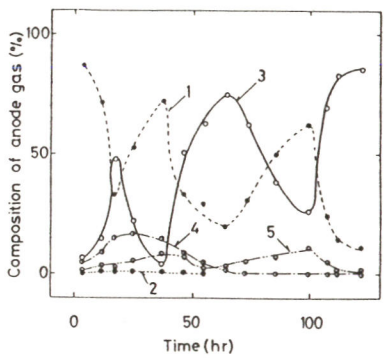
3. 結果　得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) 定電流法によって求めたi－E曲線は、2 mol% 尿素の場合NH_4F濃度に依存せず、臨界電流密度は約100 mA/cm²であった。また、20 mol% NH_4Fの場合、尿素濃度が0～2 mol% の間でも臨界電流密度は約100 mA/cm²であった。

(2) 尿素を添加した直後、浴からかなりの量のCO_2が生成した。

(3) NH_4Fおよび尿素を添加後、充分放置してから電解を行なうと、N_2，CF_4，NF_3，CO_2，N_2Oなどが生成した。

(4) 20 mol% NH_4F + 1 mol% 尿素を電解フッ素化した場合、電解開始直後，CO_2およびN_2Oが減少したのち、NF_3の割合が増加し、150時間後にはNF_3の割合が87%にも達した。
(Fig. 参照)



Composition of anode gas as a function of time

20 mol% NH_4F + 1 mol% $(NH_2)_2CO$

15 mA/cm², 4.4 ~ 5.7 V vs. Pt

1•: N_2，2•: CF_4，3°: NF_3，4°: CO_2，5•: N_2O

A. Tasaka, H. Ito, K. Watae

E 318

陽極効果におよぼす温度および還元剤添加の速度論的検討

同志社大学 工学部

田坂明政 伊東秀記 林 康史 ○磯貝智弘

1 緒言

電解フッ素化反応において，電解時における炭素電極は，その表面の組成，すなわち，CとFの比，および$(CF)_n$の被覆率θが時間的に変化するため，これまで，陽極効果に至る被膜成長速度の定量的な取り扱いが困難であった。そこで，被膜を還元することにより炭素電極表面を回復させる還元剤の添加の効果を電流-電位曲線から求め，その結果を反応速度式を用いて検討した。

2 反応速度式の展開

溶融フッ化物中における炭素電極反応は，つぎの(1)～(3)式が関与すると考えられる。この際，k_1，k_2およびk_3は各反応式の速度定数を表わし，C^*は分解反応によって回復した活性化状態の炭素を示す。ところで，$(CF)_n$被膜による表面の被覆速度$\frac{d\theta}{dt}$は，被膜の生成速度と分解速度の差で表わされるので(4)式のようになる。ただし，Kは換算係数，k_4は被膜還元反応の速度定数，$(C)^{\gamma}$は還元剤の濃度の関数を示し，また，E_1およびE_3は各反応式の平衡電位を示すものとする。さらに，炭素の物理的剥離にともなう速度定数をk_5とする。被膜の生成速度と分解速度がほぼ等しくなると，$\frac{d\theta}{dt} \fallingdotseq 0$となるので，(5)式のようにθが求まる。このθを考慮することによって，陽極効果発生前と発生後の電流密度i_pとi_aが(6)，(7)両式のように表わされる。

$$C + F^- \xrightarrow{k_1} \frac{1}{n}(CF)n + e \quad (1)$$

$$\frac{1}{n}(CF)n \xrightarrow{k_2} C^*, CF_4, C_2F_6 \quad (2)$$

$$C + F^- \xrightarrow{k_3} C + \frac{1}{2}F_2 + e \quad (3)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = Kk_1(1-\theta)f(V-E_1) - \theta\left\{k_2 + k_4(c)^{\gamma} + k_5\right\} \quad (4)$$

$$\theta \fallingdotseq \frac{Kk_1 f(V-E_1)}{Kk_1 f(V-E_1) + k_2 + k_4(c)^{\gamma} + k_5} \quad (5)$$

$$i_p \fallingdotseq \frac{k_3 f(V-E_3)}{Kk_1 f(V-E_1)} \left\{ \frac{k_2 + k_4(c)^{\gamma} + k_5}{1 + \frac{k_2}{Kk_1 f(V-E_1)} + \frac{k_4(c)^{\gamma}}{Kk_1 f(V-E_1)} + \frac{k_5}{Kk_1 f(V-E_1)}} \right\} \quad (6)$$

$$i_a \fallingdotseq \frac{1}{K}\left\{k_2 + k_4(c)^{\gamma} + k_5\right\} \fallingdotseq k_2' + k_4'(c)^{\gamma} + k_5' \quad (7)$$

3 実験方法

陽極にはグラッシーカーボン，照合電極には白金線を使用した。電解浴として用いたKF·2HF(80℃)に，次亜リン酸ナトリウム一水和物あるいはギ酸アンモニウムを添加した。

4 実験結果

得られた結果を要約すると次のようになる。

① 次亜リン酸ナトリウムを添加した場合，その還元反応による効果の他に炭素電極の物理的剥離が起こると考えると，定電位法とサイクリックボルタンメトリーによって求めたi-E曲線の結果をうまく説明できることがわかった。

② 添加した還元剤濃度とi_aは，近似的に直線関係となった(Fig. 1 参照)。この結果と(7)式から還元反応の速度定数k_4'が求まった。

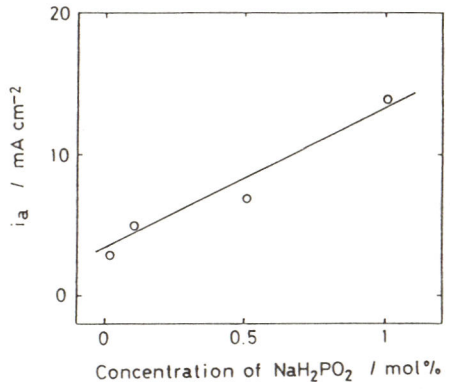


Fig.1 Relation between i_a and NaH_2PO_2 concentration

③ ギ酸アンモニウムを添加した場合にも，反応速度式を用いて同様に取り扱うことにより，i_pおよびi_aにおよぼす添加物質の影響を解析できることがわかった。

A.Tasaka, H.Itoh, Y.Hayashi, T.Isogai

E 319

溶融フッ化物－水系の電気化学挙動

京都大学工学部

伊藤靖彦，°竹中俊英，石川孝康，大石純

1．目的　　溶融塩，特に溶融フッ化物を伝熱・蓄熱媒体として用いる場合，構造材の腐食防止などの観点から，残存する水分が大きな問題となる。また溶融塩を原子力に応用する場合には更に，核反応によりトリチウムが生じることがあり，その挙動にも水分が大きく影響する。本研究では，溶融塩内の水分の挙動を知り，更に濃度を測定する目的に，電気化学的な手法を応用することを試みた。

2．方法　　溶融塩としては共融組成のフッ化リチウム－フッ化カリウム－フッ化ナトリウム混合塩を500°Cで溶融して使用し，実験方法は主としてポテンシャルスイープ法を用いた。作用極にはおもに金電極を用い，比較のため適時他の金属も使用した。

系内での水分の存在状態を制御するために，本研究では23％のフッ化水素酸の蒸気，即ち水蒸気－フッ化水素混合気を溶融塩内に吹き込んだ。

3．結果　　溶融塩内に水蒸気－フッ化水素混合気を吹き込んだ場合，次のような平衡が成立すると思われる。

$$\left.\begin{aligned} H_2O + 2F^- &\rightleftharpoons O^{2-} + 2HF \\ 2OH^- &\rightleftharpoons O^{2-} + H_2O \end{aligned}\right\} \cdots\cdots ①$$

このような溶融塩内でポテンシャルスイープ法を用い，カソーディックスキャンを行なった場合は，次のような電極反応が順次起こると考えられる。

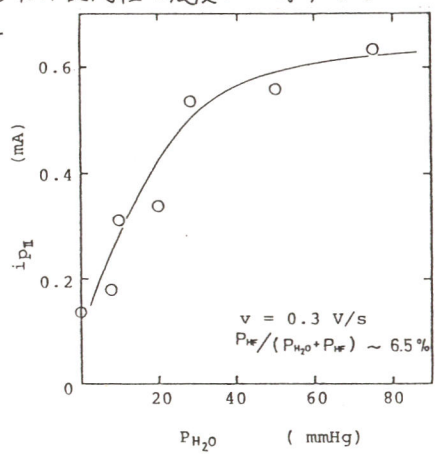
$$\left.\begin{aligned} H^+ + e^- &\longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2 \\ H_2O + e^- &\longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2 + OH^- \\ OH^- + e^- &\longrightarrow \tfrac{1}{2}H_2 + O^{2-} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots ②$$

それぞれの電極反応に対応するピーク電流は，それぞれの反応種の濃度に比例する。ここで，吹き込みが大圧力と溶融塩内に存在するが大分子の濃度との間に比例関係があれば，最終的には，

$$\left.\begin{aligned} i_{p(H^+)} &\propto P_{HF} \\ i_{p(H_2O)} &\propto P_{H_2O} \\ i_{p(OH^-)} &\propto P_{H_2O}/P_{HF} \end{aligned}\right\} \cdots\cdots ③$$

であることが予想される。

実験結果の詳細は当日発表する予定であるが，電流－電位曲線には②で予想されたように3つのピークが観測された。但し，右図に示すように③の関係は必ずしも成立しない。これは，実験で用いた蒸気圧の範囲で分圧と濃度の比例関係が成立しないためであると考えられる。



図．P_{H_2O} と $i_{p(H_2O)}$ との関係

Y. Ito , T. Takenaka , T. Ishikawa , J. Oishi

E320

溶融NaBr-$ZnBr_2$系に関する基礎的検討 ー分解電圧の測定

京都大学 工学部
林 秀考，°宇野 清文，竹原善一郎

〔目的〕近年$AlCl_3$-NaCl系溶融塩に代表されるように、組成に依存して溶媒系の酸塩基特性や酸化還元挙動が大きく変化するような溶融塩が注目を集めている。このような系においては、通常は考えられないような酸化状態のイオン種や金属ー酸素の結合を持つ錯イオンが安定に存在するが、それらのイオン種を電解することによって、耐熱性・耐酸化性にすぐれた材料を合成できる可能性がある。溶融NaBr-$ZnBr_2$系は$AlCl_3$-NaCl系と同様、系の酸塩基特性が組成に依存する系と考えられるが、$AlCl_3$と比較して$ZnBr_2$は融点が高く(394℃)また蒸気圧も低いことから、中温域(350~500℃)での電解合成用溶媒として期待が持てる。しかしながら、この系の基礎的性質はほとんど明らかにされていないため、ここでは種々の組成のもとで系の分解電圧の測定を行い、系の塩基度と電気化学的安定域との関連性について考察を加えたので、その結果について報告する。

〔実験〕Na極としてβ-アルミナ隔膜を持つ溶融ナトリウム極、Zn極として亜鉛板，Br_2極としては分圧0.1atmの臭素を通気したグラシーカーボン極を用い、種々の溶融塩組成のもとでNa極-Br_2極間・Zn極-Br_2極間の平衡起電力の測定を行った。尚、実験に用いた溶融塩は充分に減圧乾燥した試薬より調製した。測定温度は623K(350℃)とし、実験はアルゴン雰囲気中で行った。

〔結果〕Fig1にNaBr・$ZnBr_2$それぞれの分解電圧と組成との関係を示した。Br_2極平衡電位に対してZn極平衡電位は1.3~1.4V卑であり、電解合成を行う場合には、この領域内で酸化還元反応を行なわせる必要がある。

Fig2には623kにおけるNaBr・$ZnBr_2$のそれぞれの純物質(固体)を基準とした活量係数と組成の関係を示した。NaBrの活量係数に組成依存性はあまり見られないのに対して、$ZnBr_2$の活量係数は等モル組成付近で大きく変化している。このことは、この組成を境にして亜鉛イオン種が変化することを反映していると思われる。

現在、濃淡電池を用いて、組成とZn^{2+}イオンの活量との関係を検討しており、本発表ではこれらの結果をもとに系内の亜鉛イオン種間の平衡について詳細に報告する予定である。

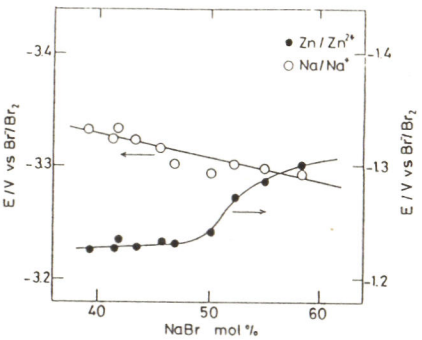


Fig1. 分解電圧と組成の関係

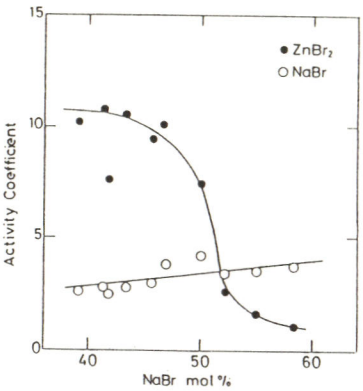


Fig2. 活量係数と組成の関係

H. Hayashi, K. Uno, Z. Takehara.

E 321

LiCl-KCl溶融塩中におけるタングステンの電気化学反応

九州工業大学　°衛藤 伸生，松永守央，細川邦典

1．目的　タングステンは、250°C以下の低融点塩化物溶融塩中では極めて安定であり、電気化学測定に用いる電極や溶融塩電池の集電子として使用することができる。一方、350°C以上の塩化物溶融塩中では、必ずしも安定でなく、前述のような目的には、使用できない。本研究では、このような溶融塩中におけるタングステンの興味ある挙動を検討する第一段階として、LiCl－KCl溶融塩系でのタングステン酸ならびに塩化タングステンの電気化学反応について検討した。

2．実験　溶融塩の精製は、LiCl－KCl混合物を、250°Cで真空乾燥し、溶解させ、HClガスを流した後、Arガスで脱気させることにより行なった。活物質として使用したK_2WO_4は、市販のものを真空乾燥して用いた。また、各種酸化数の塩化タングステンは、市販のWCl_6より、Al箔で還元させることにより、WCl_4を、このWCl_4を真空下で強熱（450°C以上）することにより、WCl_2を合成し、準備した。測定は、電位走査法、パルスポーラログラフィー、微分パルスポーラログラフィーを中心に行なった。尚、K_2WO_4を活物質とした場合では、Ar雰囲気下で、また、塩化タングステンを用いた場合では、真空下で測定を行なった。

3．結果　K_2WO_4をLiCl－KClに溶解した場合に得られた結果をFig.1に示す。電位走査法より反応はすべて不可逆であり、濃度を変えて測定したパルスポーラログラム、微分パルスポーラログラムより、測定電位域内で6段階の還元反応が存在することが判明した。これらの反応はVI価～III価の反応であると推定されたが、沈殿生成反応の存在、各種がオキシハロゲン化物として存在すると予測されることなどから、これらの非常に複雑な反応機構に関する詳細な解析は困難であった。そこで、より単純な反応が予想される塩化タングステンを用いて、その挙動を検討した。その結果、Fig.2に示すように、IV価から2段階の酸化反応(I)(J)が存在し、それぞれに対応して還元反応(G)(H)が生じることが明確になった。現在、ポテンショメトリー、クーロメトリーなどにより、各波に相当する反応機構の解析を進めており、その結果も併せて報告する予定である。

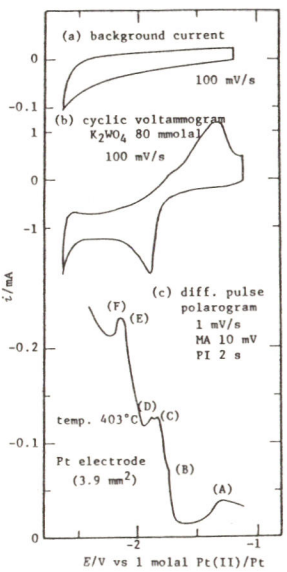


Fig.1

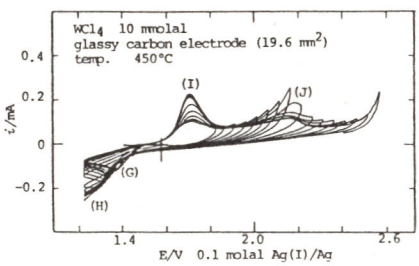


fig.2

N. Eto, M. Matsunaga, K. Hosokawa

E 322

$AlCl_3$-NaCl 溶融塩中における金属材料の腐食

九州工業大学 ○松永守央 岸野正裕 丸山誠吾 細川邦典

1．目的　$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるNa/S(IV)電池やNa/Se(IV)などのNa/X型電池は、高起電力、高エネルギー密度などの優れた特性を有する。我々は、Pyrex ガラス製の実験セルを用いてこの型式の電池について系統的な研究を続けているが、実用的なセルを開発するためには、正極溶融塩用の容器や集電子に用いる耐食性のある安価な材料を選択する必要がある。そこで本研究では、実用セルの材料選択を行う第一段階として、$AlCl_3$-NaCl溶融塩中における各種金属材料の腐食について検討した。

2．実験　SUS304, SUS316, SUS316L のステンレス鋼、Inconel #600, Hastelloy C-276, Monel, Kovar などの耐食性合金を所定方法で精製した$AlCl_3$-NaCl溶融塩中に浸漬し、浸漬時間に伴う試験片の表面状態の変化を観察するとともに、溶融塩中への各成分の溶解量を原子吸光法により測定した。また、各試料の分極曲線を電位走査法により測定した。

3．結果　塩基性の$AlCl_3$-NaCl中で1mV/s の走査速度で得られた各種金属材料の分極曲線をFig. 1に示す。この結果から、本研究で使用したすべての金属が0.9~1.3V に活性溶解ピークを示すことが明らかになった。比較的小さなピークを示すのがステンレス鋼およびMonelであり、Monelは電位走査を繰り返すとこの溶解電流値が著しく減少することが判明した。尚、SUS系やMonelでは活性溶解ピークより貴な電位域で不働態に類似した現象が観察されたが、その原因を解明するには到っていない。

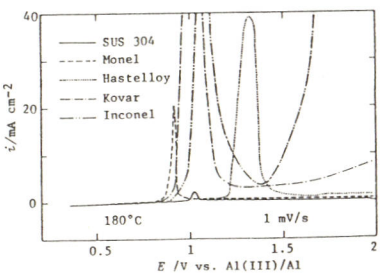


Fig.1 Voltammograms for various metals

モル比が63/37の$AlCl_3$-NaCl中にSUS304,316を浸漬した場合に測定された各成分の腐食量をFig. 2,3に示す。この結果は、浸漬直後に溶解が生じるが、溶解速度は時間とともに低下することを示している。他の材料においても、腐食量はステンレス鋼に比べて多いものの、同じ傾向が観察された。これは、材料の表面酸化物が浸漬直後に溶解することに起因すると推定される。ステンレス鋼は比較的小さな腐食速度を示したが、浸漬後の試料表面観察からSUS316系では著しい孔食が観察され、実用材料としては問題があると考えられる。一方、SUS304鋼では、孔食はわずかに観察されたが、主に全面腐食が進行していることが明らかとなった。

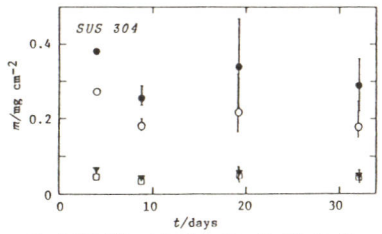


Fig.2 SUS 304 ●total ○ Fe □ Ni ▼ Cr

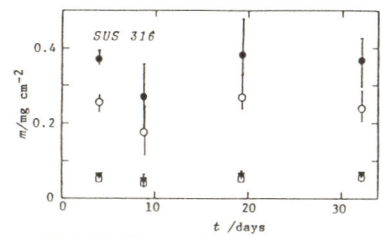


Fig.3 SUS 316 ● totalO Fe □ Ni ▼ Cr

M. Matsunaga, M. Kishino, S. Maruyama, K. Hosokawa

E 323

Na/S(IV)溶融塩二次電池の起電力と反応機構(II)

九州工業大学　°松永守央　尾上正治　細川邦典

1．目的　$AlCl_3$－NaCl溶融塩を用いるNa/S(IV)電池は，4.2 Vという高起電力を有し，エネルギー効率，エネルギー密度に優れた電池である。しかし，この電池の正極反応機構は，未だ充分に解明されておらず，昨年度はこの電池の起電力の温度依存性並びに溶融塩組成依存性を報告するとともに，正極反応機構について検討した。本年度は，さらに広い組成域での検討を行い，Na/S(IV)電池の反応機構をより詳細に検討した。

2．実験　実験に使用した$AlCl_3$，NaClは所定の方法で充分に精製し，硫黄は市販品(6N)をそのまま使用した。電池セルは，パイレックスガラスで作製し，β"－アルミナ（日本特殊陶業社製，Li_2O doped）は使用前に400 °Cで真空乾燥した。両極の集電子には，タングステンスパイラルを用い，測定はすべて真空封入したセル中で行った。

3．結果　正極溶融塩組成を$AlCl_3$のモル分率が0.4995～0.700の間で変化させ，硫黄の各種酸化状態における平衡起電力の温度依存性，組成依存性を検討した。Fig. 1 に平衡起電力の温度依存性の一例を示した。この溶融塩中で硫黄は，放電の第一段階で4価から1価へ還元され，第二段階では1価から1/8あるいは2/8へ還元されることが知られている。各反応に相当する酸化状態では，ほぼ同程度の温度係数が得られた。このようにして得られた結果から，175°Cにおける平衡起電力のpCl(=$-\log a_{Cl^-}$)依存性について検討した。(Fig. 2)　第一段階の放電反応に相当する硫黄の酸化状態（2～3）では，pCl 4～7の範囲で，pCl勾配59.9～61.2 mVの一定の直線関係が得られた。この結果，次式の反応が示唆された。

（175°Cでの理論値59.3 mV）　$2\,S_2Cl_3^+ + 4\,Al_2Cl_7^- + 6e = S_2Cl_2 + 8\,AlCl_4^-$　[1]

一方，第二段階の放電反応に相当する酸化状態（3/16～1/2）では，pCl 5近傍でpCl勾配が，低pCl側の116～121 mVから高pCl側の57.2～67.9 mVへと変化した。この結果から，低pCl浴中では，175°Cにおける理論値が118.5 mVの[2]，高pCl浴中では，59.3 mVの[3]が有力であると考えられる。

$4\,S_2Cl_2 + 8Al_2Cl_7^- + 6e = S_8^{2+} + 16\,AlCl_4^-$　[2]

$4\,S_2Cl^+ + 4Al_2Cl_7^- + 6e = S_8^{2+} + 8\,AlCl_4^-$　[3]

現在さらに，ポテンショメトリーにより，第三段階の放電反応を含むすべての正極反応に関する解析を進めており，その結果も併せて報告する予定である。

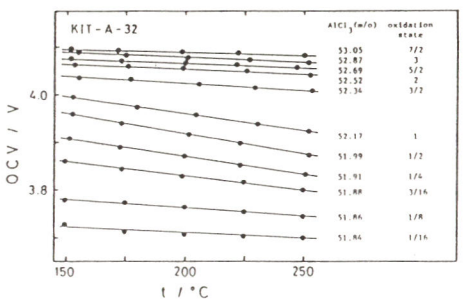


Fig.1 The dependence of OCV on melt composition and temperature at various charged states.

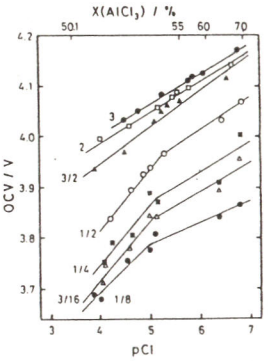


Fig.2 PCl dependence of OCV

M. Matsunaga, M. Onoue, K. Hosokawa

E 324

高周波数領域における溶融塩の導電率

(九州大学大学院総合理工学研究科・福岡工業大学*)

北川 毅(院)、森永健次、柳ヶ瀬勉、谷口泰敏*

目的：100 kHz～100MHz の高い周波数領域における溶融塩の電気伝導度を測定した結果、この周波数領域においてはDebye-Falkenhagen 効果は観測されず、高い交番電界のためチャージキャリアイオンが電界に追従できず、電気伝導度が低下する現象を観測し報告した[1]。本報告では、測定装置の温度調節機を自動制御とし測定温度の安定化を図り再測定をおこなった。電気伝導度の低下現象とその温度依存性について若干の考察を加えてみたい。

実験・測定は白金－白金・13%ロジウム熱電対に白金極板を取りつけた電極を2個用いこの電極に試料加熱、試料保持および温度検出の機能をもたせた装置、すなわち著者らが開発したホットサーモカップル法（図1）を用いた。改良した装置では、温度調節はマイクロコンピュータで自動制御させる。すなわち設定温度と熱電対の指示温度との差を読み取り、この温度差の値に応じて加熱電圧の値および次の温度読取りまでの時間を増減させることにより、試料の温度を設定温度の近傍に保たせる。この方法で測定中の試料の温度のゆらぎは1100Kにおいて3度以内となった。温度の安定化にともない、試料の蒸発による温度の上昇、このために生じる試料の蒸発量の増加といった循環を阻むことができる。この結果測定に要する時間内では、ほとんど蒸発の影響は見られなかった。

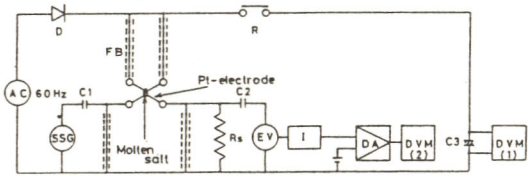


図1

SSG Standard signal generator　D Diode
EV Electronic voltmeter　R Relay
DVM Digital voltmeter　SB Short bar
A Differential amplifier　I Intergrator
PT Hot thermo couple　FB Ferriter beads

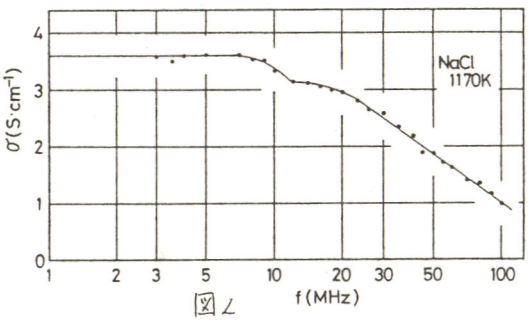


図2

結果：次にこの装置で測定したNaClおよびNa2O－SiO2系融体について結果の一部を図2および図3に示す。1170Kにおいて NaCl融体では、9MHzおよび25MHzから電気伝導度が低下していることが判る。Na2O－SiO2系においては、35～45mol%Na2Oまでは1段階の低下が見られ、50 mol%Na2O以上では5MHzにも減少する点が見られた。これらの系の電気伝導度の低下現象の温度依存性についても合わせ報告したい。

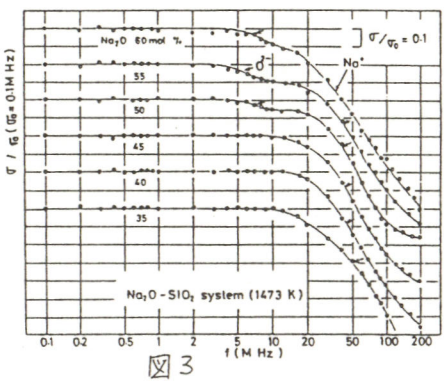
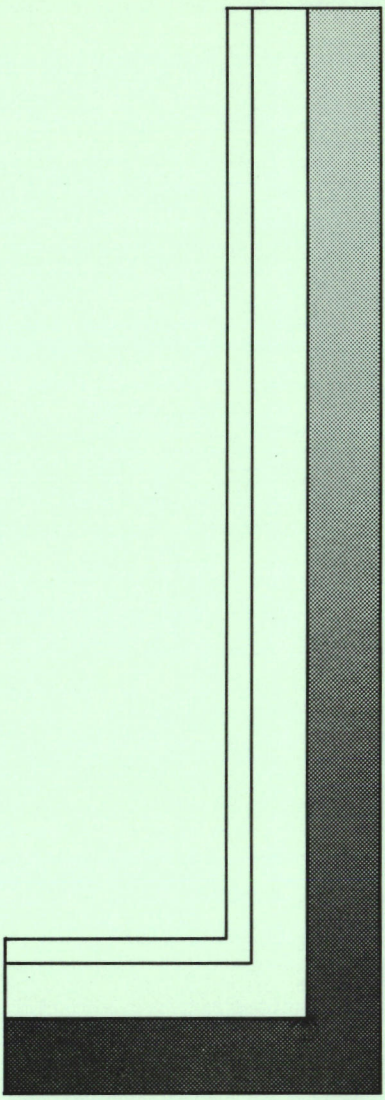


図3

〈参考文献〉

1). 溶融塩国際会議予稿集、p249、京都(1983)
T.Kitagawa, K.Morinaga, T.Yanagase, Y.Taniguchi



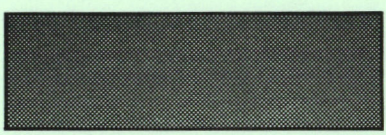
第２日　S1-1～S1-4

特別講演

各賞表彰・受賞講演

加藤記念講演

F　会　場



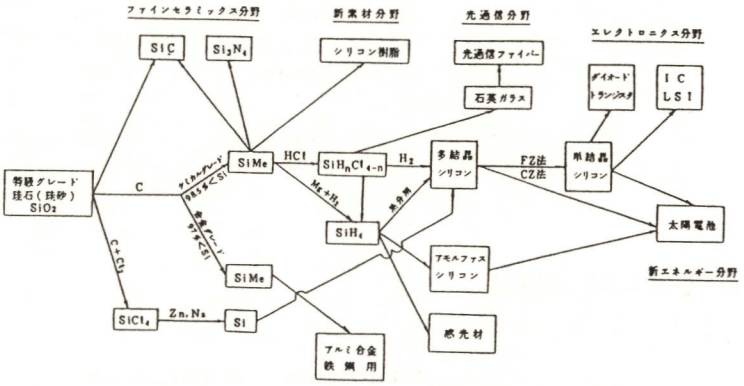
S 1−1

半導体用ポリシリコンの過勢

(徳山曹達) 藤井格二

1. 序論

1.1 Si と先端技術分野

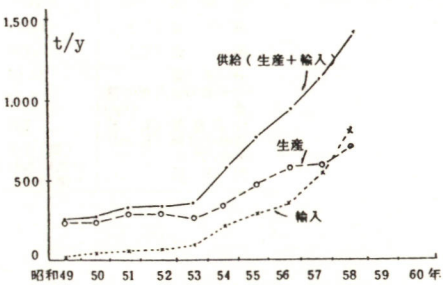


第一図　ケイ素と各先端分野との関連図（電子協）

1.2 Si 半導体の不史

Tab.1. ゲルマニウムおよびシリコンのおもな物理常数

	ゲルマニウム	シリコン
原子量	72.59	28.086
密度 (g/cm³)	5.323	2.330
格子常数 (Å) (25℃)	5.657	5.429
融点 (℃)	936	1420
沸点 (℃)	2700	2480
融解熱 (cal/g)	115	335
線膨張係数 ($℃^{-1}$)	6.1×10^{-6}	4.2×10^{-6}
禁制帯の幅 (eV) (300°K)	0.665	1.12
真性抵抗率 (Ω·cm) (300°K)	47	230000
ドリフト易動度 電子 ホール (cm²/V·sec) (300°K)	3900 1900	1350 480
不純物のイオン化エネルギー (eV)	0.01	0.04
屈折率 (波長 5840Å, 300°K)	4.01	3.42



第二図　多結晶シリコンの国内生産量および輸入量

1.3 需給

Tab. 2 Supply and Demand of Poly-Silicon in Japan

	'74	'75	'76	'77	'78	'79	'80	'81	'82	'83	'84
P.C.S. T/Y											
Production	231	230	286	289	259	338	470	576	590	650	850
Import	9	31	49	50	90	210	288	400	550	750	950
Total	240	261	335	339	349	548	758	976	1140	1400	1800
S.C.S. T/Y											
Production	84	68	132	123	170	245	337	444	537	778	1000
Domestic Use	60	47	100	84	124	195	273	358	414	636	850
Export	30	15	24	35	38	44	61	60	77	90	100

Tab.3 世界の多結晶シリコンの生産能力

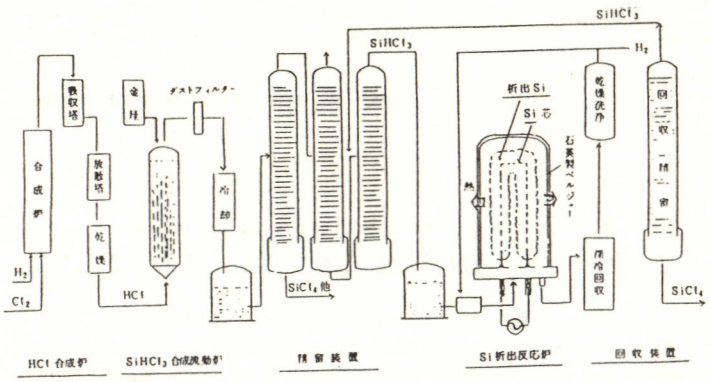
COUNTRY	MANUFACTURER	CAPACITY T/Y	EXPANSION
JAPAN	KOHJUNDO SILICON CO.	500	'85 600 T/Y
	SHINETSU HANDOHTAI	150	
	KOMATSU DENSHI KINZOKU	70	
	OHSAKA TITANIUM	180	'85 360 T/Y
	(TOKUYAMA SODA)		'84 200 T/Y
WEST GERMANY	WACKER	1,800	'86 3,000 T/Y
ITALY	DYNAMIT NOBEL	350	
U.S.	DOW HEMLOCK	1,000	'86 3,000 T/Y
	MONSANTO	250	
	T. I.	350	
	MOTOROLA	100	
	GREAT WESTERN	200	
	UNION CARBIDE	100	'84 1,200 T/Y
TOTAL		5,050 T/Y	

2. 製造技術 - 従来法

2.1 シーメンス法

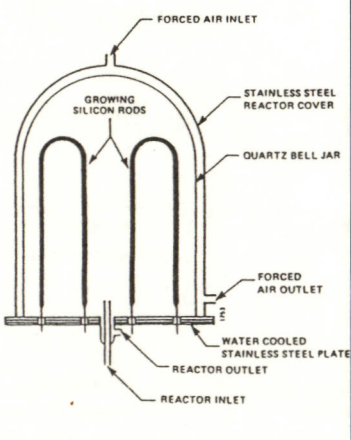
Tab.4 代表的なシリコン中間生成物の性質

性質 ＼ 化合物	モノシラン	三塩化シラン (トリクロロシラン)	四塩化ケイ素	四ヨウ化ケイ素
化学式	SiH_4	$HSiCl_3$	$SiCl_4$	SiI_4
沸点 (℃)	−118.8	31.9	31.9	301.5
融点 (℃)	−180	−127	−70	122.5
分子量	32.09	135.44	168.89	535.74
ケイ素1kgあたり重量 (kg)	1.14	4.83	6.05	19.09
分解温度 (℃) 約	700	900	1000	760
標準生成熱 (K cal/mol) 25℃	(気) 7.8	——	(液) −153	(固) −31.6
引火性	空気にふれると爆発	引火性が強い	引火性なし	引火性なし



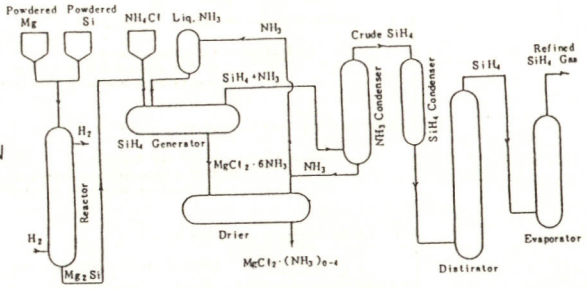
第三図 シーメンス法製造装置

第四図 SIEMENS PROCESS POLYCRYSTALLINE SILICON REACTOR



2.2 小松法

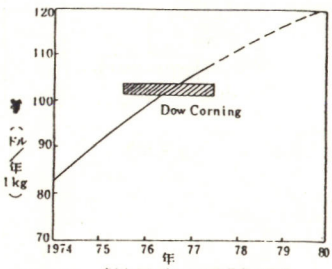
$$Mg_2Si + 4NH_4Cl \xrightarrow[Liq.\ NH_3]{0°C} SiH_4 + 2MgCl_2 + 4NH_3$$



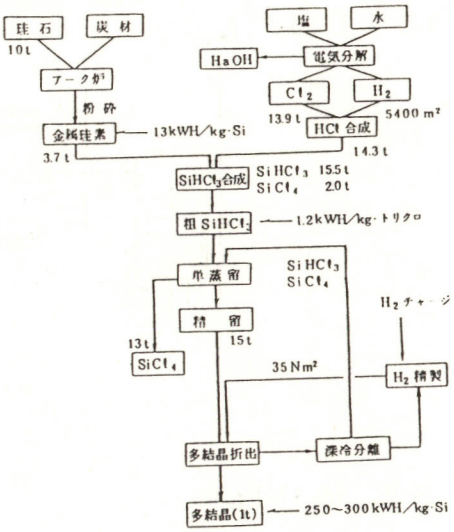
第五図

3. 新製法

3.1 ジーメンス法の改良



第六図　米国でのプラント建設費の推移
(電子協)(JPL)



第七図　シーメンス法フロー

Tab.5　多結晶(1kg)製造原価推定(アメリカ)

項目	77年[5] 主な内容	77年 金額 ドル	80年 金額[6] ドル	80年 値上り率 %	80年 円換算* 円	80年 比率 %
原料費	$SiHCl_3$ 16kg (0.8ドル/kg)	15.34	21.49	40	5,157.6	37.8
労務費		4.20	5.11	21.7	1,226.4	8.8
ユーテリティ	電力 385 kW (0.03 ドル/kWh) 冷却と蒸気類 2.72 ドル	14.26	19.96	41.0	4,790.4	34.5
物品その他		3.14	5.16	64.3	1,238.4	8.9
償却費	1975年 $92.6M (1000トン/年)	8.05	0		0	0
間接費	税；保険等	2.42	1.93	△ 25.4	463.2	3.3
工場管理費		3.82	12.88	28.2	3,091.2	22.3
一般経費		6.23				
副生品販売	$SiCl_4$ 等	△6.23	△ 8.72	40.0	△2,092.8	15.0
製造コスト	Q.A.営業本社費等含まず	51.23	57.81		13,874.4	100

*240円/1ドル　　電子協 / JPL

3.2 UCC法

1. $Si(Metallurgical\ Grade) + 3SiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow 4SiHCl_3$

   Conditions - Fluidized Bed Reactor
   - 500°C + 300 lbs/in.^{2} Pressure
   - CuCl Catalyst

2. $2SiHCl_3 \longrightarrow SiH_2Cl_2 + SiCl_4$

   Conditions - Fixed Bed Reactor
   - 80°C + Atmospheric Pressure
   - Quarternary Ammonium Catalyst

3. $3SiH_2Cl_2 \longrightarrow 2SiHCl_3 + SiH_4$

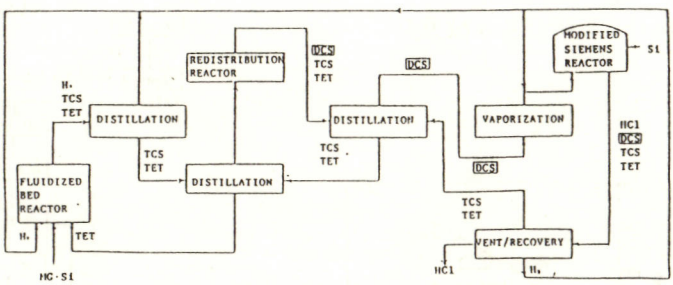
   Conditions - Fixed Bed Reactor
   - 80°C + Atmospheric Pressure
   - Quarternary Ammonium Catalyst

4. $SiH_4 \longrightarrow Si + H_2$

   Conditions - 850°C + Atmospheric Pressure

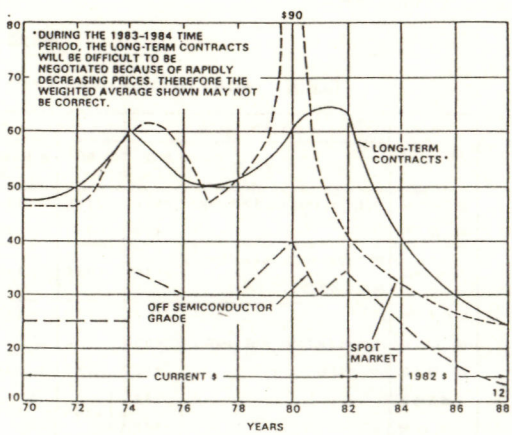
Tab.6 Union Carbide Process Polycrystalline Silicon Manufacture Steps

3.3 DOW法



第八図 ヘムロック法フロー (JPL)

3.4 価格動向



第九図 Weighted Average Price History and Forecast for Polycrystalline Silicon per Kilogram (1982 $) (JPL)

4. 低コスト化に依る太陽電池へのアプローチ

4.1. TCS Decomposition by Fluidized Bed Reacter

$$SiCl_4 + H_2 + Si = SiHCl_3$$

$$SiHCl_3 + H_2 = Si + SiCl_4$$

4.2 NEDO(2) Silane Process

$$Li + H_2 = LiH$$

$$SiCl_4 + LiH_4 = Si + LiCl$$

$$LiCl = Li + Cl_2$$

$$Si + Cl_2 = SiCl_4$$

4.3 B C L Process

$$SiCl_4 + Zn = Si + ZnCl_2$$

$$ZnCl_4 = Zn + Cl_2$$

$$Si + Cl_2 = SiCl_4$$

4.4 S R I Process

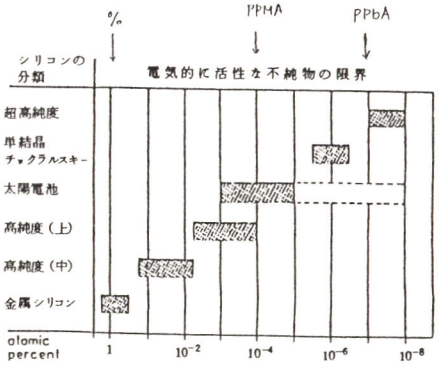
$$SiF_4 + Na = Si + NaF$$

4.5 Westinghouse process

$$SiCl_4 \quad Na$$

$$SiCl_4 + Na = Si + NaCl$$

4.6 Dichro-Silane process (Dow)



第十図　各種シリコン製品の純度範囲
(電子協, アッカーカタログ)

Tab.7　BCL, Westinghouse社, SRIの製造コスト/Kg
(1980ドルベース)

	BCL[1] 1000T	Westing[2] 3000T	SRI[3] 1000T
直接費			
原料	3.16	1.96	5.63
労務	0.32	0.31	0.94
ユーテリテイ	1.54	3.98	1.00
管理	0.04	0.04	0.14
保守・修理	1.06	1.16	0.85
その他	0.56	0.67	0.31
固定費			
償却	1.06	1.16	1.79
税・保険その他	1.19	1.27	
間接費	0.53	0.91	1.03
副生品売却	(0.52)	−	(3.17)
工場原価	8.96	11.47	8.52
一般経費	1.33	1.72	1.28
全原価	10.29	13.19	9.80
利益率 ROI%	20%	125%	25%
売値	14.80	18.62	11.93

(出典：DOE/JPL 954339, 954589, 954471)

5. 不純物レベルと分析法

5.1 原料、製品、中間体の不純物レベル

Tab8　主要輸入金属シリコンの化学成分

国名	記号	Si	Ca	Fe	Al	C	P	S
カナダ	–	(wt%) 98.5	(wt%) 0.2	(wt%) 0.5	(wt%) 0.75	(wt%) 0.1	(wt%) 0.05	(wt%) –
南アフリカ	SS1	98.4	0.07	0.20	0.45	0.1	0.003	0.01
中国	一級	99.0	0.5	0.5	0.1	–	–	–
アメリカ	0.35% Fe	98.4	0.07	0.35	0.75	–	–	–
ブラジル	–	98.5	0.2	0.4	0.30	0.10	0.05	0.05
スペイン	–	98.5	0.3	0.5	–	–	–	–

Tab9　POLYCRYSTALLINE SILICON SPECIFICATIONS

Impurity	1982	1985	1988
Boron	0.3 ppba	0.3 ppba	0.1 ppba
Phosphorus	1.0 ppba	0.5 ppba	0.1 ppba
Carbon	1.0 ppma	0.5 ppma	0.2 ppma

Tab.10 TYPICAL TRICHLOROSILANE SPECIFICATION

Color	Water White
Purity	99.9% Minimum
$SiCl_4$	10 ppm
Carbon	6.6 ppm
Boron	0.1 ppb
Iron	35 ppb
Phosphorous	0.15 ppb
Arsenic	0.25 ppb
Sulfur	0.5 ppb

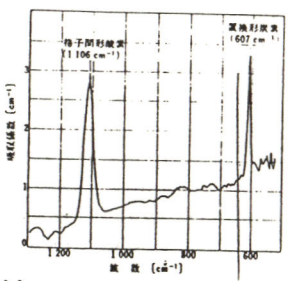
5.2 不純物分析法

a) 抵抗測定

b) FT-IR 法

c) ホトルミネッセンス 法

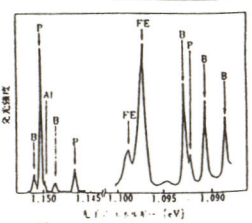
d) 放射化分析



b) Si結晶の赤外吸収スペクトル（室温）

c) PL法による不純物分析の検出限界（推定値）

不純物	検出限界 (cm⁻³)
B	5×10¹⁴
P	1×10¹⁴
Al	1×10¹³
As	5×10¹³



c) 高抵抗結晶のPLスペクトル
（液体ヘリウム温度）

S 1—2

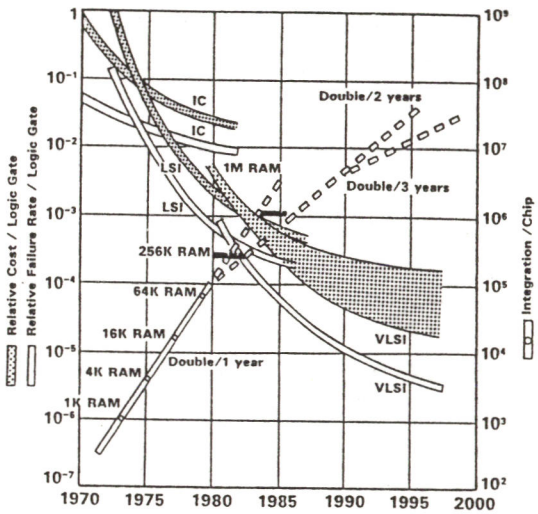
IC加工技術の現状と展望

日本電気(株)　朝鍋静生

1. はじめに

電子産業は省エネルギー型の知識集約産業の典型として、情報社会の到来とともに順調に発展している。これを支えているのがLSIの進歩である。メモリやスイッチの単位価格は、年毎にすさまじい勢いで引き下げられ(第1図)，これが通信におけるディジタル化を端末にまで及ぼし、また情報処理の一層の分散化を促している。LSIは事務器，生産設備からさらに自動車、家電にも利用され、いまや電子産業の全域に浸透しつつある。

本講演では、このようなICの進歩の原動力となっている微細加工技術の最前線を紹介し、将来のデバイスとそれにかかわる主要な技術に関して私見を述べたい。

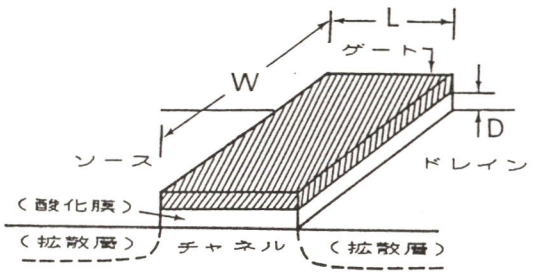


第1図　集積度，価格，信頼性の進歩
(K. Kobayashi, 1979)

2. 素子の微細化

ICの集積度向上の因子として，通常
(1) 回路の工夫
(2) チップ面積
(3) 素子の微細化
の3つがあげられる。回路の工夫は過去に一番貢献したが，現在は極限に近く、また、チップ面積は、製品歩留りの関係からあまり大きくはできない。10mm口位がひとつの目安となっている。したがって現在は、素子の微細化が一番の課題である。

素子の微細化のガイドラインとして比例縮小則 (R. H. Dennard et al., 1974) がよく知られている。第2図に示す素子の寸法(L, W, D)を $1/\alpha$ に縮小し、これに伴って、ほかの素子パラメータ(基板不純物濃度，ゲート電圧)も $1/\alpha$ にすると、回路の伝播遅延は $1/\alpha$ に，消費電力は $1/\alpha^2$ に、また集積度は α^2 倍になる。第3図は市販，または開発されているMOSメモリの年毎の集積度とゲート長を示すが、比例縮小則をよく反映している。



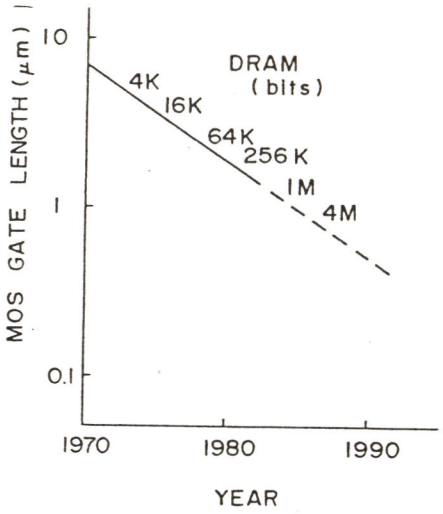
第2図　MOSトランジスタ
(S. Asanabe)

3. 微細加工技術

素子の微細化および素子間分離の微細化等の観点から、重要なプロセス技術をあげると

(1) リソグラフィ
(2) エッチング
(3) 不純物制御
(4) 成膜

等がある。特にリソグラフィ技術は重要で、表1に種々のリソグラフィ技術と、その限界、ウェーハ処理能力を比較する。特にX線露光の場合、レジストに大いに左右される。また写真1に、電子ビーム露光とドライエッチングを組合せた微細パターンの例を示す。

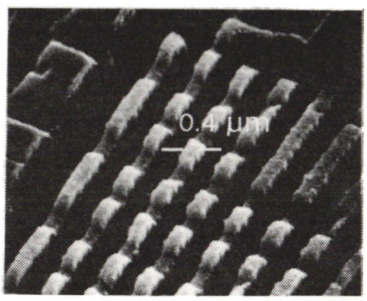


第3図　微細化の進歩

表1. 種々の露光技術の比較

露光法	適用例	限界 (μm)	処理能力 (4"φ枚/H)
等倍露光	1K, 4K, 16K	～2	100
縮小投影露光	16K, 64K, 256K, (1M)	～0.8	60
EB露光	(1M), R&D段階	～0.1	10～20
X線露光	(TEG), R&D段階	～0.3	5～30

写真1. ポリSi微細パターン
(N. Endo, 1983)



4. 将来のデバイス技術

「LSIの集積度はどこまで向上するか?」に対する答は、3年もすると、大抵上方修正している。今年の2月には、1Mビットの開発発表がなされ、最近は4～16Mビットまでもという強気の意見もでてきた。将来のデバイス技術として、(1) 比例縮小則の延長上のもの、(2) 3次元ICや超格子素子等新機能素子, (3) バイオエレクトロニック・デバイスをとり上げたい。(1)では量産性を備えたEBおよびX線露光装置の開発が、(2)では良質法膜単結晶育成技術の開発がそれぞれ重要課題と思う。(3)は21世紀の夢に近いもので、先ず、「生体に学ぶ」ことから始めなければならない。この分野では、特に、産・官・学の協力が望まれる。

(S. Asanabe)

S 1−3

ファインケミカルズの現状と展望

三菱化成工業㈱

田　中　為　彦

1. マスケミカルとファインケミカル

第1次石油危機以後、わが国の産業構造は『軽・薄・短・小』へと傾斜している。日化協『化学工業需要予測手法開発研究会』の化学製品の長期予測第Ⅱ期報告（化学経済 '84 2月)を表1にまとめる。

表1　化学製品生産指数　（昭55年 100）

	昭56年	昭57年	昭60年	昭65年
化学肥料	85	80	101	92
無機化学	96	93	115	134
有機化学	94	92	111	130
最終化学製品（油脂•医薬•インキ•界面活性剤等）	104	114	119	148
石油化学	93	91	109	126

表1より、第2次石油危機昭和55年以降石油化学・化学肥料の伸びが鈍化し、最終化学製品（油脂・医薬・インキ・界面活性剤等）が順調に成長している。即ち世に云うところのファインケミカルズの時代となり、化学工業各社が総売上高に対するファインケミカルズ売上げ割合を増すことに努力している。

2. ファインケミカルズとは？

ファインケミカルは、精密化学と直訳されている。精密という言葉から連想すれば、ファインケミカルズは、複雑な工程の組合せで構成し、商品は高純度のものになり、例えば医薬品・染料・香料・化粧品及び農薬が該当する。

石油化学を始めとする、マスケミカルズはコストダウンの策として設備の大型化を競い、その結果、実際需要との間に大幅のギャップを生じた。一旦大型設備を動かすと、停止ができないために常に生産過剰体質をもっている。これに対し、ファインケミカルズの体質は、次の通りを守りたい。

(1)　少量多品種生産
(2)　大きい付価価値をもつ商品
(3)　設備投資額が少ない
(4)　ユーザーに対する高度の技術サービス、開発費の割合が大きい
(5)　特許の確保により、創業者利益が大きい

3. ファインケミカルズの現状

昭和57年の経済成長率が、名目5.1％（実質3.0％）であった。同年のファインケミカルズ業種別出荷前年比を、表2にまとめた。

表2　ファインケミカルズ 業種別出荷金額（前年比）

前年比（57／56）		前年比（57／56）	
医薬品＊	108	界面活性剤	105
農薬＊	95	家庭用洗剤	105
合成染料	110	石けん	98
塗料	93	印刷インキ	107
接着剤＊	101	可塑剤	99
香料＊	109	有機ゴム薬品	87
化粧品	110	触媒	102

（注）＊印　生産金額比

表2に示すように、医薬品・香料・化粧品及び印刷用インキのように、高成長商品群と、塗料・接着剤・可塑剤及び有機ゴム薬品のように、伸びの少ない商品群に層別できる。このようにファインケミカルズのすべてが、高成長商品とは限らない。

4. ファインケミカルズの今後の展望

産業の盛衰を決めるのは、社会のニーズ　即ち市場の変化である。現在において特徴的なことは、『モノ離れ』・『サービス化』の動きである。人々の物質満足度はすでに飽和状態に入っており、今後の社会的ニーズは

(1) 健康志向　　(3) 画一化より個性化へ

(2) 広い情報、高い文化・教育　　(4) 現在より、より安全・より安定志向

と考えられ、国際化・高年令化・地域化と云う大きな変動が加わって、現在の産業体制は、大きな革新を迫られ、過去のトレンド型を今後に延長するだけの企業経営では、もはや通用しない時代に入った。

以上の社会的ニーズに対応するには、今後どの産業分野が伸長するだろうか？

一般には、次の産業といわれている。

(1) エレクトロニックス及びコンピューター産業　(3) ライフサイエンス・バイオテクノロジー

(2) 新素材（炭素せんい、ニューセラミックス）　(4) エネルギー開発

電子産業の生産額の見通しは日本電子工業振興会によれば、

昭和５６年　売上げ　１０.７兆円　（実績）
昭和６０年　〃　１５.６〃
昭和６５年　〃　２５.６〃

と目ざましく成長する予測となっている。

新材料（炭素せんい・ニューセラミックス）は、その特性から電子産業・自動車工業・及び構造材料へと応用され、相当に伸長するものと予想される。一例として、ニューセラミックスの将来の見通しを掲げる。ライフサイエンス・バイオテクノロジー及びエネルギー開発関連もまた、この次の時代には、急速に展開するものと予想される。これに関連するファインケミカルズの将来も洋々たるものがある。

年　度	売上げ或いは予想（単位：億円）
昭和 56年	3,000　（実績）
〃　61〃	6,260
〃　65〃	13,600

5. ファインケミカルズは果して化学工業再生の切り札か。

いままでファインケミカルズの良いところばかりを述べてきたが、果してファインケミカルズが化学工業再生の切り札か？と正面切って質問されると、心配な問題が沢山ある。

ファインケミカルズに対する批判を列記してみよう。

(1) 各々商品の市場規模が小さい。

市場規模において、ファインケミカルズは一品について、約10～100億円／年 の規模が普通である。石油化学製品のようにナフサ分解を中心とするコンビナートの売上げがセンター当り 5000億円／年とは、市場の規模が全然異なる。石油化学の過当競争の場をファインケミカル市場に持ち込んだとしたら、一たまりもなく過当・乱売となるのは目に見えている。ファインケミカルを志ざす場合、その商品の創業者の利益確保の精神が必要条件である。

(2) ファインケミカル事業は、リスクが大きい。

ファインケミカル事業は、前出表２に示したように、全部が高成長高収益商品とは限らない。反

って新規ファインケミカル事業は、リスクは極めて大きい。即ちマスケミカルの優劣の差は、『生産技術』によって生じたが、新規ファインケミカルズのリスクは、『商品の選択』及び『マーケッテング』にある。これから新規ファインケミカルズへ進出するためには、多数の競争相手の中で、自分の特徴をどうやって、ユーザーに目立たせるかが、成功の鍵である。この意味で研究・開発担当者の役割りは、従来のマスケミカル製品に比べて、はるかに重大となっている。

（T．TANAKA）

S 1−4

九州地域の産業技術振興策

九大総合理工　清山哲郎

21世紀はすでに射程距離に入っています．この新しい世紀を視野に入れたとき，わが国の資源，エネルギー源の貧困，開発途上国の追い上げ，欧米からの先進技術導入の難しさを考えあわせると，知識集約化，技術集約化を通じ，産業構造を高度化していくことが必要である．その場合九州地域はどうあるべきか．以下，九州地域技術振興会議が先にまとめた内容「テクノアイランド九州をめざして」を紹介しつつ私見を述べてみたい．

答申された技術振興計画は，九州地域の産業とその技術基盤の将来ビジョンを考える処方せんである．それには，九州の産業経済活動の推移をわが国全体の産業構造の変化，世界の科学技術の発展との関連でとらえ，分析して現在の実態を明らかにすることが必要だ．それによって問題点が浮かんでくる．

「計画」の第２章がそれだ．膨大な資料，統計などを整理，再構成し，業種別に問題点，を述べた貴重な資料である．

九州は全国比で人口，面積ともに11％であるが，工業出荷額は６％，商業販売額も7.5％である．依然として若年層の流出が続いている．とくに大卒の自県内就職率は，もっとも高い福岡でも29％で全国平均の38％を大きく下回っている．私の研究室でも大学院生の80％は九州地域外に就職している．これは彼らが，出身地である九州が嫌いなためではない．技術者，研究者の活動の場が極めて少ないためである．

産業についてみるとき，石炭と鉄に支えられてきた九州の歴史的経過もあって，依然として素材型に片寄り，付加価値生産性は全国の88％と低い水準にある．このことは，付加価値の高い精密機械を例にとると，シェアは全国の1.3％に過ぎないことからもわかる．半導体集積回路は全国比30％のシェアはあるが，喜んではいられない．その研究開発機能の多くは，中央に依存しているからである．いわば安価な立地と労働力を提供する植民地的産業形態なのである．

このような頭脳を欠く状態は，多面的な発展につながらない．セミアセンブリー分野，ソフトウェア産業など利用型産業があまり育たず，貧弱なのもそのためである．この研究開発の頭脳のなさを端的に示すのが九州の工業所有権出願状況で全国の1.7％という数字である．以上述べたことは，具体例のいくつかに過ぎず，その点からすれば「地方の時代」という言葉は全く空疎である．

九州における産業とその根幹となる技術の低位，後進性は単に工場や技術の導入といったことだけでは決して改善されない．地道ではあるが，地域技術の振興，活性化を図ることから始めねばならない．その基本的方向は次のように考えられる（「第１章」）．

第１に地域の主体性の重視である．地域自らが自立自助の精神を奮い起こして取り組むことが肝要である．かつて薩摩藩や佐賀藩など自らの力で近代技術の摂取に成功しているではないか．

第2に民間がその活力を発揮することである。経営者自らが技術マインドと先進技術に対する開拓者精神を高揚してほしい。

第3は情報化社会への対応を図ることである。積極的に情報をつかむ感覚の希薄さが情報との出合いをますます寡少にして、技術水準の向上を妨げている。一方ではベンチャービジネスが生まれにくい一因ともなっている。そして第4に各種施策を有機的に活用することである。

もともと産業や技術は自前で興すものではあるが、助成策があれば取り組みも活性化し、促進もされる。「第3章」にあげた推進すべき施策は国や地方自治体が具体的に取り上げつつあるものだけを現実的配慮から記した。従って、これだけではまだまだ不十分である。しかし、テクノポリス構想が引き金になっていくらかでも進展しつつあることは結構なことである。九州産業技術センターなどぜひとも実現してほしいものである。

新しい技術が華やかな脚光を浴びるまでには10年、20年の地味な研究開発の努力が費やされていることに思いをいたし、技術振興も一時の線光花火に終わらせないことが大事である。技術は無償ではない。技術は金である。しかし技術はもはや金では買えなくなっている。その技術はだれかが発想し、つくりあげたものであることを銘記すべきであろう。

九州産業技術センターの設立意義

1．情報提供機能
2．研究開発機能
3．産学官の研究交流促進機能
4．人材の育成、確保機能
5．イベント開催機能
6．九州全域の協力、連絡、調整機能

九州地域技術振興の基本的方向

1．産業構造の高度化
（1）既存産業の活性化及び先端技術の利用促進
業種別活性化の方向
基礎素材産業
加工組立産業
生活関連産業
地場産業の振興
下請企業の活性化
1.5次産業の振興
研究開発型企業の育成振興

（2）先端技術産業の育成、導入
（3）未利用資源の有効利用
低品位資源又は未利用資源からの資源回収
廃棄物の資源化
海洋資源開発技術
地下利用技術

2．産業技術基盤の形成
（1）自前技術力の強化
（2）人材の育成
（3）情報流通体制の整備
（4）産学官の体制整備
（5）研究開発機能の育成、導入
（6）国及び地方公共団体の役割

3．社会的生産基盤の整備
（1）工業団地
（2）交通
（3）都市機能
（4）「社会システム」の整備

4．21世紀への挑戦"テクノポリス"

九州地域の社会と企業への要望

九州地域の産業技術の振興のためには、地域社会、大学及び企業へ次のような事項を要望したい。

1．21世紀に向けての高度技術社会化の認識と、地域社会の未来像の把握
2．地域の企業家及び社会に対する技術マインド、技術開発精神の喚起
3．上記のための広報活動
4．国及び地方自治体に対する国公立試験研究機関の強化充実
5．公共機関、及び大手企業の研究開発機能の導入を工場誘致と同様に強化に企ること
6．地方自治体の先端技術開発に対する支援強化各県の産学官協力態勢の確立と、九州全域の協力、連絡、調整態勢の確立
7．大学の閉鎖性の打破、地域の産業、社会との結びつきの意識昂揚の姿勢の確立

九州経済の地位

			最近年 全国		最近年 九州			年度
				構成比 %		構成比 %	全国比 %	
面積		(K M)	377,708		42,129		11.2	55年
総人口		(千 人)	117,060		12,965		11.1	55年
就業人口	総数	(千 人)	55,811	100.0	5,977	100.0	10.7	55年
	第一次産業	(〃)	6,111	11.0	1,042	17.4	17.1	
	第二次産業	(〃)	18,737	33.6	1,558	26.1	8.3	
	第三次産業	(〃)	30,963	55.5	3,377	56.5	10.9	
純生産	総額	(億 円)	1,895,165	100.0	185,378	100.0	9.8	54年
	第一次産業	(〃)	79,697	4.2	13,916	7.5	17.5	
	第二次産業	(〃)	729,166	38.5	54,731	29.5	7.5	
	第三次産業	(〃)	1,154,471	60.9	123,225	66.5	10.7	
工業	事業所数		734,623		43,998		6.0	55年
	従業者数	(千 人)	10,932	(14.9人)	764	(17.4人)	7.0	
	製造品出荷額等	(億 円)	2,146,998		128,553		6.0	
	一事業所平均	(百万円)	292		292		−	
	一人当り平均	(〃)	20		17			

九州地域における産業技術振興のための組織

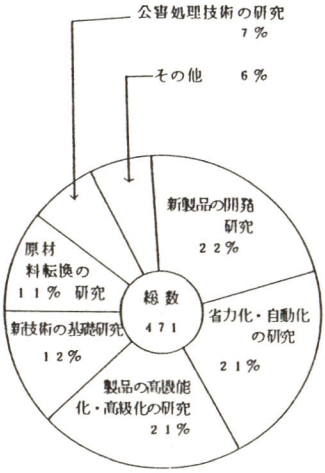
産学官連携促進のための組織

県名	組織名（事務局）	設立(予定)年月	構成	活動状況	目的
福岡 佐賀	技術開発交流協会（仮称）（久留米・鳥栖地域技術センター）		テクノポリス計画策定委員会、同専門委員会を母体として設立予定		
佐賀	産学懇談会（佐賀経済調査協会）	57．4	佐賀大学、佐賀医科大学、九工試、佐賀県、佐賀経済調査協会（内企業代表4社）	例会　4回／年	・県勢浮揚に関するテーマについて意見交換、提言 ・将来的には共同研究の体制づくり
大分	新産業プロジェクト研究会（大分県地域経済情報センター）	57．4	大分大学、日本文理大学、大分工専、大分県、工業試験場、企業3社、大分県地域経済情報センター	例会　1回／月	・新産業及びその関連部門の調査研究 ・中小企業の技術水準向上のための研究
宮崎	宮崎県工業技術振興協議会（宮崎県商工振興課）	57．6	宮崎大学、宮崎県、中小企業振興公社、工業試験場、家具工業会、機械金属工業連合会、延岡鉄工団地(協)外4社	随時開催	・工業技術の基本的方向と整備計画を盛り込んだ「工業技術振興計画」の策定
鹿児島	金型治工具技術振興協議会（鹿児島県商工振興課）	58．5	鹿児島県、中小企業振興公社、鹿児島大学、企業2社	年4回開催	・金型治工具に関する実態調査結果の分析、技術振興対策の協議、研修指導内容、指導方法の検討

「技術を核とする地域振興」関連施策体系図

	59年度予算要求額（百万円）
Ⅰ．基本的方向付け	
(1)国	
① 地域技術連絡会議（立地公害局）	10
② テクノポリス推進調査（立地公害局）	17
Ⅱ．フィージビリティ・スタディー	
(1)国	
① 地域プロジェクト調査（立地公害局）	3
② ファインセラミックス試験センター（生活産業局）	10
Ⅲ．技術開発	
(1)産学官共同研究	
① 重要地域技術研究開発制度（工業技術院）	198
② 地域フロンティア技術開発事業（中小企業庁）	1,578
(2)民間	
① 重要技術研究開発費補助金地域技術枠（工業技術院）	105
② 技術改善費補助金〔地域産業枠〕（中小企業庁）	1,343
(3)国	
① 地域試の特別研究（工業技術院）	2,568の内数
② 国立機関技術研究開発費（工業技術院、中小企業庁）	56
(4)地方公共団体（公設試）	
① 技術開発研究費補助〔共同研究枠、産学共同研究枠等〕（中小企業庁）	403
Ⅳ．技術指導・交流・情報提供事業	
(1)国（国立試）	
① 地域技術交流センター（工業技術院）	35
② 地域技術指導事業（工業技術院）	6
③ 工業技術連絡会議（工業技術院）	
(2)地方自治体等（公設試）	
① 技術指導施設費補助（中小企業庁）	482
② 技術指導事業費補助（中小企業庁）	535
(3)中小企業事業団	
① 技術移転・交流促進〔ブロック技術交流事業等〕（中小企業庁）	100
Ⅴ．設備投資	
(1)民間及び地方自治体	
① 工業再配置補助金の活用〔試験研究施設、第三セクター等〕（立地公害局）	4,874の内数
(2)民間	
① 地域技術振興特利（立地公害局）	133

企業で将来進めたいと考える技術開発研究



図表Ⅲ－10 事項別による企業の将来に向けての技術開発研究
（構成比%）

図表Ⅲ－11 研究事項別の研究内容ベスト5

研究事項	研究内容	%
1.新技術の基礎研究（57社）	1.ファインセラミックス関係	18
	2.エレクトロニクス関係	16
	3.バイオテクノロジー関係	9
	4.有機化学関係	9
	5.新材料関係	7
2.新製品の開発研究（107社）	1.ファインセラミックス製品	8
	2.メカトロ化、ロボット化製品	7
	3.食品、農産物加工製品	7
	4.新建材	6
	5.電子材料（部品）	4
3.製品の高級化・高機能化の研究（97社）	1.自社製品の高級化	16
	2.金属関係の製品	10
	3.高分子材料	7
	4.半導体・IC関係	6
	5.メカトロニクス	4
4.原材料の転換の研究（51社）	1.安価な原料への転換	12
	2.産業廃棄物の利用	4
	3.有機高分子材料	3
	4.金属材料	3
	5.電子部品	3
5.省力化・自動化の研究（100社）	1.全般的に生産設備の自動化・省力化	19
	2.各工程のロボット化	12
	3.加工・組立工程の自動化	8
	4.FMS化	6
	5.検査・計測の自動化	6
6.代替エネルギー開発研究（17社）	1.廃棄物利用	29
	2.太陽熱利用	18
	3.廃熱利用	11
	4.石炭利用、海水熱利用	6
7.公害処理技術の研究（33社）	1.廃水処理関係	30
	2.汚泥処理	12
	3.悪臭対策	12
	4.騒音・振動対策	9
	5.廃油処理	9

テクノポリス開発計画における産業技術振興機構の概要

県名	地域名	名　　称	設立日時	基本財産等	業　　務　　概　　要
福岡 佐賀	久留米 鳥　栖	(財) 久留米・鳥栖地域技術センター	設立発起人会 昭和58年10月13日 設立認可 昭和58年11月1日 設立登記 昭和58年11月10日	(設立当初) 基本財産5600万円 債務保証基金1億1100万円 (昭和65年度までに) 基本財産5億円 債務保証基金3億5500円	・研修会 ・技術情報の収集、提供 ・新技術、新製品の開発支援の債務保証及び低利融資 ・技術開発の共同研究、受託研究の斡旋
熊本	熊本	(財) 熊本テクノポリス財団	設立発起人会 昭和58年11月19日 設立登記 昭和58年12月3日	(設立当初) 基本財産3000万円 (昭和65年度までに) 基本財産9000万円	・技術研修 ・情報検索、地域情報システムの開発 ・技術開発及び県内企業に対する技術開発支援
		(財) 熊本テクノポリス技術開発基金	設立発起人会 昭和58年11月19日 設立登記 昭和58年12月3日	(設立当初) 基本財産3000万円 債務保証基金1億円	・中小企業技術者研修 ・研究開発型企業への債務保証及び低利融資 ・社会システム導入の調査研究
大分	県北 国東	(財) 大分県地域技術振興財団	設立発起人会 昭和58年12月9日 設立登記 昭和58年12月15日	(設立当初) 基本財産1000万円 債務保証基金5000万円 (昭和60年度までに) 基本財産1000万円 債務保証基金1億5000万円	・人材育成センターの設置 ・研究開発型企業への債務保証 ・社会システム導入の調査研究
大分	県北	(社) 大分県地域経済情報センター	設立 昭和55年4月1日		・情報検索研修 ・大分県OAテクノプラザ設置 ・本社と支社を結ぶローカル・エリア・ネットワークの形成 ・同センターと市町村間のファクシミリ・ネットワークの形成
	国東	(財) 大分県高度技術開発研究所	設立発起人会 昭和58年12月9日 設立登記 昭和58年12月15日	事業費の見込み 約2億6000万円 以降毎年度約5000万円	・技術研修、技術相談 ・地域フロンティア技術開発事業
宮崎	宮崎	(財) 宮崎県産業技術振興機構	設立発起人会 昭和58年12月5日 設立登記 昭和59年1月19日	(設立当初) 基本財産1000万円 債務保証基金3599万円 (昭和62年度までに) 基本財産1000万円 債務保証基金9000万円	・中小企業技術者研修 ・技術情報の提供 ・研究開発型企業への債務保証 ・産学官共同研究
鹿児島	国分 隼人	(財) 鹿児島県産業技術振興協会	設立許可 昭和58年6月1日 設立登記 昭和58年6月14日	(設立当初) 基本財産5025万円 債務保証基金6666　万円 (昭和65年度までに) 基本財産3億円	・技術者研修、技術シンポジウム及びセミナー開催、大学の公開講座支援 ・研究開発に必要な研究者、技術者など人材情報提供 ・研究開発型企業への債務保証 ・かごしまテクノクラブ等の技術交流促進 ・先端技術研究会設立、産学官によるテクノポリスフェア開催

展　示　会　場

❖ 主な展示品目 ❖

（会社　五十音順）

岩崎通信機株式会社

イ）ＦＦＴ・シグナル・アナライザー —— ＳＭ-2100Ａ
ロ）ストレージスコープ —— ＴＳ-8123
ハ）スペクトル・アナライザー —— Ａ-880
ニ）プロッタ —— ＳＲ-6620
ホ）デジタルマルチメーター —— ＳＣ-7404
ヘ）マルチ・ロガー —— ＳＣ-7501
ト）ポータブル・シンクロスコープ —— ＳＳ-5711Ｄ
チ）ディジタルメモリスコープ —— ＤＭＳ-6440

福岡市博多区博多駅前3-19-5
博多石川ビル６階
電話(092)472-3071

株式会社 大 熊 商 会

日本データーゼネラル　ディスクトップ　ジェネレーション　Model．20

福岡市東区多の津1丁目1番5号
電話(092)622-3060

九州沖通信機株式会社

イ）if 800モデル50(ＦＤＤタイプ、カラー) ――― ＩＦ80155
ロ）オキ・コピーボード“かわら版”――― ＩＢ-１ ― 〈会員控室にて展示〉
ハ）パーソナルプロッタ(岩通製品) ――― ＳＲ-6620，ＳＲ-6901
ニ）プログラマブルデータロガー(岩通製品) ―― ＳＹ-8502

福岡市中央区舞雑2丁目2番3号
電話(092)712-2232

九州電子機器サービス株式会社

イ）東芝製パーソナルコンピュータ　パソピア16
ロ）理化電機工業㈱製　多ペンレコーダ――― Ｒ-54
ハ）　〃　アナログデジタルＸＹプロッタ――― ＲＹ-101Ａ
ニ）タケダ理研工業㈱製コンピューティングロガー――― ＴＲ2731/41
ホ）　〃　コンピューティングデジタルマルチメータ―― ＴＲ6877Ｄ

（本　　社）福岡市南区高宮1丁目4番11号
電話(092)531-5831
（システム営業部）福岡市博多区博多駅東1丁目13番1号
電話(092)481-0055

九州ナショナル電子計測株式会社
株式会社　サ ン エ ス 計 測

〈屋外展示車〉

イ）パーソナルコンピューター―Operate 7000シリーズ
ロ）ディジタルプロッタ ――― ＶＰ-6800シリーズ
ハ）ワードプロセッサ ――― パナワード2200
ニ）ＦＦＴアナライザ ――― ＶＳ-3310Ａ
ホ）外径寸法測定装置 ――― ＶＳ-6101Ａ
ヘ）騒音計 ――― ＶＳ-3701Ａ
ト）赤外線放射温度計

福岡市博多区博多駅東1丁目14番25号
電話(092)431-7195
福岡市博多区中呉服町4丁目19番地
電話(092)281-6705

シャープシステムプロダクト株式会社 福岡支店

イ）日本語ワードプロセッサ――WD-2700

ロ）　〃　――WD500

福岡市博多区博多駅前1-4-1
電話(092)481-3441

新川電機株式会社 福岡営業所

(代理店)横河北辰電機株式会社
(〃)横河ヒューレットパッカード株式会社

イ）データ集録解析処理コントロールシステム――3497A形
ロ）　〃　――9816S形
ハ）　〃　――7475A形
ニ）　〃　――FP-100形

福岡市博多区博多駅南2丁目11番12号
電話(092)451-1747

株式会社 東海医理科

BAS 100 エレクトロケミカル アナライザー
(バイオアナリティカル社製)

東京都千代田区内神田3-2-12
クリハラビル4F
電話(03)254-0052

株式会社 西日本ビジネス

イ）オリベッティ英文ワードプロセッシングシステム――2010型
ロ）オリベッティワードプロセッシング電子タイプライター――ET351/DF型
ハ）オリベッティ電子タイプライターET225型と
NECパーソナルコンピュタとの連動システム

福岡市東区馬出5丁目2番19号
電話(092)651-8213

有限会社 日 厚 計 測

イ）回転リングディスク電極装置
ロ）ジュアルポテンショガルバノスタット
ハ）ポテンショスタット
ニ）ファンクションゼネレーター
ホ）充放電装置

神奈川県厚木市緑ヶ丘２丁目10番４号
電話(0462)24-3328

パナファコム株式会社 福岡営業所

イ）パーソナルコンピュータPANAFACOM C-280DS ― CK01L-B
ロ）カラーディスプレイ装置 ― CK06C-A
ハ）ＪＩＳキーボード装置 ― CK07A-A
ニ）24ドットプリンタ装置 ― CK27A-A

福岡市博多区博多駅前1-5-1
朝日生命福岡ビル
電話(092)472-7056

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
電話(03)716-3235

理 研 電 子 株 式 会 社 福岡出張所

イ）X－Y，Tレコーダー ― D-72DG
ロ）X－Y，Tレコーダー ― F-42DG
ハ）X－Yレコーダー ― F-３DG
ニ）X－Yレコーダー ― F-５C
ホ）X－Yレコーダー ― F-35
ヘ）ペンレコーダー ― SP-H12

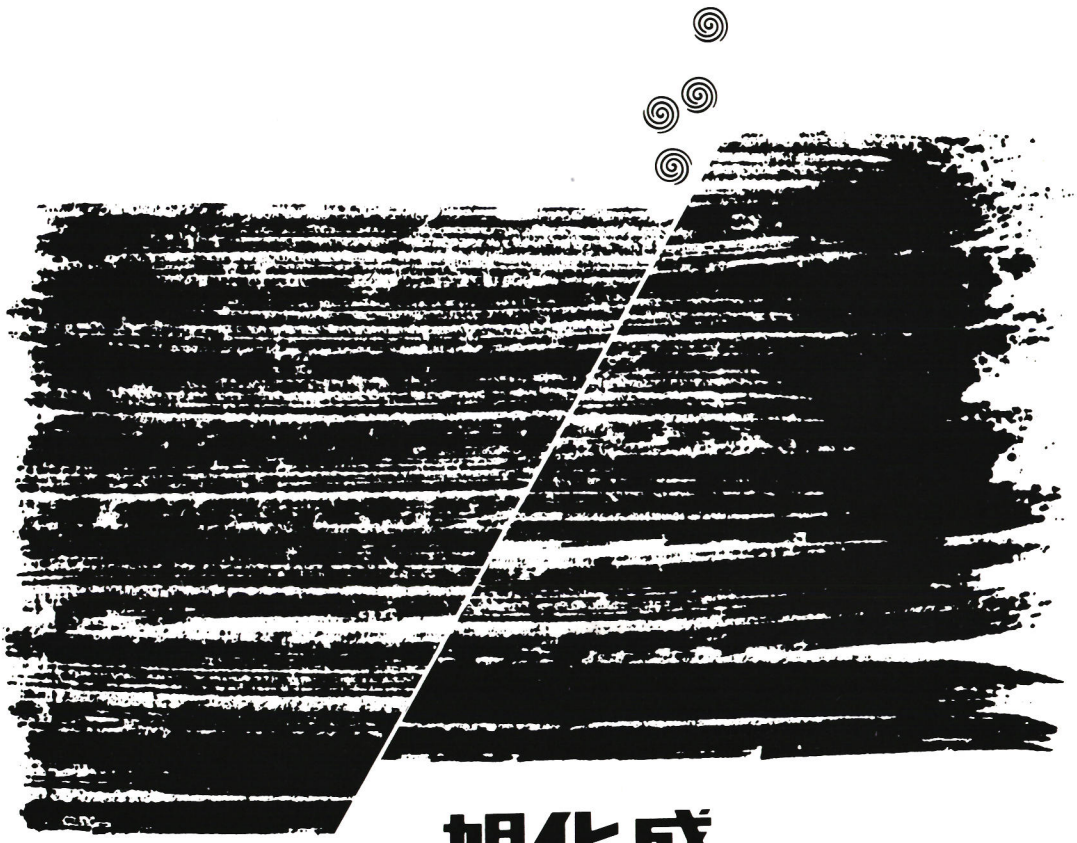
福岡県粕屋郡志免町南里332
電話(092)935-0846

現代の海幸彦、イオン交換膜。

現在、わが国の食料塩は、すべて海水を濃縮する『イオン交換膜法』によってつくりだされています。旭化成の技術から生まれるのは、その内およそ50%。また逆に海水やかん水（塩分を含む水）を淡水化する飲料水製造設備などにも同じ技術が生かされています。

旭化成のイオン交換膜技術は、食料塩・飲料水の製造に用いられるだけではありません。特に、イオン交換膜法によるカ性ソーダ製造技術の確立は、世界に先駆けた革新的なものとしてエネルギーの省力化、生産性の向上に力を発揮しています。

旭化成はこのような高機能性膜はもとより、繊維、合成樹脂、住宅、建材、機能製品、医用機器など幅広い分野で、個性的な明日の技術を探りつづけています。



旭化成

交換膜事業部
〒100　東京都千代田区内幸町1－1－1　（インペリアルタワービル）
電話　03－507－2435

基礎化学原料・繊維・合成樹脂・樹脂製品・合成ゴム・化学品・化薬・イオン交換膜・機能性品・住宅・健材・食品・医薬・医用機器

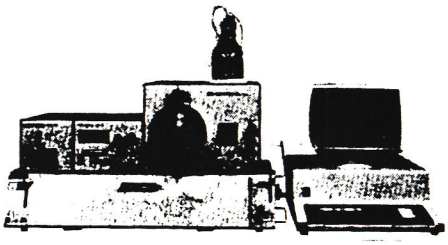
代理店

日本分光工業㈱・東芝セラミックス㈱
東京理化器械㈱・岩城硝子㈱
海上電機㈱・国際理化㈱

日本分光 高速液体クロマトグラフ

TRI ROTAR-Ⅲ

絶賛をあびたTRI ROTARに
マイクロコンピュータを内蔵
あらゆる分野で実証された
優れた送液性能に
抜群の操作性・機能性を
新たにプラスして
今 喝采のデビュー
操作性第一の設計思想で開発された
液クロの日本分光が
自信を持っておすすめする
信頼の高速液クロです



特 長

- TRI ROTARの優れた特長がすべて生かされています……
- 操作性に優れたマイコン内蔵液クロです
- 安心して使用できる操作の楽なマイコン内蔵型高速液クロです
- マイコンによりワンポンプ3種溶媒低圧混合グラジェントが行なえます
- システムの異常もマイコンがチェックします
- プログラム・ファイルを記憶できます

営業品目

ワグネルポット・万国共通摺合硝子器具・真空ポンプ類・耐熱耐圧硝子器具類・一般化学機械類・石英硝子細工各種・エアーフィルター類・パイピング硝子類・硝子繊維類・温度計・化学体積計・比重計類・機械分析

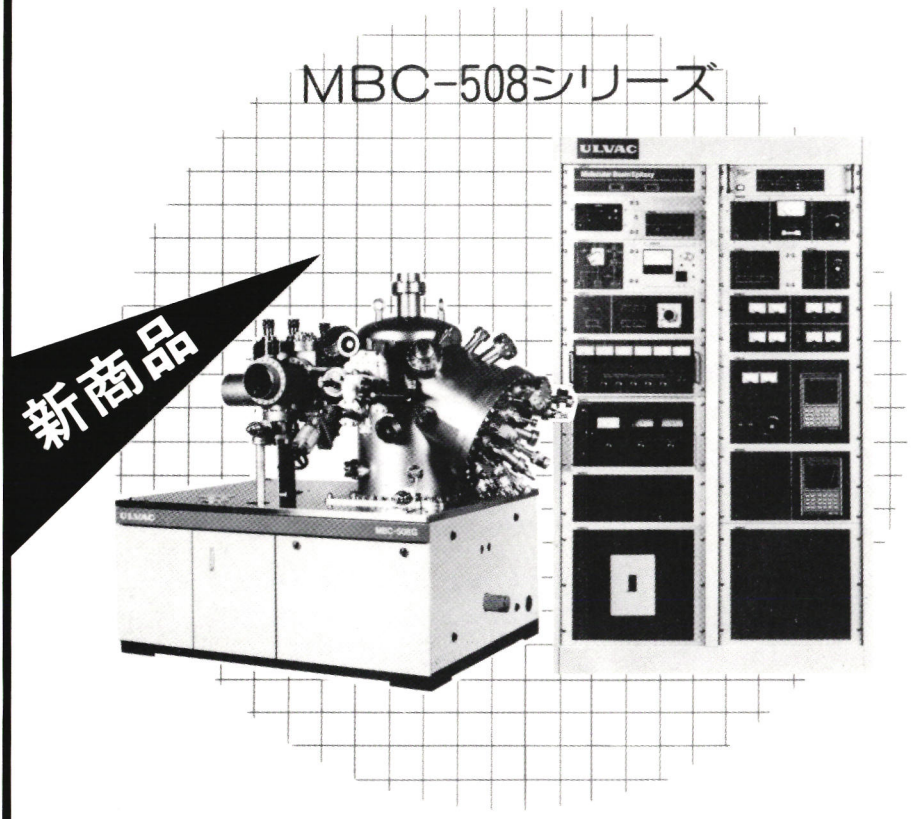
旭製作所 福岡営業所

本社 〒812 福岡市東区箱崎1丁目6番7号 TEL (092)651-3658番(代)
〒864 熊本県荒尾市高浜字柿原1978 TEL (09686)8-2121番(代)

標準型　多角化する研究・開発や生産装置への移行に対応できます。

分子線エピタキシ装置

MBC-508シリーズ



化合物半導体用として新しく商品化致しました。

●モジュール化によって多くの目的に対応することができます。
Basic system(試料準備室＋成長室)に各モジュールを組合せます。

■組合せの例

◎Basic system＋分析室
◎Basic system＋処理室
◎Basic system＋分析室＋処理室
◎上記システムとイオンビームエピタキシやMOCVDとの組合せ

●モジュール化によって装置の用途を実験から生産に移行することが容易です。また、ワンパス方式によるインライン化も可能です。

創造と技術の ULVAC

日本真空技術株式会社
東京営業部：〒104 東京都中央区京橋1-10-3 ☎03(535)6381
大阪営業部：〒530 大阪市北区梅田1-11-4 ☎06(345)1051

アルバック-ファイ株式会社
本社・営業部：〒253 茅ヶ崎市萩園2500 ☎0467(85)6222

25周年

NF ユニーク&オリジナル
NF ELECTRONIC INSTRUMENTS

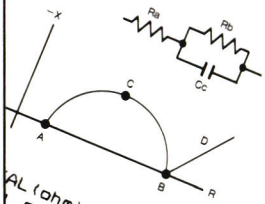
ここでも活躍、S-5720

ケミカル・インピーダンス測定システム8501



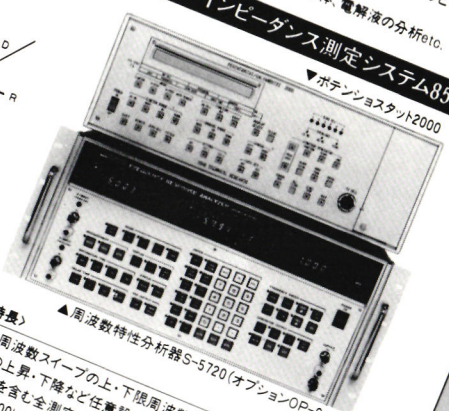
●システム8501とコンピュータとの組合せ例(パーソナルコンピュータ、X-Yプロッタ、CRTディスプレイ、フロッピーディスク、ドットプリンタ)＊ソフトウェアはご注文により作成いたします。
〈アプリケーション例〉金属腐蝕の解析/電池の性能評価/塗装・塗膜の特性分析/誘電体、電解液の分析etc.

〈腐蝕解析例〉



AL(ohm) IMAG(ohm)
.835k -21.2k
737k -26.3k
194k -32.7k
28k -40.5k
04k -50.1k
2k -61.6k
7k -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-5720(オプションOP-01付)

〈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。●不測の停電に際しても、データは完全保存される安全設計。
※0.0001Hz～10kHz帯域用のシステム8502もあります。

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-5720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1/6～1/10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。

エヌエフ

株式会社エヌエフ回路設計ブロック
本社・工場・横浜市港北区綱島東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



"Chameleon" Reagents

試　薬　一般分析用　精密分析用
生化学用　臨床検査用

化成品　高純度工業薬品
特殊規格無機有機合成品

触　媒　特殊規格無機有機触媒

高速液体クロマトグラフィー用試薬
ガスクロマトグラフィー用（担体、液相、充填剤、標準試料）
残留農薬、PCB分析用試薬
有害金属測定用試薬
ペルフルオル化合物（ペルフルオル－n－ペンタン他）
元素分析用試薬　アンビドロン　粒状銀他
元素分析用標準試料　（有機微量分析研究懇談会委員会検定品）
No.1（アセトアニリド）～No.56（シクロヘキサノンジニトロフェニルヒドラゾン）
アミノ酸自動分析装置用試薬
ニンヒドリン、メチルセルソルブ、チオジグリコール他
融点測定用標準試料　（No.1アゾベンゼン～No.8コハク酸）
ウラン化合物　（酢酸ウラニル、硝酸ウラニル）
アルキルアルミニウム化合物　（トリエチルアルミニウム　他）

認証表示・JIS表示許可工場

キシダ化学株式会社

本社営業所　（〒541）大阪市東区道修町2丁目5　TEL　06　(202) 0451 (代)
本社・工場　（〒571）大阪府門真市常称寺町10－2　TEL　0720 (81) 4561
東京営業所　（〒103）東京都中央区日本橋本町4丁目13　TEL　03　(270) 3001 (代)
九州営業所　（〒813）福岡市東区大字多田羅字6ノ坪1704-2　TEL　092　(622) 0422 (代)

計測システム、制御システムの御相談は当社へ!!
マイコン、ミニコンシステムの御相談も御待ちしています。

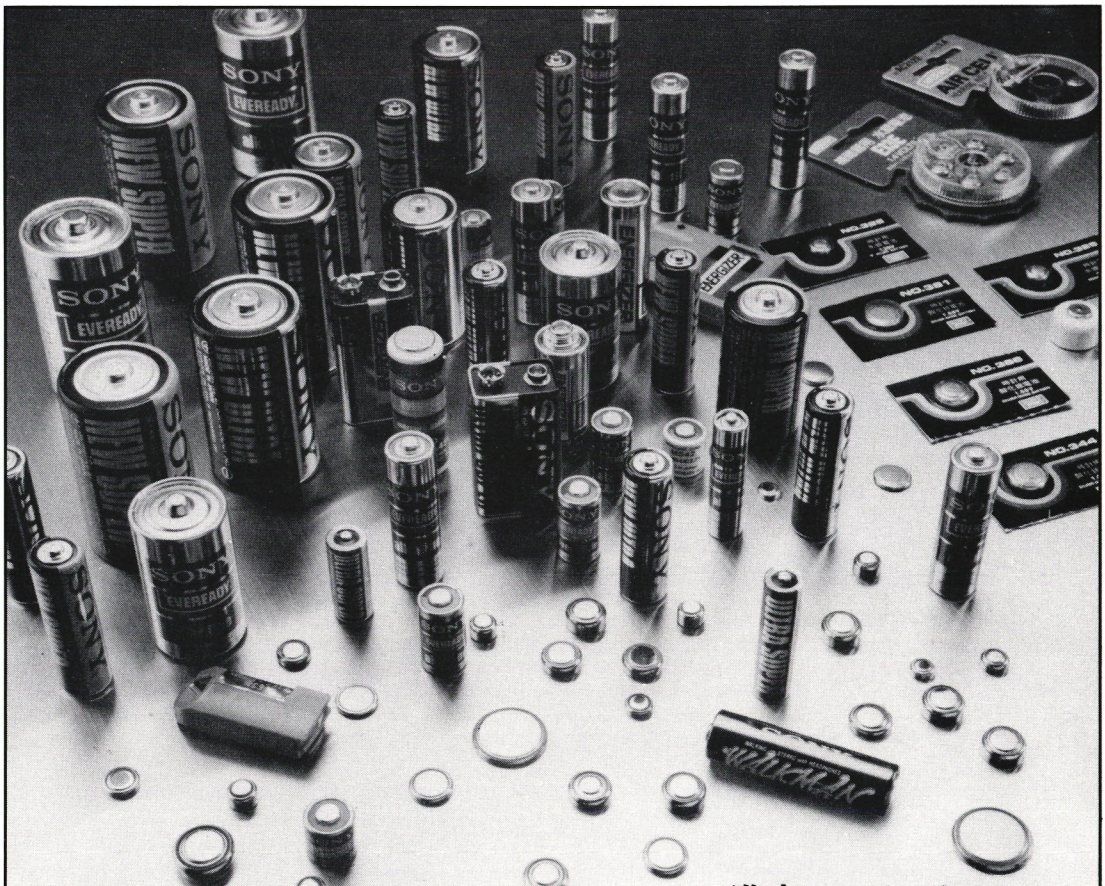
〈取 扱 製 品〉

東京芝浦電気㈱	He-Neレーザ. Arイオンレーザ. ルビーレーザ. YAGレーザ. TOSBAC UX-300 . TOSBACシリーズ7. ワードプロセッサ.パーソナルコンピュータ. オフィスコンピュータ シンクロスコープ. TVカメラ. FAX. 半導体 ……
㈱溝尻光学工業所	レーザードプラー流速計. マッハツェンダー装置. シュリーレン装置. ホログラフィー. 分光器. ショックチューブ ……
岩崎通信機㈱	シンクロスコープ. デジタルメモリー. カウンター. デジボル ……
理化電機工業㈱	多ペンレコーダ. XYレコーダ. 温度計 ……
㈱菅原研究所	ストロボスコープ. マイクロフラッシュ. トルクメータ. 振動計 ……
㈱大阪真空機器製作所	ターボポンプ. ロータリーポンプ. 他各種真空装置 ……
山菱電機㈱	直流電源. 交流電源. スライダック ……
島田理化工業㈱	超音波. マイクロ波. ……
目黒電波測器㈱	ひずみ率計. Qメータ. 標準信号発生器 ……
㈱ナック	高速度カメラ. 画像処理 ……
東京光学機械㈱	照度計. 輝度計 ……
日本コンデンサ工業㈱	直流電圧発生装置. コンデンサ ……
㈱エコー電子	マイクロ波. 電磁石 ……
タケダ理研工業㈱	デジタル温度測定器. カウンター. デジボル ……
アイ電子測器㈱	スモールビジネスコンピュータABCシリーズ ……
兼松エレクトロニクス㈱	計算機端末. カシオタイピュータ. シャープライタ. CRTディスプレイ ……
テキサスインスツルメント	OMNI800シリーズ. DS990シリーズ ……
DEC社	VAX-11ファミリー PDP-11/44
丸文株式会社	レーザ発振装置 アルゴンレーザ、クリプトンレーザ 色素レーザ・ピコ秒波長可変レーザ Nd：YAGレーザ、金属蒸気レーザ エキシマレーザ、半導体レーザ CO_2レーザ加工機 ……

代理店

九州電子機器サービス株式会社

本社／〒815 福岡市南区高宮1丁目4番11号 TEL(092)531-5831㈹ FAX(092)531-5048
システム営業本部／〒812 福岡市博多区博多駅東1丁目13番1号(ダンガミビル3F)
TEL(092)481-0055㈹ FAX(092)481-0622



進歩しつづけます。
ソニー・エバレディ電池。

機器が高級化、エレクトロニクス化する中で、それを支える電池開発にも、高度な技術が駆使されるようになりました。小型化・高性能化。ソニーのポリシーを生かし、ソニー・エバレディでは、より優れた電池を研究・開発し続けています。

いま、ソニー・エバレディは、生活の中で使用される機器から、最先端をゆく電子機器にまで、強力な電源となって、時代を動かしています。

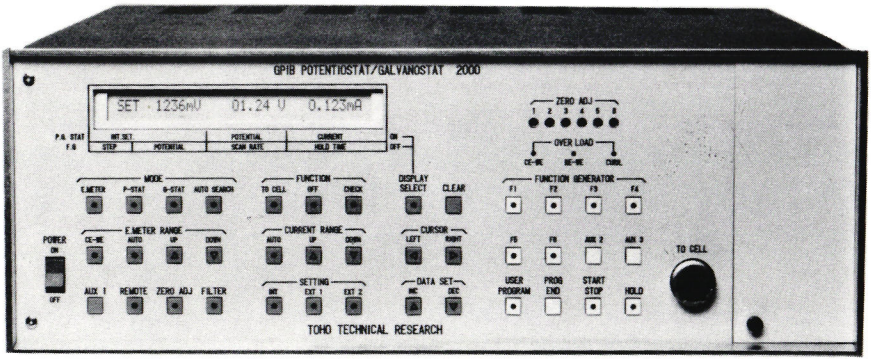
SONY®
EVEREADY®

ソニー・エバレディ株式会社　〒150 東京都渋谷区渋谷2-22-3　TEL(03)498-1311(代表)

フルGP-IB付

ポテンシオスタット・ガルバノスタット

MODEL2000



フルGP-IB機能を備えたポテンシオスタットです。ユーザ主導型のフレキシブル・システムが簡単に組立てられます。分極測定の自動化，データの自動処理，各パラメーターの自動算出，結果の自動プリント／プロットなどが容易にできます。

特　長

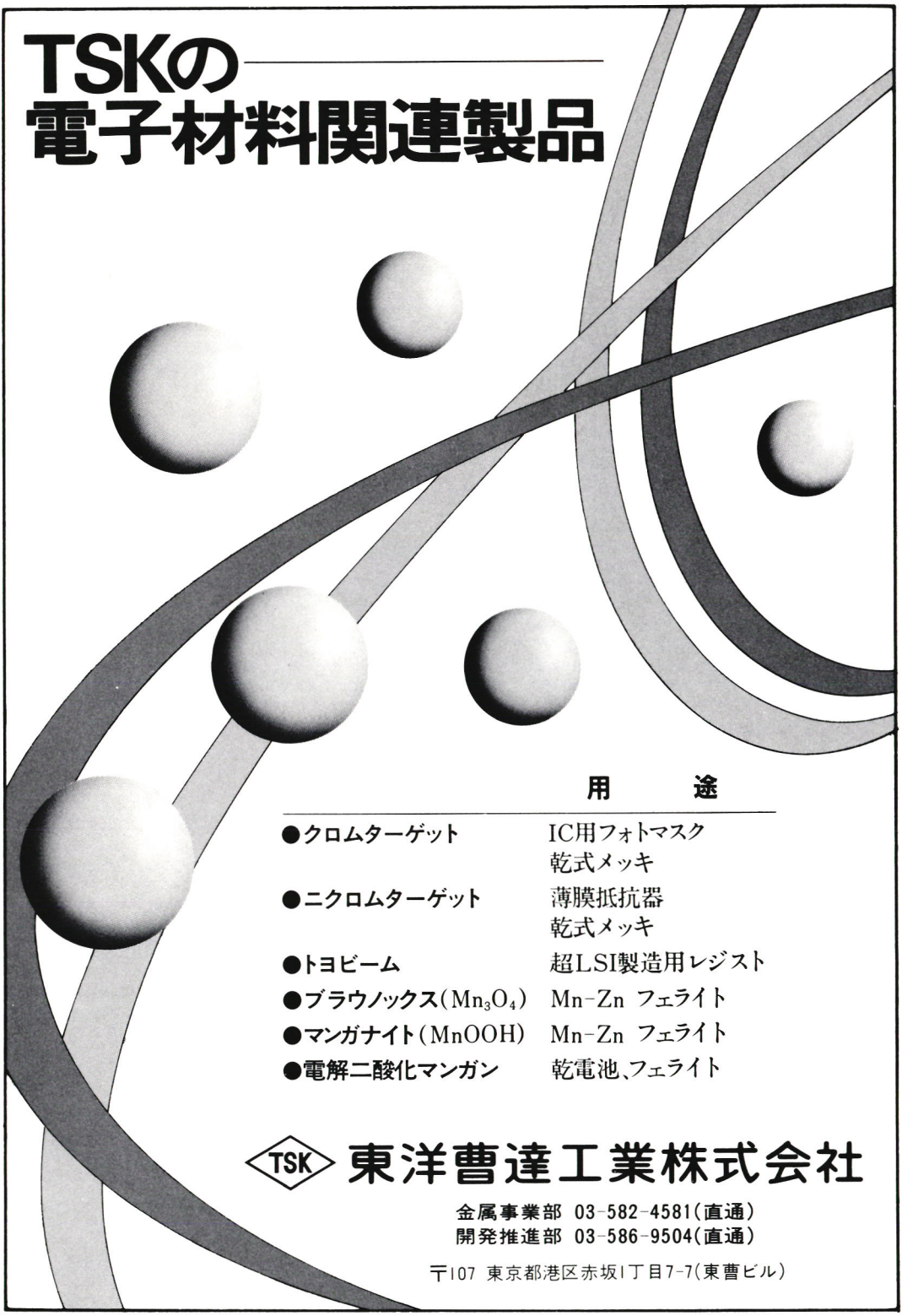
1. 高いインテリジェント機能を備えておりますのでコントローラーやプログラミングの負担が軽減されます。
   (1) オートサーチ・オートスタート
   自動的に自然電位を追跡して，その電位にポテンシオスタットを設定します。電流レンジは自動的に最適レンジに設定されます。
   (2) 電流レンジの全自動切替
   1nA（10^{-9}A）から1Aまで連続9桁のダイナミックレンジを持っております。
2. 強い耐ノイズ性
   (1) アナログ部とデジタル部はフォトカプラーで電気的に完全に絶縁されております（耐圧1000V）。計測の大敵デジタルノイズを遮断します。尚GP-IB上にいかなる装置をつけてもアナログ部（ポテンシオスタット）に影響を与えません。
   (2) A/D変換器はノイズに強い2重積分方式。データサンプリング間隔は秒6回と高速です。電源周波数ノイズ（ハム）に対する除去比もすぐれております。
3. 豊富な関連オプション装置　（別売）
   (1) 差動入力型エレクトロメーター 2024
   フローティング試料対極の接地，配管中，オートクレーブ中の測定，膜の両端の電位設定など3電極或は4電極測定。
   (2) 液抵抗自動測定，補正装置2022／2023
   (3) GP-IB付任意関数発生器FG-01。
   (4) ダイナミックインピーダンス測定装置
   （NF回路社製　S-5720）
   0.1mHz～100KHzまでの複素インピーダンスを自動的に測定記録。
   (5) クーロメーター3320他

規　格

1. 最大出力　±50V，±1A
2. 制御誤差　＜±0.1mV
3. 応答速度　＜2μs　（10Ω 1Aレンジ）
4. 入力インピーダンス　$10^{12}\Omega$
5. 最大入力電圧　±10V
6. ディスプレイ　5×7 ドット　32文字
7. 電流レンジ（フルスケール値）1μA～1A
8. 電流レンジの自動切換：各レンジの9%（DOWN）および110%（UP）
9. ガルバノスタット機能　付
10. エレクトロメーター　付
11. GP-IB機能　SH1, AH1, T5, L3, SR1, RL1, DC1, DT0, PP0, C0。
12. デリミターはCR.LF，データはASCIIコード

株式会社 東方技研　東京都町田市成瀬4940
電話0427－28－0256

TSKの電子材料関連製品



	用　途
●クロムターゲット	IC用フォトマスク 乾式メッキ
●ニクロムターゲット	薄膜抵抗器 乾式メッキ
●トヨビーム	超LSI製造用レジスト
●ブラウノックス(Mn_3O_4)	Mn-Zn フェライト
●マンガナイト(MnOOH)	Mn-Zn フェライト
●電解二酸化マンガン	乾電池、フェライト

TSK 東洋曹達工業株式会社

金属事業部 03-582-4581(直通)
開発推進部 03-586-9504(直通)

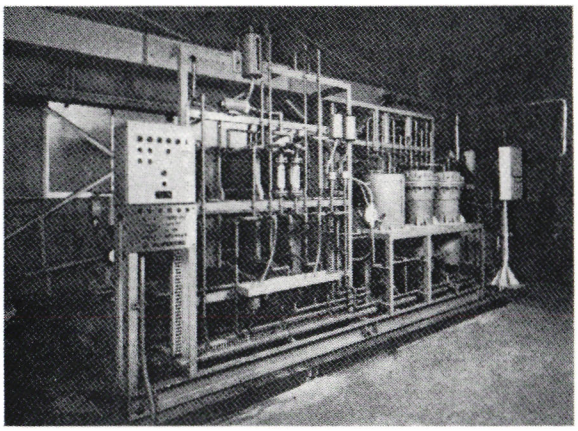
〒107 東京都港区赤坂1丁目7-7(東曹ビル)

NEOSEPTA®

膜分離技術の最先端

イオン交換膜

ネオセプタ®，ネオセプタF®



イオン交換膜ネオセプタ・ネオセプタF使用例

電気透析装置

- 海水から食塩の製造
- 海水や地下かん水の脱塩
- 産業廃水の高度処理
- メッキ廃液の処理
- 化学工業や食品工業での分離精製

電解装置

- 有機化合物の電解酸化・電解還元
- 苛性ソーダの製造

拡散透析装置

- 酸洗廃液からの酸回収

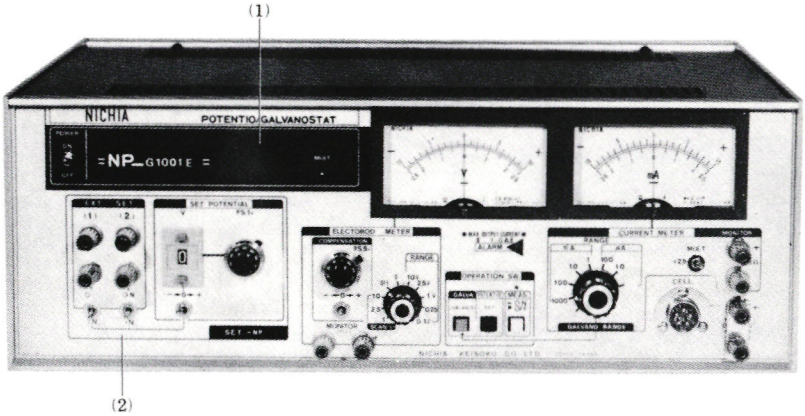
徳山曹達

特品事業部IEM部
東京本部 03—597—5120
徳山製造所 0834—31—1007

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、19.99V 2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

新製品

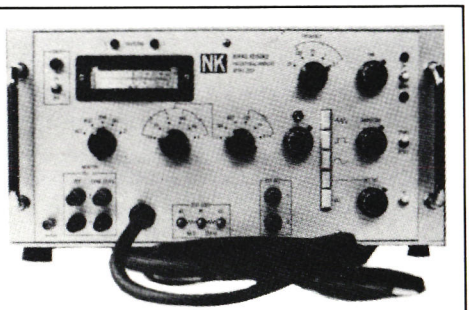
ファンクションゼネレーター内蔵型

ポテンショ ガルバノスタット

(NPGFZ-2501A)

規　格

機能 / 項目	ポテンショスタット	ガルバノスタット	ゼロシャントメーター	エレクトロメーター
電　流	±100mA			
電流レンジ	±100mA, ±10mA, ±1mA, ±100μA, ±10μA, ±1μA,			
出力電圧	±25V			
設定電位	内部 0～±5V 外部 0～±5V	0～±1V		
内部設定(1)直流	0～±5V			
電位設定精度	0.05%±1mV			
電圧計レンジ	±10V, ±1V, ±0.1V			
内部設定 (2) 正弦波 ～～	電　圧 0～±5V PEAK 周波数 0.1HZ～1KHZ			
内部設定 (3) 三角波 ∧∧ (非対称に設定可能)	電　圧 0～±5V PEAK 周波数 0.1HZ～1KHZ			
内部設定 (4) 矩形波 ⊓⊓	電　圧 0～±5V PEAK 周波数 0.1HZ～1KHZ			
電流設定精度		±0.5%以下		
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			1：1
外部設定端子 電流設定感度		FS/1V		
応答速度	5μS	10μS	5μS	
入力抵抗(RE)	10^{12}Ω			
最大入力電圧				±10V
打消電圧				±10V
変換比				1：1
変換精度				1mV以下



価格　250,000円

モニター出力

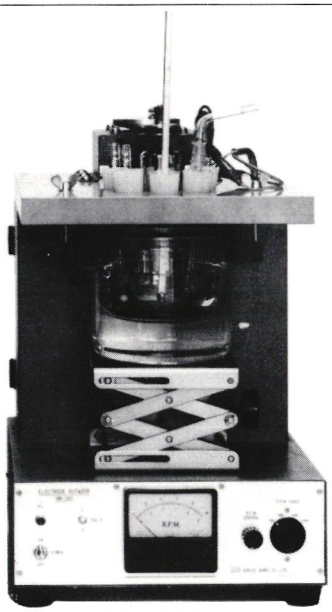
機能 / 項目	P	G	Z	E
電流検出	1V/FS			
電流検出誤差	±0.5%以下			
電流検出応答速度	10μS			
電位検出比	1：1		1：1	
電位検出誤差	2mV以下		2mV以下	
電位検出応答速度	10μS		10μS	
出力抵抗	150Ω			

営業品目

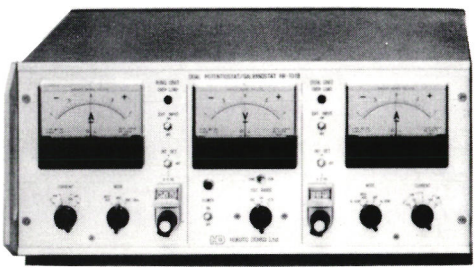
回転リングディスク電極装置
ジュアルポテンショガルバノスタット
ポテンショガルバノスタット
エレクトロメーター
プログラマーブルパワーサプライ
ポテンショスタット
自動分極装置
ポテンシャルスイパー
対数変換器
無抵抗電流計
水素透過速度測定装置
充放電装置

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

HD 回転電極ポテンショスタット/ガルバノスタット



HR-103A



HR-101B

《特　徴》

(1) 機械的振動(びびり)がないように造られています。

(2) 回転数は50rpmから10,000rpmまで任意に設定できます。

(3) 電極軸の回転数は光電式回転計により読みとれます。

(4) 回転数は、回転軸の回転数を連続的に検出して帰還制御しているため、電源電圧その他経時変化の影響は非常に少なく、常に設定回転数が保持されます。

(5) 外部からの電圧信号によって回転数の制御ができます。

(6) 電解槽の装着機構、並に電極の脱着が簡単にできます。

(7) 電極のリング、デスクは、標準品ではいずれも白金であるが、ご要望に応じてその他の金属でも作製します。

《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、クーロンメーター、エレクトロメーター、腐食計、アルマイト耐食試験機、対数変換器、回転電極、自動分極装置他

※詳細は営業課迄御連絡下さい。

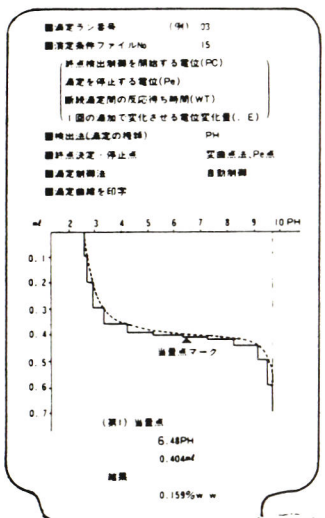
HD 北斗電工株式会社
(電気化学協会特別維持会員)

本　　社　東京都目黒区碑文谷4－22・電話 03（712）4157
　　・電話 03（716）3235～6
工　　場　厚木市上依知字上の原3028・電話 0462(85) 1014
大阪営業所　大阪府茨木市蔵垣内1-2-10・電話 0726(26) 6441

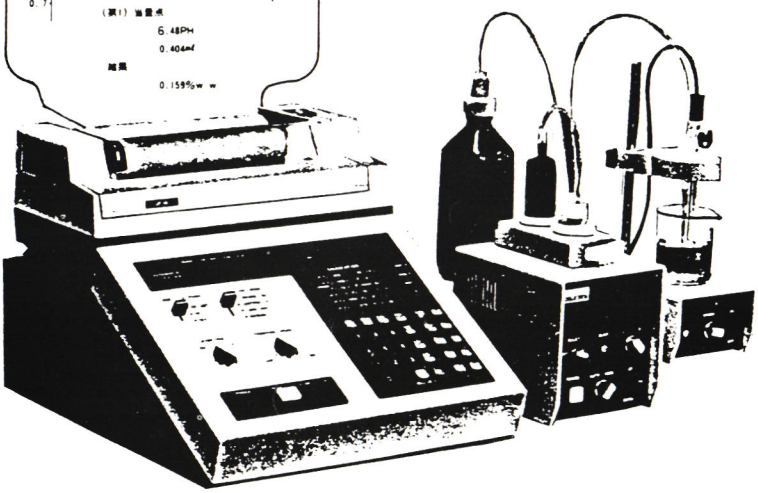
時代の要請にお応えして…

あらゆる滴定分析のご用途に
高い信頼性と、快適な使いやすさ、
それに正確なレポートをおとどけします

MCII グラフイックプリンターマイコン制御方式 自動滴定装置 GT-01型



- 精密・迅速に終点を自動的に検出します。
- 滴定条件のファイル指定式の簡便さに変更容易な扱いやすさをプラスしました。
- 試料条件のキーインにより濃度計算ができます。
- リアルタイムの大型の滴定曲線をプロットして、当量点、条件、データを印字します。
- ビュレットの取換え容易。
- オートサンプラー接続可能。



カタログ進呈

三菱化成工業株式会社 分析機器部

本　　社　東京都千代田区丸の内2－5－2（三菱ビル）〒100 ☎(03) 283-6715
大阪支店　大阪市東区伏見町5－1（大阪明治生命館）〒541 ☎(06) 208-4601
東京支店　東京都千代田区丸の内2－5－2（三菱ビル）〒100 ☎(03) 283-6084
名古屋支店　名古屋市中村区名駅3－28－12(大名古屋ビル）〒450 ☎(052) 562-2551
九州支店　福岡市博多区中州5－6－20(福岡明治生命館）〒810 ☎(092) 291-8891
広島営業所　広島市中区袋町4－25（明治生命広島ビル）〒730 ☎(0822) 48－4591

ポテンシオスタット・ガルバノスタット
V10-PG



本装置は，最新技術を駆使した最新鋭ポテンシオスタット・ガルバノスタットです。電気分析の新しい分野を拓く研究室の担い手として必ずや御満足いただけるものと確信致します。

特　　長

① **3用途の使い分けはワンタッチ切換**
ポテンシオスタット
ガルバノスタット
エレクトロメーター
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。

② **標準装備された自然電極電位および電流測定機能**
光化学反応の研究に威力を発揮する自然電極電位および自然電極電流の測定機能を標準装備しています。

③ **CPU制御による自動加電圧機能**
CPU 制御による自動加電圧機能を標準装備しています。

④ **大きくゆとりある電解電圧範囲**
電解電圧は ± 100V まで可能です。

⑤ **4電極機能を標準装備**
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。

⑥ **リミッター回路を新設**
過大電圧・過大電流に対し，リミッター設定値をホールドし，設定値以下で，自動復帰します。

⑦ **ソフトスタートで試料を保護**
電極への電圧印加をなめらかに行いますのでスタート時に発生する過大電流による試料の変質等を防止します。

※ 必要に応じ JIS 標準ラックに装着する 事ができます。

よりいっそうの性能向上のため、おことわりなしに仕様・外観・付属品を変更することがあります

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
本社　京都市伏見区下鳥羽浄春寺前町28
〒612 電(075)611－4311(代)

東京支店 ☎(03)667－9011　札幌営業所 ☎(011)731－2391
大阪支店 ☎(06)338－8901　土浦営業所 ☎(0298)22－1918
名古屋支店 ☎(052)701－6131　静岡営業所 ☎(0542)45－4937
福岡支店 ☎(092)611－9161　四日市営業所 ☎(0593)46－2608
京都支店 ☎(075)681－8261　富山営業所 ☎(0766)24－3222
東北支店 ☎(0222)22－8140　神戸営業所 ☎(078)577－7951
中国支店 ☎(0822)82－3281　岡山営業所 ☎(0862)22－7202

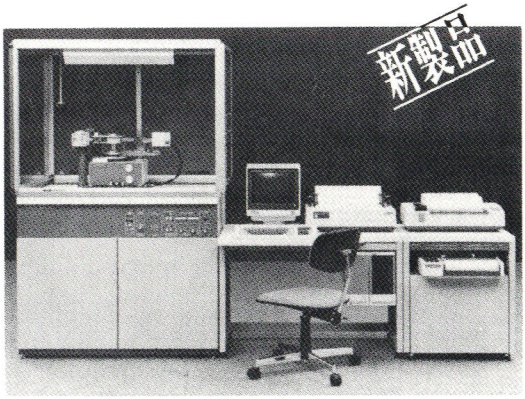
58.11(A)Ti

Rigaku

新分野をひらく

同時処理と高速化を実現

理学/新形X線回折装置
ガイガーフレックス New RADシリーズ



マルチCPU方式を導入した**New RAD**シリーズは、データ処理の多様化・高速化に対応した数々の優れた機能を備えています。

■JCPDS粉末回折フルファイル(約40,000枚)の検索が可能で、しかも従来のシステムより短時間で行なえます。

■データ処理と試料測定の同時処理が行なえます。

■2台のゴニオメータを異なる測定パラメータでコントロールし、同時測定が行なえます。

新材料の開発に

理学/レーザー法熱定数測定装置PS-7

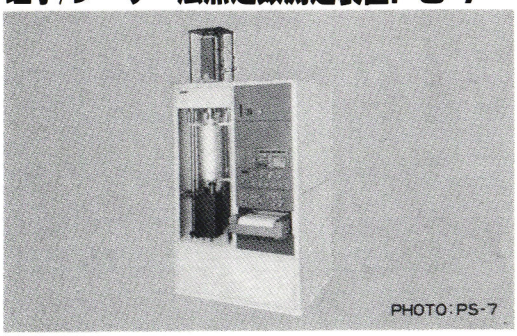


PHOTO:PS-7

測定温度範囲がひろいため、セラミックス、金属、高分子などの測定にすぐれた成果をあげ、材料開発、評価に有用な情報を提供します。

測定温度範囲	標準形・室温～1000℃ 高温形・室温～1500℃ 低温形・－150℃～300
試料寸法	8～10mmφ×0.8～3mmt
温度変化測定	接触法:熱電対 非接触法:赤外線検出器
対象試料	金属、セラミックス、高分子

※他に1800℃、2200℃の装置も製作いたします。

理学/超高温TG-DTA測定装置

測定温度範囲	室温～1700℃
測定雰囲気	空気中,不活性ガス中(ガスフロー可)
試料量	0.1cc, 0.3cc

理学電機株式会社

東京都千代田区神田駿河台2-8　鳥川ビル
電話 東京(03)295－3311(大代表)

●大阪営業所(0726)96-3387(代)●名古屋営業所(052)931-8441(代)●九州営業所(093)941-2742(代)
●茨城営業所(0298)52-3911(代)●仙台営業所(0222)64-0446(代)●札幌出張所(011)251-4798(代)●広島出張所(082)263-8602(代)

只今市場占拠率　No. 1

オリベッティ電子タイプライター

PRAXIS型ポータブルよりETS型英文ワープロまで

ETS型英文専用機はもとより、西日本ビジネスが開発したNBプリンターインターフェイスを御使用になりますと、お手持ちのパソコンとオリベッティ電子タイプライターを接続して英文ワープロになります。

フルラインでニーズに答えるオリベッティ

お問合せは　オリベッティ特約店　㈱西日本ビジネス

本　　社　福岡市東区馬出5丁目2－19
TEL　092（651）8213㈹
宮崎営業所　宮崎市恒久2丁目16－1
TEL　0985（54）0748
其の他　各県オリベッティ特約店

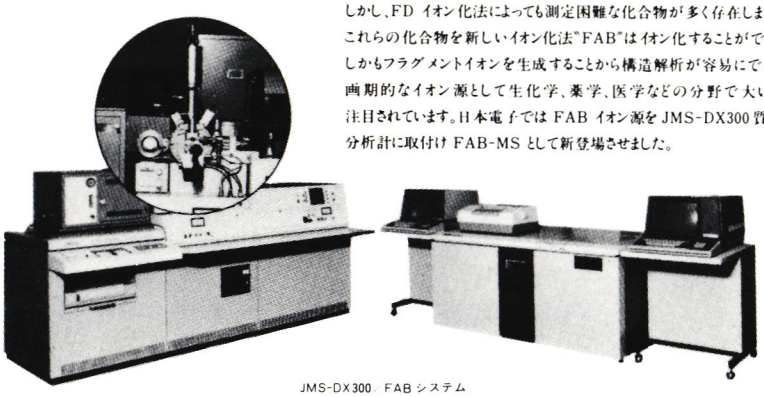


FAB-MS 新製品

難揮発性物質のための新しいイオン化法

Fast Atom Bombardment (FAB)

難揮発性有機化合物や熱に不安定な化合物の質量分析法として、FD-MS が非常に有用な手段として幅広い分野で使用されています。しかし、FD イオン化法によっても測定困難な化合物が多く存在します。これらの化合物を新しいイオン化法"FAB"はイオン化することができ、しかもフラグメントイオンを生成することから構造解析が容易にできる画期的なイオン源として生化学、薬学、医学などの分野で大いに注目されています。日本電子では FAB イオン源を JMS-DX300 質量分析計に取付け FAB-MS として新登場させました。



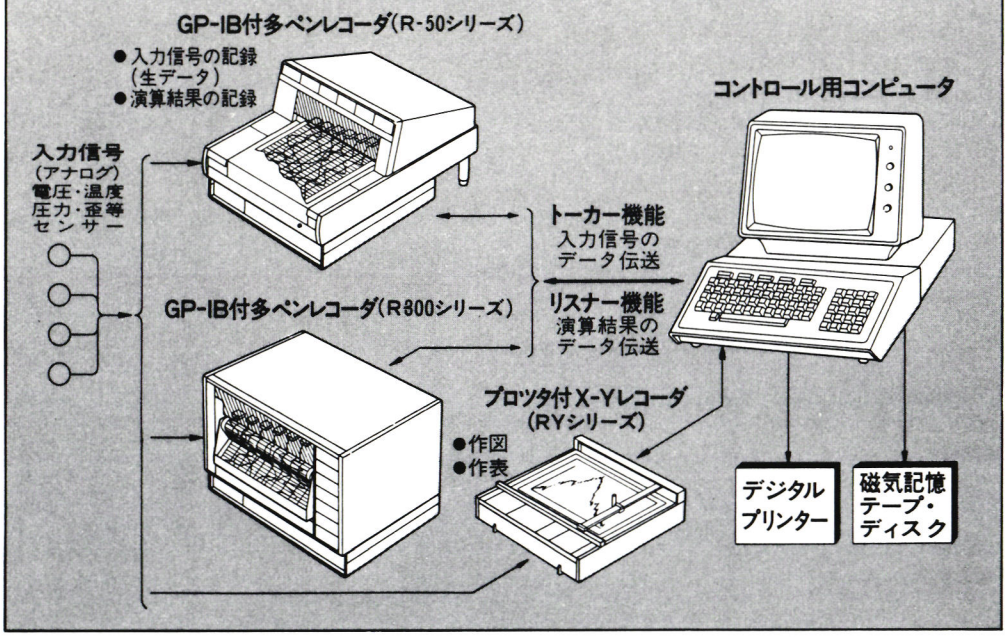
JMS-DX300／FAB システム

Serving Advanced Technology

JEOL 日本電子

東京事務所　100 東京都千代田区丸の内3 3 1・新東京ビル☎(03)211－8611
本　社・昭島製作所　(0425)43－1111　　東京第二事務所　(03)348－6321
札 幌(011)721 9680　仙 台(0222)22 3324　筑 波(0298)24 1286　名古屋(052)581 1406
大 阪 (06)304 3941　広 島(082)248 2831　高 松(0878)21 8487　福 岡(092)411 2381

理化電機工業株式会社　多ペン・X－Y レコーダ　データ処理システム



コンピュータと接続するレコーダ

第51回大会実行委員会

委員長	柳ヶ瀬 勉	(九大総理工)			
副委員長	安河内 一夫	(熊 大 工)	佐伯 晴男	(徳山曹達)
委 員	荒井 弘通	(九大総理工)	二村 芳甫	(日本鉱業)
	石橋 信彦	(九 大 工)	林 安徳	(九 大 工)
	植田 安昭	(九 工 大)	東 敬	(〃)
	小野 宏	(旭 化 成)	福島 久哲	(〃)
	鹿川 修一	(長 大 工)	細川 邦典	(九 工 大)
	加藤 昭夫	(九 大 工)	松為 周信	(宇部興産)
	蒲田 稔	(新 日 鉄)	松田 好晴	(山 大 工)
	君塚 英夫	(九 大 理)	三浦 則雄	(九大総理工)
	佐田 俊勝	(徳山曹達)	宮地 安雄	(三井金属)
	清水 晃	(電気化学)	向井 発雄	(大阪曹達)
	白川 精一	(三菱重工)	森永 健次	(九大総理工)
	杉森 正敏	(東洋曹達)	諸岡 成治	(九 大 工)
	清山 哲郎	(九大総理工)	矢野 直之	(三井東圧)
	田丸 明生	(三菱化成)	山添 昇	(九大総理工)

電気化学協会第51回大会講演要旨集

4,000円　送料 400円

昭和 59 年 4 月 17 日印刷
昭和 59 年 4 月 24 日発行

編　集　電気化学協会第51回大会実行委員会

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
振替口座 東京55579番

印　刷　陽 明 印 刷　大野城市瓦田928-95
電話 092-582-5229


The Electrochemical Society of Japan