講演要旨集

電気化学協会

1985年 電気化学秋季大会

横浜

1985年電気化学秋季大会

講演要旨集

昭和60年 9 月30日(月), 10月1日(火), 2日(水)

東京工業大学長津田キャンパス

（横浜市緑区長津田町4259）

シンポジウム「薄膜・超微粒子の作製と応用」……〈A〉
分子機能電極……〈A〉
エネルギー貯蔵・変換の化学……〈B〉
表示素子……〈C〉
薄膜・プロセス技術，プラズマ化学……〈C〉
固体電解質……〈C〉
光電気化学……〈D〉
イオン交換膜・電解質……〈D〉
バイオメディカルサイエンスと電気化学……〈D〉
電気化学反応・測定法……〈E〉
エレクトロオーガニックケミストリー……〈E〉
第 4 回化学センサ研究発表会……〈別冊〉

社団法人 電 気 化 学 協 会

東京都千代田区有楽町 1 —12— 1　新有楽町ビル

'85年 電気化学秋季大会プログラム

1985年9月30日(月)・10月1日(火)・2日(水)　東京工業大学長津田キャンパス(横浜市緑区長津田町4259)

	第1日・9月30日(月)	第2日・10月1日(火)	第3日・10月2日(水)
A会場	シンポジウム「薄膜・超微粒子の作製と応用」 AⅠ～AⅣ(9:00～17:00)	分子機能電極 A201～A216(9:00～15:00) 分子機能電極研究懇談会 (15:00～17:30)	分子機能電極 A301～A310(9:00～12:20) 燃料電池研究懇談会 (13:00～16:00)
B会場	エネルギー貯蔵・変換の化学 B103～B125(9:40～18:00)	エネルギー貯蔵・変換の化学 B202～B223(9:20～17:20)	エネルギー貯蔵・変換の化学 B301～B319(9:00～16:00)
C会場	表示素子 C111～C120(13:00～16:00)	薄膜・プロセス技術，プラズマ化学 C202～C224(9:20～17:40)	固体電解質 C301～C319(9:00～16:00)
D会場	光電気化学 D102～D124(9:20～17:40)	光電気化学 D201～D217(9:00～15:20) イオン交換膜・電解質 D218～D224(15:20～17:40)	バイオメディカルサイエンスと電気化学 D301～D323(9:00～17:20)
E会場	電気化学反応・測定法 E101～E124(9:00～17:40)	電気化学反応・測定法 E201～E224(9:00～17:40)	エレクトロオーガニックケミストリー E301～E324, ES1, ES2 (9:00～17:40)
F会場	第4回化学センサ研究発表会 F1～F20, FS1(9:20～17:20)	第4回化学センサ研究発表会 F21～F40, FS2(9:00～17:20)	
展示会場	展示会	展示会	展示会
ミキサー会場		ミキサー　(18:00～19:30)	

講演時間(討論共)：A～F・20分，S・60分，AⅠ～AⅣ・30, 45, 60分

A会場

第1日・9月30日(月)

【シンポジウム　薄膜・超微粒子の作製と応用】
(9:00～17:00)
— 別　掲 —

第2日・10月1日(火)

【分子機能電極】
(9:00～10:00)　座長　相澤益男

A201. 導電性高分子膜電極の機能化〈Ⅰ〉ポリジビニルフェロセン－ポリピロール電極(織高研)°水谷文雄，飯島誠一郎，田辺義一，津田圭四郎

A202. 導電性高分子膜電極の機能化〈Ⅱ〉フタロシアニン－ポリピロール電極(織高研)°水谷文雄，飯島誠一郎，田辺義一，津田圭四郎

A203. 炭酸ガスの電解還元における金属ポルフィリンの触媒活性(阪大工)°池田　修，井上博史，米山　宏

(10:00～11:00)　座長　小山　昇

A204. 酸素の電解還元反応に対する熱処理鉄(Ⅲ)ポルフィリンの触媒活性(阪大工)池田　修，°岡本浩一，米山　宏

A205. 高分子Coフタロシアニン酸素還元電極の安定性(東京電機大)°山名昌男，山本元種

A206. ポリアニリン被覆電極上での電極反応(広島大工)°木谷　晧，河崎信之，吉河研一，賀屋雅詔，矢野　潤，佐々木和夫

(11:00～12:00)　座長　米山　宏

A207. ビニルビオロゲン重合体の電気化学的挙動(東工大資源研)南部洋子，°山本和俊，遠藤　剛

A208. ポリピロール／ポリチオフェン接合膜の電気化学合成(筑波大物質工学)相澤益男，°山田輝之，白川英樹

A209. アニリン誘導体電解重合薄膜／ビピリジン金属錯体系のエレクトロクロミック特性と電荷移動(東京農工大工)°中西正浩，大坂武男，小山　昇

(13:00～14:00)　座長　金子正夫

A211. プルシアンブルー類似体修飾電極(東北大工)°沢口隆博，板谷謹悟，内田　勇

A212. 酸化物ピラー化クレー修飾電極(東北大工，テキサス州立大)°板谷謹悟，A. J. Bard

A213. 粘土修飾電極による電解不斉合成(北大理・触媒研)山岸晧彦，°荒又明子

(14:00～15:00)　座長　水谷文雄

A214. 高分子錯体膜被覆による半導体電極の機能化設計(理研)金子正夫

A215. アニリン誘導体電解重合膜の電極反応(東京農工大工)°千葉和幸，大坂武男，小山　昇

A216. 白金／ルテニウム錯体ポリマー／ポリピロール積層型被覆電極の電気化学的性質（日立基礎研）°村尾健二，鈴木和弘

【分子機能電極研究会】
（15:00～17:30）

第3日・10月2日(水)

（9:00～10:00）　座長 梅 澤 喜 夫

A301. 修飾金電極における過酸化水素と酸素との独立検出（東工大工）村木広次，°藤平正道

A302. 薄膜修飾電極におけるメディーエーションのためのサイクリックボルタンメトリー（東工大総合理工）°青木幸一，徳田耕一，松田博明

A303. リポアミド構造を有する高分子修飾電極（東工大総合理工・資源研）°内田直人，青木幸一，徳田耕一，松田博明，南部洋子，遠藤 剛

（10:00～11:00）　座長 内 田 勇

A304. 電解重合膜の光応答機能（東京農工大工）°松井光清，大坂武男，小山 昇

A305. イオノフォアおよびイオン交換体含有液膜界面におけるイオン輸送と電荷分離の研究（北大理）°片岡正光，山岸睦子，富田恵一，古屋真美，梅澤喜夫

A306. 能動輸送膜電極の開発（北大理）°菅原正雄，宇都正幸，吉田仁士，梅澤喜夫

（11:00～11:40）　座長 徳 田 耕 一

A307. 化学修飾ガラス膜イオン電極の選択性（京大理）°岡崎 敏，田久正幸，前田浩平，波多野博行

A308. ゲル状液膜型クロム酸イオン選択性電極の試作とその特性－その3（神奈川工試）分銅良直

（11:40～12:20）　座長 藤 平 正 道

A309. ＳＰＥ湿度センサー（大工試）°竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二

A310. 修飾電極を用いた非等温電池の熱起電力測定の試み（東北工試）池庄司民夫

【燃料電池研究懇談会】（13:00～16:00）

1. わが国における燃料電池の開発動向（新エネルギー機構）永島正明
2. オンサイト用燃料電池のフィールドテストについて（東京ガス）菊池謙一

B 会 場

第1日・9月30日(月)

【エネルギー貯蔵・変換の化学】
（9:40～10:20）　座長 川 村 剛

B103. 硫酸電解液 BFE 型メタノール燃料電池の試作と特性（山梨大工）°渡辺政広，内田 誠，本尾 哲

B104. ガス拡散電極の応用－TFMSA を電解液とする BFE 型メタノールアノード特性（その4）（山梨大工）渡辺政広，°内田 誠，本尾 哲

（10:20～11:00）　座長 町 田 憲 一

B105. （W，Mo）Cの触媒活性に及ぼす真空加熱処理の効果－直接型メタノール燃料電池の研究(18)（日立中研）°石川 晃，川村 剛，岡本博司，工藤徹一

B106. 電極触媒（W，Mo）Cの表面状態と触媒活性－直接型メタノール燃料電池の研究（19）（日立中研）°川村 剛，岡本博司，石川 晃，工藤徹一

（11:00～12:00）　座長 渡 辺 政 廣

B107. メタノール陽極酸化に対する白金電極へのTi，Zr の添加効果（北大触媒研）°町田憲一，延与三知夫

B108. ホルムアルデヒド燃料電池(Ⅳ) Pd 添加アモルファス Cu-Zr 合金によるアルカリ性 HCHO の陽極酸化（北大触媒研，リケン，東北大金研）°町田憲一，西村勝憲，延与三知夫，戸田幸生，吉田清英，増本 健

B109. Pd-Au 合金によるギ酸の陽極酸化特性（北大触媒研）°西村勝憲，町田憲一，延与三知夫

（13:00～14:00）　座長 児 玉 皓 雄

B111. 100kW 級りん酸型燃料電池試験装置（東芝重電研）°林 宏，冨来 博，岡崎恒吉，桑原 武

B112. リン酸型燃料電池リン酸消失速度（東芝電技研）°青木 努，奈良英幸，居安巨太郎，桑原 武

B113. 触媒クラスター利用率100％のガス拡散電極，その3（O_2，H_2／TFMSA）（山梨大工）渡辺政広，°戸沢昌紀，本尾 哲

（14:00～15:00）　座長 村 田 謙 二

B114. 反応ガス分圧のガス拡散電極特性に及ぼす影響（山梨大工）渡辺政広，°宇佐美浩之，本尾 哲

B115. ガス拡散電極用ガス供給層に対するフッ化グラファイト添加の効果（山梨大工）渡辺政広，°蒔田一之，本尾 哲

B116. アルカリ型燃料電池用酸素電極触媒（九大総合理工）°堀内 甫，三浦則雄，山添 昇

（15:00～16:00）　座長 仁 科 辰 夫

B117. 溶融炭酸塩型燃料電池の開発(4)溶融炭酸塩型燃料電池長時間運転におけるセル部材の腐食（三菱電機中研，材料研）°藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明，西浦久和

B118. 溶融炭酸塩型燃料電池の開発(5)溶融炭酸塩型燃料電池5セルスタックの特性（三菱電機中研）°岡田達典，藤田洋司，松村光家，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明

B119. 溶融炭酸塩型燃料電池の開発(6)溶融炭酸塩型燃料電池の分極特性（三菱電機中研）°漆畑広明，村橋俊明

（16:00～17:00）　座長 太 田 健一郎

B120. 内部改質型溶融炭酸塩燃料電池の特性（東芝総研）°山下慶次郎，村田謙二

B121. 金メニスカス電極上における溶融炭酸塩中での酸素還元反応（鈴鹿高専，東芝総研）小倉弘幸，°伊藤八十四，村田謙二，城上 保

B122. 低圧成形電解質板を用いたMCFCの開発（東芝総研）°宗内篤夫，村田謙二

（17:00～18:00）　座長 小 倉 弘 幸

B123. 溶融炭酸塩型燃料電池系のガス電極反応．酸素還元

反応の反応機構（東北大工）°仁科辰夫，内田　勇

B124. 溶融炭酸塩型燃料電池の電極材料の高温耐食性について－Ni系材料について（大工試）柳田昌宏，宮崎義憲，棚瀬繁雄，谷本一美，児玉皓雄，仲田公夫

B125. 溶融炭酸塩型燃料電池のカソードとしての複合フェライト（横浜国大工）°大内俊夫，神谷信行，太田健一郎

第2日・10月1日（火）

（9:20～10:20）　座長　富士川　計　吉

B202. 焼結法によるPbおよびCuのChevrel化合物の合成と電気物性（東工大資源研）°井上　徹，山瀬利博

B203. モリブデンクラスター硫化物の不定比領域および超伝導特性（東工大工）°脇原将孝，山本　聡，谷口雅男

B204. 高温固体電解質燃料電池用ペロブスカイト系酸素極の分極特性（三重大工）°野田宗良，菅野了次，武田保雄，山本　治

（10:20～11:20）　座長　武　田　保　雄

B205. 銅フタロシアニン系粒子分散型太陽電池（茨城大工）°長沼整子，長坂秀雄，竹内　学

B206. SPE型水素空気燃料電池の試作－液なしセル用電極の性能向上（室蘭工大，北大理）°冨士川計吉，村田昌則，山本義明，藤田裕丈，吉田隆光，喜多英明

B207. SPE膜電極の挙動(18)白金付SPE膜電極上のメタノール電解酸化（室蘭工大，北大理）°石橋孝伸，冨士川計吉，中島弘司，喜多英明

（11:20～12:00）　座長　青　木　幸　一

B208. SPE膜電極の挙動(19)SPE膜の改質の影響（室蘭工大，北大理）°山中　厚，冨士川計吉，中島弘司，喜多英明

B209. 鉄イオンの酸化還元を利用した電力貯蔵と燃料電池（化技研）°水田　進，近藤和吉

（13:00～14:00）　座長　中　戸　義　禮

B211. Mg-S-I系熱化学サイクルによる水素製造－固体輸送型反応装置の運転（化技研）°熊谷俊弥，水田　進

B212. 水素製造ハイブリッドサイクルにおけるSO_2電解の高効率化(Ⅲ)（東大工）°川田達也，岸尾光二，山内　繁，笛木和雄

B213. 高温下におけるシール鉛蓄電池の寿命－透湿現象からみた電池寿命の理論的考察－（NTT武蔵野通研）°阿久戸敬治，市村雅弘

（14:00～14:40）　座長　小　浦　延　幸

B214. 二酸化鉛成長過程に及ぼす硫酸濃度の影響（京大工）°金村聖志，竹原善一郎

B215. 臭化亜鉛電池における臭素極の電気化学的挙動（明電舎，関東学院大工）°陣内健一郎，広田明彦，藤井利宣，山下嗣人

（14:40～15:20）　座長　水　田　　進

B216. ナトリウム－硫黄電池の軸方向の電流密度分布（日立日立工場）°波東久光，和田　元，川本広行

B217. ナトリウム－硫黄電池の動作電圧のゆらぎについて（日立日立工場）°川本広行，和田　元，波東久光

（15:20～16:20）　座長　川　本　広　行

B218. Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極反応特性の浴組成依存性（東理大理工）°高見則雄，小浦延幸

B219. Al/FeS_2型溶融塩二次電池の三元系電解液に関する研究（東理大理工，原研，日新製鋼）°丸岡恭一，小浦延幸，大野英雄，高橋節子

B220. $AlCl_3$-BPC系浴を使用した常温作動のAl/FeS_2型二次電池に関する研究－正極への添加と浴中イオン種－（東理大理工）°村瀬正典，小浦延幸

（16:20～17:20）　座長　岸　尾　光　二

B221. レドクスフロー型2次電池用複合イオン交換膜の特性（横浜国大工）°沢村隆重，大矢晴彦，根岸洋一

B222. 有機電解液中での各種レドックス対の充放電挙動（山口大工，奈良教育大）°田中啓介，森田昌行，松田好晴，松村竹子

B223. 窒化チタン薄膜電極の表面構造とCr^{2+}/Cr^{3+}レドックス反応（阪大基礎工）°東　正志，中戸義禮，松村道雄，坪村　宏

第3日・10月2日(水)

（9:00～10:00）　座長　古　屋　長　一

B301. 強制循環系における気泡発生のある縦型電解槽内の電流分布解析（ベルメレック電極，東工大総合理工）°錦　善則，青木幸一，徳田耕一，松田博明

B302. 炭素繊維の水溶液電解における電極特性と黒鉛結晶性（豊橋技大）°前田康久，川端和昭，稲垣道夫

B303. 水溶液電解におけるオゾンの生成（その2）（横浜国大工）岡田佳巳，神谷信行，°太田健一郎

（10:00～11:00）　座長　佐々木　　健

B304. 酸化チタンの固溶による塩水電解用酸化イリジウム系電極の高性能化（横浜国大工）°苅込時夫，高橋正雄

B305. 硫酸系酸素発生用白金族被覆チタン電極の損傷と基体チタンの責任（横浜国大工）°苅込時夫，高橋正雄

B306. ガス拡散電極による酸素発生（山梨大工）本尾　哲，°平田芳樹，古屋長一

（11:00～12:00）　座長　前　田　康　久

B307. ガス拡散電極によるメタノール酸化（その3）（山梨大工）本尾　哲，°青木　護，古屋長一

B308. 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6報）カスケード方式による電解（北大工）°佐々木健，石川達雄

B309. 二重電極電解槽によるアルミニウム電解プロセスの開発（第8報）管積層型槽壁構造の問題点とその対策（北大工）西村和雄，近田昭一，成田敏夫，°石川達雄

（13:00～14:00）　座長　阿　部　勝　司

B311. リチウム二次電池用γ－ラクトン系電解液の特性（NTT茨城通研）°高島真一，山木準一

B312. Li/TiS_2電池特性に及ぼす電解液へのクラウンエーテルの添加効果（山口大工）°林田浩孝，森田昌行，松田好晴

B313. フッ化グラファイト正極の放電特性と結晶性（京大工）°中島　剛，萩原理加，渡辺信淳

(14:00～15:00)　　座長　森　田　昌　行

B314. ヨウ素二次電池の正極特性（三井東圧，東工大資源研）°杉本宏次，与田幸広，須川　浩，山本隆一，山本明夫

B315. 汎用性ポリマーを正極に用いたヨウ素二次電池（三井東圧，東工大資源研）°須川　浩，与田幸広，杉本宏次，山本隆一，山本明夫

B316. ヨウ素二次電池の分極特性（三井東圧，東工大資源研）°与田幸広，杉本宏次，須川　浩，山本隆一

(15:00～16:00)　　座長　中　島　　剛

B317. ポリピロール正極の充放電挙動（豊田中研）°岡林克明，後藤文夫，兵頭志明，阿部勝司，吉田　仰

B318. Li/LiX（X=ClO_4^-, BF_4^-）/複素5員環ポリマー2次電池の充放電特性（東工大資源研）°山本隆一，座間正信，山本明夫

B319. 電極に導電性ポリアニリン粉末を用いた二次電池の開発（東理大理工）小浦延幸，°木島　健

C　会　場

第1日・9月30日(月)

【表示素子】

(13:00～13:40)　　座長　野　村　健　次

C111. 全固体型ECD用対向電極材料の探索（名大工）桑原勝美，°市川彰一，杉山幸三

C112. 高分子薄膜電解質を用いたエレクトロクロミックスディスプレイ（東大生研）°西村直樹，會川義寛，鋤柄光則

(13:40～14:40)　　座長　山　瀬　利　博

C113. エレクトロクロミズムを示すタングステンアノード酸化物皮膜の分光学的研究（北大工，触媒研）後藤　登，°大塚俊明，佐藤教男，国松敬二

C114. 電着モリブデン酸化物薄膜のEC特性（都立大工）°西山直樹，森崎重喜，馬場宣良

C115. 電着法によるイリジウム酸化物EC薄膜の生成（都立大工）°吉野隆子，府川淳一，馬場宣良

(14:40～15:20)　　座長　板　谷　謹　悟

C116. プルシアンブルー電着膜の非水溶媒中での電極応応（日産自動車中研）°宮本丈司，川合幹夫，大沢康彦，加瀬崇夫，吉本照子

C117. ポリ酸イオンを用いるEC素子(3)ヘテロポリ酸塩薄膜の電着条件とEC特性（東工大資源研）°佐々木　洋，松沢正行，山瀬利博

(15:20～16 20)　　座長　鋤　柄　光　則

C118. 発色現像法で形成される色素を利用したECDの可能性（千葉大工）小林裕幸，°佐々木光一，　高野浩樹，大野隆司，水澤伸也

C119. Styryl型色素のエレクトロクロミック機構について（岡山大薬，松下技研，日本感光色素研）°藤田勇三郎，小松裕明，山下暉夫，速水正明

C120. 高分子ビオロゲンECDの発消色挙動（三菱電機材料研）°平山佳寿子，野村健次

第2日・10月1日(火)

【薄膜・プロセス技術・プラズマ化学】

(9:20～10:20)　　座長　馬　場　宣　良

C202. TBPA蒸着膜接合界面の電気的性質に及ぼす雰囲気効果（横浜国大工）°朝日聡明，中西和美

C203. Copolymer PVDF蒸着膜/SiO_2/Si系の電気的性質（横浜国大工）°三田和弘，中西和美

C204. SSD法によるIn-Se系結晶生成とその生成雰囲気（横浜国大工）°森　和弘，中西和美

(10:20～11:20)　　座長　松　本　　修

C205. $CuInS_2$ 焼結膜の生成とその電気的性質（横浜国大工）°村上修二，中西和美

C206. GaAs蒸着膜の酸素雰囲気における電気的性質の変化（日本化学，横浜国大工）°興水　仁，森永洋次，山本豊二，渡辺　亨，中西和美

C207. 低温基板上に生成したIn-Se系蒸着膜特性（横浜国大工）松岡　徹，北倉輝昭，白尾義衛，藤田貴史，板橋正道，°中西和美

(11:20～12:00)　　座長　大　野　　滾

C208. In_2Se_3・PVDF系の電気的性質（横浜国大工）°南直樹，中西和美

C209. 半導体粒子系の表面準位とその電気的物性（横浜国大工）中西和美，°南　直樹

(13:00～14:00)　　座長　山　本　隆　一

C211. 高温水溶液中におけるAlの耐圧，耐食性－浴中イオン種と皮膜特性－（東理大理工）°雨宮一仁，小浦延幸

C212. チタン化合物の電析皮膜の防食機能（広島大工）木谷晧，°平野義信，佐々木和夫

C213. コバルトーリン合金のパルス電析（東工大総合理工）°常光幸美，大野　滾，春山志郎

(14:00～15:00)　　座長　中　西　和　美

C214. 半導体上での電解および光電解重合膜生成（東大工，京大工）°伊藤公紀，岡野光俊，藤嶋　昭，本多健一

C215. フッ化アルミニウムナフタロシアニンの電気的性質（都立大工，関東学院大工）°志村美知子，星　　誠，志村幸雄

C216. フッ化アルミニウムフタロシアニン・バインダー膜の光電変換特性（都立大工）°志村美知子，岸　弘行，馬場宣良

(15:00～16:00)　　座長　柿　沼　貞　徳

C217. コロイド状硫化銅，硫化カドミウムを含むポリマーの電気的性質（東工大資源研）°山本隆一，谷口　敦

C218. プラズマ重合膜の湿度センサーへの応用（日本オイルシール）°尾崎和行，石村　究

C219.　中　止

(16:00～16:40)　　座長　志　村　美知子

C220. フッ化物CVD法によるモリブデンカーバイト被膜の生成（応用科研，京大工，東邦金属）°秋吉直義，中島　剛，渡辺信淳，三喜田浩

C221. 空気中でへき開したMgO(100)面上での銀のエピタキシャル成長（京大原子エネルギー研）原田敏夫

(16:40～17:40)　　座長　原　田　敏　夫

C222. 減圧メタンプラズマジェットによる金属の炭化（青山学院大理工）°古滝敏郎，松本　修

C223. 低温水素 plasma によるTi 表面制御（理研）°柿沼貞徳，坂本雄一

C224. タングステンーシュウ酸錯体を含む水溶液からの析出による酸化タングステン膜の構造とEC特性について（日本板硝子）°多田弘明，矢野祐一，藤野耕三，河原秀夫

°保坂栄二，蔭山俊之，山崎　務，鈴木健之

C318. Bi_2O_3-MoO_3-WO_3 系凝固体の酸化物イオン伝導（東京農工大工）°本多克也，山崎　務，鈴木健之

C319. $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ の導電性と酸化物イオン拡散（東大工）°安田　勇，山内　繁，水崎純一郎，笛木和雄

D 会 場

第3日・10月1日(火)

【固体電解質】

（9:00～10:00）　座長 太田雅壽

C301. 新規なペロキソポリタングステン酸非晶質薄膜におけるプロトン伝導（日立中研）°工藤徹一，岡本博司

C302. ゾルーゲル法による$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$の合成とプロトン伝導（東京農工大工）°暖水慶孝，小田晴信，山崎　務，鈴木健之

C303. AgI-AgBr 系固体電解質の結晶構造とイオン伝導（阪大産研）°吉朝　朗，江村修一，小藤吉郎，堀内弘之，延谷宏治，田中高紀，金丸文一

（10:00～11:00）　座長 堀内弘之

C304. 二成分硫酸塩結晶の導電現象と熱蛍光特性（新潟大工）坂口雅一，°太田雅壽，川田幸広

C305. β''-アルミナの界面インピーダンス（日立日立工場，日立研）和田　元，°西村成興

C306. イルメナイト型 $NaNbO_3$ の相転移（山梨大工，阪大教養）°熊田伸弘，木野村暢一，武藤文夫，芦田利文，久米昭一

（11:00～12:00）　座長 木野村暢一

C307. 一次元固体電解質 Hollandite の準弾性光散乱（東北大科計研）°古沢伸一，末元　徹，石亀希男

C308. 層状チタン酸塩 $Na_2Ti_3O_7$，$K_2Ti_4O_9$およびその誘導体における電気伝導性（阪大産研）安田史夫，°吉川信一，小泉光恵

C309. Li_2O-BaO-TiO_2 系焼結体のイオン電導性（鳥取大工）°岩原弘育，奥山良一，江坂享男

（13:00～14:00）　座長 高島正之

C311. PEO-$LiCF_3SO_3$ 系高分子電解質蒸着薄膜の構造（日立中研）°伊藤由喜男，赤代清明，宮内克己，工藤徹一

C312. 高分子固体電解質のイオン導電率に及ぼす高分子構造の効果（上智大理工）°渡辺正義，讃井浩平，緒方直哉

C313. 固相法及び水熱法によるPbF_2-BiF_3 系固溶体の生成（東工大工材研）°金　光振，吉村昌弘，宗宮重行

（14:00～15:00）　座長 鈴木健之

C314. ネオジム・イットリウムフッ化酸化物の熱安定性と電気伝導度の変化（福井大工）高島正之，加納源太郎，°平尾和則

C315. イットリア安定化ジルコニアの酸素透過（東工大工材研，防衛大）°丸山俊夫，渡辺芳彦，斎藤安俊

C316. CeO_2 doped YSZの酸素透過率（東北科計研）°二唐　裕，石亀希男

（15:00～16:00）　座長 二唐　裕

C317. Bi_2O_3-MoO_3 系急冷体の熱安定性（東京農工大工）

第1日・9月30日(月)

【光電気化学】

（9:20～10:00）　座長 橋本和仁

D102. 光電気化学法による CdS-Cu_xS ヘテロ接合の形成（東工大資源研）°井上　徹，山瀬利博

D103. XPS法による ZnS-CdS/Nafion Systemの研究（テキサス州立大）°角田範義，A. J. Bard，A. Campion，M. A. Fox，S. E. Webber，J. M. White

（10:00～10:40）　座長 魚崎浩平

D104. 粒状金属薄膜をコートした半導体電極の光電気化学的特性(II)（電通大）°小野　洋，菅原尚洋，乙吉清司，森崎弘，矢沢一彦

D105. 各種金属及び光応答半導体電極による乳酸の反応（明星大理工，分子研）°原田久志，坂田忠良，上田豊甫

（11:00～12:00）　座長 柳田祥三

D107. フォトエッチングで表面を加工した半導体電極(II)ー微細加工への展開といくつかの反応への応用（分子研）°平本昌宏，橋本和仁，坂田忠良

D108. 電着CdTe の物性と光電気化学特性（北大理）°高橋誠，魚崎浩平，喜多英明

D109. ITO/p-Si 複合半導体電極の光電気化学特性（早大理工）林　豪敏，°船岡英彦，田村美樹，逢坂哲弥

（13:00～14:00）　座長 山下和男

D111. 金属薄膜で被覆した n^+p-Si 電極の水素発生光電流の効率と長期安定性（阪大基礎工）°植田慶一，中戸義禮，坪村　宏

D112. pnシリコンソーラーセルによる水の完全分解と光電気化学（阪大産研）川合知二

D113. n型シリコンウェハー上へのポリピロールの光パターン析出（阪大工）°北山雅博，米山　宏

（14:00～15:00）　座長 清水剛夫

D114. II-VI半導体蒸着薄膜の物性と光電気化学特性（阪大産研）°藤井政俊，川合知二

D115. 半導体の光溶解反応における結晶面選択性（岐阜大工）°杉浦　隆，箕浦秀樹，上野康定

D116. 鉄，コバルト酸化物多層構造薄膜の光電気化学的特性（東大工，京大工）°菊地英治，伊藤公紀，藤嶋　昭，本多健一

（15:20～16:20）　座長 箕浦秀樹

D118. 鉄不働態皮膜の半導体的性質（北大工）°安住和久，大塚俊明，佐藤教男

D119. α-Fe_2O_3 電極上での光応答過渡特性の検討（東大工，京大工）°中島靖雄，伊藤公紀，藤嶋　昭，本多健一

D120. パルスレーザーによる半導体電極における光電極反応の研究（三重大工）°東　照一，湯田元就，樋口裕治，笠谷和男，川崎昌博，佐藤博保

（16:20～17:00）　座長 佐 藤 博 保

D121. 電子注入によるp-GaAs/電解質溶液界面でのエレクトロルミネッセンス－金属処理による消光　（北大理）°魚崎浩平，喜多英明

D122. 炭酸ガスの電気化学光電池による還元（山口大工）°小倉興太郎，高木　貢，高曲賢治

（17:00～17:40）　座長 川 合 知 二

D123. 金属被覆p-GaP電極によるCO_2の光電解還元生成物（名工大）池田章一郎，°斉藤康久，前田益伸，伊藤　要

D124.〔$Ru(bpy)_3$〕$^{2+}$ 系を用いる炭酸ガスの光還元の試み（埼玉大工）°加瀬博明，飯田武揚，山根健二，三田村　孝

第2日・10月1日(火)

（9:00～10:00）　座長 大 谷 文 章

D201. TiO_2，CdSの結晶多形と光触媒反応（分子研）°坂田忠良，橋本和仁，平本昌宏

D202. $K_4Nb_6O_{17}$ およびその関連物質の光触媒活性（東工大資源研，東海大工，日本光学）°工藤昭彦，柴田　睦，篠崎厚史，田中　彰，堂免一成，丸谷健一，大西孝治

D203. 表面処理した酸化亜鉛系触媒による水溶液系の光分解（化技研）関根忠雄，米村道子，°上田　寿

（10:00～10:40）　座長 佐 藤 真 理

D204. 疎水化処理を用いるTiO_2粉末光触媒能の選別　（名工大，東大工，京大工）°加藤民彦，藤嶋　昭，前川悦朗，本多健一

D205. 水溶液に懸濁させたブルカイト型酸化チタンの光触媒活性（京大工）°大谷文章，半田順一，西本清一，鍵谷　勤

（11:00～12:00）　座長 坂 田 忠 良

D207. 酸化インジウムの光触媒特性（北大触媒研）°佐藤真理，門脇　通，

D208. 硫化亜鉛光触媒のESR（阪大工）°柳田祥三，石丸昌晃，朴 鐘 震

D209. 懸濁半導体光触媒によるN－アルキル化反応（京大工）大谷文章，°尾崎晴喜，西本清一，鍵谷　勤

（13:00～14:00）　座長 加 藤 民 彦

D211. アクセプター／増感剤／ドナー電極での光電荷分離（東工大工）西山勝彦，°藤平正道

D212. アニオン性光増感剤を捕捉した導電性高分子修飾電極（京大工）°弥田智一，大谷　彰，瀬川浩司，金子武平，清水剛夫，本多健一

D213. 有機太陽電池におけるオプティカルフィルター効果（広島大総合科学）播磨　裕，°岩嶋宏幸，山下和男

（14:00～14:40）　座長 弥 田 智 一

D214. 全反射しみ出し波法による固液界面の極性モニターについて（東大工，京大工）°伊藤公紀，藤嶋　昭，本多健一

D215. ルテニウム錯体及びキサンテン系色素から半導体への光電子移動過程－半導体基板依存，水の影響，温度依存－（分子研）°橋本和仁，平本昌宏，坂田忠良

（14:40～15:20）　座長 池 田 章一郎

D216. 固体表面上での色素の蛍光挙動（東大工，京大工）°馬場　涼，伊藤公紀，藤嶋　昭，本多健一

D217. 水の可視光誘起分解素子としてのn-CdS/高分子Ru$(bpy)_3^{2+}$膜/RuO_2系（理研，東学大）°金子正夫，岡田徳男，寺谷敞介，田矢一夫

【イオン交換膜・電解質】

（15:20～16:00）　座長 初 鹿 敏 明

D218. イオン交換膜におけるイオンの拡散と電導（九大理）°君塚英夫，甲斐原栴，伊藤桂子

D219. 電気透析法における重金属多価イオンの選択透過性（横浜国大工，キリンビール）°島田和彦，大矢晴彦，根岸洋一

（16:00～17:00）　座長 君 塚 英 夫

D220. 合成ゼオライトのアンモニア溶液中におけるイオン交換反応および反応生成物の性質（青山学院大理，東工大理）°宇山晴夫，神崎　愷，松本　修

D221. パーフルオロカルボン酸膜中の酸素の透過（京大工，立命館大理工）°小久見善八，黒江　徹，竹原善一郎，市川幸男，山本善史

D222. イオン交換膜電気泳動における泳動イオン検出法（神奈川工試，山梨大工，明治大工）°川口明廣，鈴木　喬，竹内　雍

（17:00～17:40）　座長 小久見 善 八

D223. MD法による$AlCl_3$-NaCl系溶融塩浴の構造解析－浴組成変化と構造変化（東理大理工）°棟田高行，小浦延幸

D224. 溶融酸性硫酸塩の溶解特性(III)（山梨大工）°日方 元，初鹿敏明，鈴木　喬

第3日・10月2日(水)

【バイオメディカルサイエンスと電気化学】

（9:00～10:00）　座長 楠　　文 代

D301. チトクロムc固定化電極のメディエータ機能（東京農工大工，職訓大）°大道高弘，由良洋文，石田正夫，永田良平，田中靖之，赤池敏宏，青柿良一

D302. チトクロムcの電極反応におけるプロモターの役割（横浜国大工）°范 可 君，古川光正，仁木克己

D303. 多ヘムタンパクチトクロムc_3のコンダクタンス測定（横浜国大工）°相楽秀次，仁木克己

（10:00～11:00）　座長 赤 池 敏 宏

D304. 電極／溶液界面における神経トランスミッターの吸着挙動（東京薬大）°楠　文代，伊藤国夫，高村喜代子

D305. 導電性高分子を利用したシナプス後膜モデル（東工大工）°篠原寛明，相澤益男

D306. 酵素固定化導電性高分子膜の電気化学合成（筑波大物質工学）相澤益男，°矢吹聡一

（11:00～12:00）　座長 仁 木 克 己

D307. グルコースデヒドロゲナーゼの電極との相互作用（東京農工大工，職訓大）°田中靖之，大道高弘，由良洋文，石田正夫，永田良平，赤池敏宏，青柿良一

D308. 走磁性細菌より分離した磁気微粒子のキャラクタリゼー

ション（東京農工大工）°草薙博司，神谷晋司，松永　是

D309. 走磁性細菌より分離した磁気微粒子への抗体の固定化（東京農工大工）°神谷晋司，松永　是

（13:00～14:00）　座長　佐　藤　生　男

D311. 半導体マルチバイオセンサとその応用（日本電気）°川名美江，木村　純，栗山敏秀

D312. 好熱菌のスレオニンデアミナーゼを用いたISFET型スレオニンセンサー（埼玉大工）°川辺　健，飯田武揚，飯島　昇，三田村孝，原　正史，勝部昭明

D313. 耐熱性微生物センサーの開発（東工大資源研，理）軽部征夫，°横山憲二，民谷栄一，大島泰郎

（14:00～15:00）　座長　飯　田　武　揚

D314. 酵素サーミスターによる金属イオンの計測（幾徳工大）°佐藤生男

D315. モデル尿中の細菌の電極による薬剤感受性試験（東京農工大工）°重松明典，中島寿昭，松永　是

D316. 生体細胞電気特性計測システムの応用－Ca^{++} 拮抗作用機能計測（理研，電波研，東芝）°柿沼貞徳，坂斎　誠，山中正照

（15:00～16:20）　座長　松　永　　是

D317. 流通形薄層セル検出器による培養細胞の分泌動態の解析（上智大生命研，上智大理工）熊倉鴻之助，小原美佳，°佐藤　弦

D318. 電気化学的なT.Bリンパ球の接着制御（東京農工大工，職訓大，AHSジャパン）由良洋文，大道高弘，赤池敏宏，青柿良一，牧野　徹

D319. ツユクサの細胞電位（東京農工大工）°武川征弘，本間知夫，松岡英明

D320. 酵母細胞分裂に及ぼす磁場の影響（東京農工大工）°松岡英明，松本　聡，小野彰一，武川征弘

（16:20～17:20）　座長　松　岡　英　明

D321. 電気的DNA導入法（東工大資源研）°民谷栄一，中島良子，軽部征夫

D322. 半導体微粒子リアクターによる水の殺菌（東京農工大工）°友田隆造，小峰　保，松永　是

D323. 光半導体微粒子を用いる殺菌の機構の解明（東京農工大工）°松永　是，中島寿昭，友田隆造

E　会　場

第1日・9月30日(月)

【電気化学反応・測定法】

（9:00～10:00）　座長　高　橋　勝　緒

E101. 1M硫酸中におけるカーボン粉末の電気化学的酸化（東芝）°真岡忠則，上野三司，西川尚男，武知太一，城上保

E102. リチウム電池における炭酸プロピレンの陽極酸化（NTT茨城通研）°荒川正泰，山木準一

E103. 炭酸水素塩水溶液中での金属電極によるCO_2の電解還元(II)（千葉大工）堀　善夫，°菊池勝平，鈴木　伸

（10:00～11:00）　座長　佐　藤　　弦

E104. 回転電極による触媒電流の研究（千葉大工）小林裕幸，°川島　敏，大野隆司，水澤伸也

E105. パラジウムイソシアニド錯体の電極反応（理研）°高橋勝緒，松田　清，山本育宏

E106. 電解還元1，1′-ビス（クロロメチル）フェロセン重合膜被覆電極上の電極反応（慶大理工）　西原　寛，島野由岐，荒牧国次

（11:00～12:00）　座長　堀　　善　夫

E107. ミセルに捕捉されたビオロゲン類の電気化学反応（東工大工）°菅　耕作，藤平正道

E108. ルテニウム(III)のβ-ジケトン錯体における置換基効果（上智大理工）遠藤　明，清水都夫，竹内　靖，星野由雅，°佐藤　弦

E109. ポリビオロゲン化合物の電極還元反応（東工大資源研，総合理工）°今林慎一郎，喜多村昇，田附重夫，徳田耕一

（13:00～14:00）　座長　大　森　唯　義

E111. RRDEによる金属材料の酸素還元能の検討（小山高専）°奥山　優，添野　悟，糸井泰彦

E112. 不安定腐食における振動現象の解析(I)（職訓大，AHSジャパン）°藤原隆雄，牧野　徹，青柿良一

E113. 不安定腐食における振動現象の解析(II)（職訓大，AHSジャパン）°青柿良一，藤原隆雄，牧野　徹

（14:00～15:00）　座長　牧　野　　徹

E114. 金電析反応におよぼす緩衝剤の影響（関東学院大工，山王鍍金）°伊藤政昭，山下嗣人，岩城泰彦，荒巻芳幸

E115. 亜鉛樹枝晶の電析とその電極反応パラメータ（埼玉大工）°野口文雄，張ヶ谷竜一，飯田武揚，三田村孝

E116. パルス電解における金属イオンの移動速度（京大工）°小川　真，石橋一伸，福中康博，近藤良夫

（15:00～16:00）　座長　奥　山　　優

E117. 不安定核生成電流の計算機シュミレーション(I)（AHSジャパン，職訓大）°牧野　徹，青柿良一

E118. 不安定核生成電流の計算機シミュレーション(II)（AHSジャパン，職訓大）°牧野　徹，青柿良一

E119. 炭酸バリウムと二酸化チタンの反応によるチタン酸バリウムの生成（横浜国大環境研，東海大工）°田川博章，橘千里，茂住泰寛，上田隆三

（16:00～16:40）　座長　田　川　博　章

E120. 白金電極表面応力変化の圧電応答（北大工）°瀬尾真浩，牧野孝充，佐藤教男

E121. 金，銀，ニッケル電極における水分子吸着及びアニオン吸着と結晶格子ひずみとの関連について（北大触媒研）大森唯義

（16:40～17:40）　座長　渡　辺　　正

E122. アルカリ水溶液中から金電極表面に吸着したCOの電位変調・偏光変調スペクトル（北大理，触媒研）中島弘司，国松敬二，荒又明子，喜多英明

E123. in-situ赤外反射分光法による電気二重層構造の研究－金電極／過塩素酸系の電極表面吸着水分子層の性質（北大触媒研）国松敬二

E124. 偏光変調FT-IR反射分光法による電極／水溶液界面現象の研究(3)金電極上のCN^-吸着及び陽極反応（北大触媒

研，IBM）°国松敬二，関　元，W. G. Golden

第2日・10月1日(火)

（9:00～10:00）　座長　大　塚　俊　明

E201. 電極上高分子膜中に固定されたレドックス化学種の電極反応の交流インピーダンス法による検討（東京農工大工）°松井淳一郎，大坂武男，小山　昇

E202. N，N－ジアルキルアニリン誘導体電解重合薄膜中に固定されたレドックス化学種の電極反応（東京農工大工）°岡島武義，大坂武男，小山　昇，

E203. 電極上に被覆したペンダントビオローゲンポリマーの電極反応（東京農工大工，理研）°大坂武男，小山　昇，山本久生，金子正夫

（10:00～11:00）　座長　小　倉　興太郎

E204. ナフィオン修飾電極上での微粒子金属析出(1)（東北大工）°板谷謹悟，内田　勇

E205. ナフィオン修飾電極上でのエレクトロキャタリシス(2)（東北大工）°高橋秀行，板谷謹悟，内田　勇

E206. H_2の陽極酸化中で観測される電位振動(2) Pt上へのAg^+のUPD（北大触媒研）小寺琢朗，°山崎忠良

（11:00～12:00）　座長　荒　又　明　子

E207. 黒鉛における硫酸の電気化学的インターカレーションと電極表面での温度変化（豊橋技大）°前田康久，杉田哲也，稲垣道夫

E208. イリジウム単結晶高指数面における水素，酸素ボルタモグラム（山梨大工）°古屋長一，本尾　哲

E209. ad-atomによるエチレンの接触還元（山梨大工）°古屋長一，佐野嘉津江，茅野敏子，柴田正実，本尾　哲

（13:00～14:00）　座長　喜　多　英　明

E211. 白金単結晶の配列状態とギ酸酸化反応（その2）（山梨大工）°本尾　哲，古屋長一

E212. 白金電極のCO酸化に対するAg ad-atomの効果－酸・アルカリ電解液による比較（山梨大工）°渡辺政広，本尾　哲

E213. アルデヒド基に対するad-atomの効果－グリオキシル酸酸化について（山梨大工）°柴田正実，本尾　哲

（14:00～14:40）　座長　山　崎　忠　良

E214. ad-atom被覆白金電極上でのメタノール酸化生成物（山梨大工）°柴田正実，本尾　哲

E215. 薄層型温度差電池の電圧－電流特性（東北工試）池庄司民夫

（14:40～15:40）　座長　池庄司　民　夫

E216. Pt-SPE膜電極上におけるメタノールからの吸着種の挙動（北大理）°中島弘司，喜多英明

E217. 白金電極上のギ酸の酸化（北大理）°喜多英明，中島弘司

E218. 白金・スズ修飾白金－SPE電極上のメタノール電解酸化反応（北大触媒研）荒又明子

（15:40：16:40）　座長　伊　藤　公　紀

E219. パラメーター共鳴流動効果のイオン依存性（職訓大，AHSジャパン）°市村正宏，牧野　徹，青柿良一

E220. パラメーター共鳴流動効果のイオン依存性について(Ⅱ)（職訓大，AHSジャパン）°牧野　徹，市村正宏，青柿良一

E221. ボルタムメトリー法を用いた臭化物イオンの分析（長岡技大工，新潟大工）山田明文，°浜田尚樹，程内和範加藤皓一

（16:40～17:40）　座長　山　田　明　文

E222. 高精度pH測定方法の検討（電気化学計器）°八谷宏光，伊東　哲，浅野泰一

E223. 低温における半導体／溶液界面の電子移行過程（東大工，京大工）°松永　淳，伊藤公紀，藤嶋　昭，本多健一

E224. 溶液内イオンの溶媒再配置エネルギーの半導体トンネル電極による測定(2)（東大生研）°相楽隆正，會川義寛，鋤柄光則

第3日・10月2日(水)

【エレクトロオーガニックケミストリー】

（9:00～10:00）　座長　松　田　好　晴

E301. Pb-Tl複合酸化物電極による有機化合物の電解酸化（東工大総合理工）°加田好実，野中　勉，渕上寿雄，佐藤秀行

E302. 白金陽極を用いた酢酸塩－プロピオン酸塩混合水溶液の電解酸化反応（東工大総合理工，木更津高専）°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

E303. 硝酸塩－脂肪酸塩混合水溶液の陽極反応における硝酸ラジカルの反応性に関する考察（東工大総合理工，木更津高専）°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

（10:00～11:00）　座長　長　哲　郎

【特別講演】

ES1. 芳香族化合物の陽極シアノ化反応と機構（阪大基礎工）吉田邦久

（11:00～12:00）　座長　大　坂　武　男

E307. メルカプチド修飾電極によるジスルフィド結合の還元開裂（神奈川大工）°石井隆幸，新井五郎，安盛岩雄

E308. 1－メチルチオ－1－p－トリルスルホン－2－アリルエテンの電解還元脱硫反応（阪市大工，理）椚　章，°池田武史，阿部　恭，平井竹次

E309. メチル置換フラン類の競争的陽極シアノ化－メトキシ化．構造と反応性（阪大基礎工）吉田邦久

（13:00～14:00）　座長　岡　崎　敏

E311. 硝酸イオン存在下でのキシレンの電解酸化機構（山口大工）°松田好晴，西木富雄

E312. アルキルアズレン類の電解酸化（その2）（近畿大理工）°内田年昭，武隈真一，松原義治

E313. オキサゾリニウム塩の電解還元反応及びカルボニル化合物合成への応用（京大工）庄野達哉，柏村成史，°山口欣秀，鍬田文隆

（14:00～15:00）　座長　椚　章

【特別講演】

ES2. 含窒素有機化合物の電極酸化反応とその有機合成への応用（京大工）松村功敬

(15:00～15:40)　　座長　佐　藤　則　雄

E317. カラム電解ストップトフロー分光法によるカチオンラジカルの反応性の研究（京大理，山口大工）°野崎浩一，小山宗孝，長岡　勉，波多野博行，岡崎　敏

E318. 電気化学的に発生したスーパーオキシドを用いたエポキシ化反応（東北大薬，カリフォルニア大）°小嶋文博，末永智一，長　哲郎，M. M. Baizer

(15:40～16:40)　　座長　松　原　義　治

E319. 電解生成カルバニオンの求核反応（東工大総合理工）°湊　　盟，渕上寿雄，野中　勉

E320. フェノール類の電解還元により発生するアニオン種の反応（東工大総合理工）°栗田武志，渕上寿雄，野中　勉

E321. ポリアミノ酸の電解合成（東工大総合理工）°小森哲夫，野中　勉，渕上寿雄

(16:40～17:40)　　座長　新　井　五　郎

E322. フェノールおよびその誘導体の電解重合膜の性質（東京農工大工）°小山　昇，大坂武男，大貫由紀夫

E323. 含窒素芳香族化合物の電解重合反応機構（東京農工大工）°平林和彦，大坂武男，小山　昇

E324. ビシクロ系シクロプロパン類の陽極酸化反応における選択的環開裂（阪市工研，近畿大理工）°西口郁三，平嶋恒亮，米山雅浩，内田年昭，松原義治

F　会　場

第1日・9月30日（月）
第2日・10月1日（火）

【第4回化学センサ研究発表会】

— 別　掲 —

シンポジウム　薄膜・超微粒子の作製と応用

— プラズマを使った薄膜技術（半導体薄膜・プロセス技術）および高密度磁気記録を中心とした磁性薄膜・超微粒子 —

Electrochemical Society 日本支部協賛

拡大する情報産業を支える技術，新エネルギー技術などに，薄膜およびそのプロセス技術の重要性はますます高まるこの頃です。これらに関連する技術および基礎科学は，本会においても重要課題の一つに数えられ，今後取り上げられるべきものという認識のもとに，現在この分野で活躍の各位を招き，本シンポジウムを企画しました。会員の皆様はもとより，従来の専門分野を越えた境界領域技術として関心を持たれる各位の参加を期待します。

A　会　場

第1日・9月30日(月)

(9:00～11:15)　　座長　清　水　　勇

AⅠ. 水素ラジカルを利用したCVD－アモルファス・シリコン系材料，Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体を中心として（東工大総合理工）小田俊理，清水　勇

AⅡ. 有磁場マイクロ波プラズマを用いたSiの低温酸化（日立中研）蕨迫光紀，木村紳一郎

AⅢ. ドライエッチングの諸問題とその展望（東芝超LSI研）堀池靖浩

(11:15～12:00)　　座長　小　門　　宏

AⅣ. ドライプロセス－プラズマと光プロセス技術の現状と展望－（三菱電機LSI研）阿部東彦

(13:00～13:45)　　座長　小　門　　宏

AⅤ. プラズマ化学反応におけるプロセス診断（青山学院大理工）松本　修

(14:00～16:00)　　座長　山　崎　陽太郎

AⅥ. 垂直磁気記録と周辺技術（ソニー情報処理研）法橋滋郎

AⅦ. 高密度磁気記録用バリウムフェライト超微粒子（東芝総研）横山弘毅，井戸　忠，久保　修

(16:00～16:30)　　座長　奥　野　　光

AⅧ. 垂直磁気記録用無電解C_0合金薄膜の作製と記録再生特性（早大理工，日電マイクロエレクトロニクス研）°逢坂哲弥，小岩一郎，松原　浩，後藤文男

(16:30～17:00)　　座長　逢　坂　哲　弥

AⅨ. 光磁気記録用スピネルフェライト薄膜（東工大総合理工）山崎陽太郎

第4回化学センサー研究発表会

化学センサー研究会主催

F 会 場

第1日・9月30日(月)

(9:20～10:20) **座長 池 田 章一郎**

1. 中性キャリアーを用いたpH電極（山本製作所）竹沢進，°阿部秀夫
2. 高分子薄膜／半導体薄膜構造の表面伝導及び輸送効率と溶液組成（東大生研）°木村誠宏，會川義寛，鋤柄光則
3. 微量血液成分モニター用マイクロセルの試作（東北大工）°庄子習一，江刺正喜，松尾正之

(10:20～11:20) **座長 鋤 柄 光 則**

4. ATP-FETセンサー（東工大資源研，自治医大）°後藤正男，民谷栄一，軽部征夫，香川靖雄
5. リフトオフ法により酵素膜が形成されたFETバイオセンサ（日電資源環境研，日電マイクロエレクトロニクス研）°中本信也，栗山敏秀
6. 分離型ISFETを用いたバイオセンサー（埼玉大工）°荒木達生，原 正史，勝部昭明

(11:20～12:00) **座長 相 澤 益 男**

特別講演1. 医用センサ研究の進展（東京医科歯科大）戸川達男

(13:00～14:00) **座長 松 永 是**

7. 血中尿素濃度測定用酵素電極の開発（日立那珂工場）°新山也寸志，菅原研之，進藤 勲
8. 人工膵臓用皮下型グルコースセンサーの特性について（名工大，名大医）°池田章一郎，浅井 薫，伊藤 要，大倉国利，市橋秀仁，高木 弘，近藤達平
9. 差動出力型グルコースセンサー（NOK，東工大工）°高津一郎，森泉豊榮

(14:00～15:00) **座長 森 泉 豊 栄**

10. L－チロシンセンサー（東工大資源研）°鈴木博章，民谷栄一，軽部征夫
11. 微生物の識別センサー（東京農工大工）°中島寿昭，松永 是
12. 電気化学ルミネッセンスを利用した免疫測定（筑波大物物工）°相澤益男，碇山義人，恵本和法

(15:00～16:20) **座長 水 崎 純一郎**

13. マイクロカプセル化したコレステリック混合液晶のガス検出特性（阪大基礎工）°池田誠人，若林淳右，白江公輔
14. 炭酸ガスセンサー（矢崎計器）°石黒義昭，名川良春，二田穂積
15. フッ化物イオン導電体を用いた室温作動型酸素センサ（九大総合理工，新居浜高専）°久本 淳，桑田茂樹，三浦則雄，山添 昇
16. 固体参照極を用いた亜硫酸ガス検出用Na_2SO_4-$Y_2(SO_4)_3$-SiO_2またはAl_2O_3系固体電解質センサー（阪大工）°今中信人，桑原 滋，足立吟也，塩川二朗

(16:20～17:40) **座長 関 戸 聡**

17. β-アルミナ固体電解質を用いたSOxセンサー（阪大工，日本特殊陶業）°伊藤 満，幸塚善作，飯島 繁
18. ジルコニア酸素ガスセンサーのCO/CO_2雰囲気での応答特性と電極反応機構（東大工）°水崎純一郎，青木信，宮木幸夫，山内 繁，笛木和雄
19. 薄膜限界電流式酸素センサー（豊田中研）°高橋英昭，近藤春義，佐治啓一，武内 隆，五十嵐伊勢美
20. 新しい水素化物センサー（バイオニクス機器）°小宮弘隆，山口真理

第2日・10月1日(火)

(9:00～10:00) **座長 若 林 淳 右**

21. SnO_2ガスセンサによる燃焼排ガス中の一酸化炭素の検出（フィガロ技研）村上伸明，°森本 聡
22. 酸化スズウィスカーの感ガス特性（長崎大工）°松本隆，吉田 豊，江頭 誠，
23. 酸化スズガスセンサーのガス選択性に対する添加物の影響（神奈川工試，神奈川大工）若生彦治，°川辺哲也，田口俊二郎，小早川紘一，山辺武郎

(10:00～11:20) **座長 江 頭 誠**

24. エタノール選択性ガスセンサ（新コスモス電機）°福井 清，小松宏二
25. α-Fe_2O_3-SnO_2系メタンガスセンサー材料のメスバウア効果による研究（京大化研，松下電器無線研）°高野幹夫，坂東尚周，界 政行，沖中秀行
26. 鉄系複合酸化物のガス検知特性（大工試）°小林哲彦，春田正毅，佐野 寛，中根正典
27. 換気用薄膜ガスセンサー（東芝総研）°白鳥昌之，酒井忠司，桂 正樹

(11:20～12:00) **座長 山 内 繁**

特別講演2. 半導体センサーの現状と課題（豊田中研）五十嵐伊勢美

(13:00～14:20) **座長 春 田 正 毅**

28. 金属酸化物半導体ガスセンサーを用いたガス識別システム（阪大基礎工）°竹森大祐，若林淳右，白江公輔
29. 希土類元素複合酸化物のセンサー機能と界面状態（阪大工）°荒川 剛，倉知 寛，須藤俊英，塩川二朗
30. ペロブスカイト型酸化物を用いたリーン・バーン酸素センサー（九大総合理工）°千春 英，福山良樹，清水仏博，荒井弘通，清山哲郎

31. $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$系複合酸化物の電気抵抗の変化（松下電器中研）°立花弘一，神原輝寿，山村康治，関戸　聡

（14:20～15:20）　　座長　荒　川　　剛

32. ペロブスカイト型酸化物を用いた半導体型湿度センサー（九大総合理工）°清水康博，島袋宗春，荒井弘通，清山哲郎

33. $SrCeO_3$系プロトン導電体を用いたガルバニ電池式水蒸気センサ用基準極の特性（鳥取大工）°内田裕之，田中義康，岩原弘育

34. マイクロ湿度センサーとしての感湿材料（シャープ中研）°杉原孝志，秋山　久，宇田和孝，実吉秀治，枡川正也

（15:20～16:20）　　座長　内　川　英　興

35. アルミナ陽極酸化膜の感湿特性（愛媛大工）°定岡芳彦，酒井義郎

36. リン酸－ジルコン系薄膜湿度センサ（愛媛大工）°定岡芳彦，酒井義郎

37. 有機官能基を付加したアモルファスSiO_2の感湿能（愛媛大工）°酒井義郎，定岡芳彦，森賀南木

（16:20～17:20）　　座長　定　岡　芳　彦

38. アルコキシドからのシリケート皮膜の生成と感湿素子への応用（三菱電機材料研）°内川英興，檜垣孝志，西山逸雄，島本幸三

39. SiO_2系感湿皮膜へのアルカリ炭酸塩の付与効果（三菱電機材料研）°内川英興，島本幸三

40. ガラス系及びセラミックス複合焼結体の感湿特性（大工試，近畿大理工）°谷川秀夫，中根正典，栗田隆利，大西史朗

1985年　電気化学秋季大会実行委員会

委員長	松田博明（東工大）	
副委員長	小門宏（東工大）	
幹事委員	軽部征夫（東工大）	徳田耕一（東工大）
委員	相沢益男（筑波大）	青柿良一（職訓大）
	青木幸一（東工大）	秋山明胤（東工大）
	石黒慎一（東工大）	井上徹（東工大）
	内田勇（東北大）	逢坂哲弥（早大）
	太田健一郎（横浜国大）	大滝仁志（東工大）
	大野滌（東工大）	岡田勲（東工大）
	小堤和彦（東工大）	小山昇（農工大）
	河村和孝（東工大）	神崎愷（東工大）
	佐藤則雄（東工大）	篠原寛明（東工大）
	清水勇（東工大）	菅耕作（東工大）
	鋤柄光則（東大）	民谷栄一（東工大）
	水流徹（東工大）	並河建（東工大）
	野中勉（東工大）	巾崎潤子（東工大）
	春山志郎（東工大）	藤嶋昭（東大）
	藤平正道（東工大）	淵上寿雄（東工大）
	山内繁（東大）	山口敏男（東工大）
	山崎陽太郎（東工大）	山瀬利博（東工大）
	山添昇（九大）	吉村昌弘（東工大）
	吉山明子（東工大）	

シンポジウム
「薄膜・超微粒子の作製と応用」

AI～AIX

A 会 場

AI　水素ラジカルを利用したＣＶＤ
アモルファス・シリコン系材料、Ⅱ－Ⅵ族化合物半導体を中心として

東京工業大学・総合理工学研究科
小田　俊理　・　清水　勇

1．はじめに

太陽電池、表示素子、撮像素子などの大面積半導体デバイスへの応用の目的で、半導体薄膜の低温作製技術が盛んに研究されている。最近では、とくに有機金属気相成長法（MOCVD）プラズマ CVD、光 CVD法などが研究されているが、我々は、水素原子の強い化学的還元力を利用した新しい薄膜成長法を考案し、これを水素ラジカル（HR）CVD と呼ぶことにした。

HRCVD は水素原子の化学的還元力により原料気体を分解させ、生成されたラジカルを輸送し、基板上で薄膜の堆積を低温で行わせるものである。水素プラズマを薄膜形成の一部に利用する例はすでにあるが、HRCVD では堆積場所をプラズマ領域から離して水素ラジカルの化学的活性を原料の分解および膜成長過程に利用するところに特徴があり、他の方法とは本質的に異なる。従来の方法と比較した HRCVDの主な長所を挙げると、(1)原料気体は低温で分解できる。(2)プラズマから離れた場所で堆積を行うことができる。(3)化学反応により反応プリカーサーを選択的に作製できる。さらに付加的な効果として、水素ラジカルには、(4)基板あるいは成長表面を清浄化する作用、(5)3次元ネットワークを形成する際の原子の再配列を行うための運動エネルギーを与える化学反応の誘起、(6)多結晶材料の粒界やアモルファスのダングリングボンドをパッシベーションする効果などが期待できるHRCVD により作製できる材料は多岐にわたり、アモルファスおよび結晶性シリコン、Ⅲ－Ⅴ族およびⅡ－Ⅵ族化合物、さらに遷移金属酸化物などの成長にも応用できそうである。ここでは、ZnSeおよびアモルファス・シリコン(a-Si)の作製例について述べる。

2．配向性およびエピタキシャルZnSeの作製[1)]

ZnSeの成長装置を図１に示す。水素ラジカルは、マイクロ波放電により作製した。Zn源にはジエチル亜鉛(DEZn)、Se源には、ジエチルセレン(DESe)、H_2Se、SeF_6を用いて、それぞれの原料と水素原子との反応を調べた。この結果、DEZnとDESeの組合せが最も制御良くZnSe膜を得ることができた。H_2Seは反応性が激しすぎて、DEZnと出合うだけで粉末を形成してしまう。SeF_6は興味深い原料である。安定で蒸気圧は高いが、水素ラジカルとの反応性は高い。しかし、現在のところ堆積を制御できるまでには至っていない。今回はDEZn／DESeの組合せについて報告する。

ガラス基板上に 200℃で (111)軸に配向したZnSe薄膜を堆積させることができた。図２に示すように条件を最適化すれば配向性の高い膜が得られる。この膜は従来の真空蒸着法やスパッタリング法で堆積したものに較べて、表面は平滑であり、光電特性も優れていることがわかった。GaAs基板上に 350℃でエピタキシャル成長膜が得られ、電子線回折スポットのストリークから原子層オーダーの表面平滑性が実現されていることが明らかになった。

HRCVDによるZnSe膜は、薄膜トランジスタ、イメージセンサー、EL素子など多様な応用に期待が持たれる。

S. Oda　I. Shimizu

3．アモルファス・シリコン（a－Si）の作製[2)]

SiH_4のグロー放電分解により作製されるa-Siは太陽電池、イメージング素子に実用化されつつあるが、さらに、これらの素子の性能や生産性を向上させるために、a-Si系アロイなど新材料の開発や、原料、作製法そのものを再検討する研究が行われている。

最近、我々はフッ化物（SiF_4、GeF_4、C_2F_6など）と水素（または重水素）の混合ガスのグロー放電により作製されたa-Si系アロイの光電物性と赤外吸収スペクトルを系統的に研究した結果、a-Si系アロイの堆積過程、原子の結合状態、特性に対して水素ラジカルが重要な役割を果し、これを制御することが有効であるとの仮説をたて、さらに、水素ラジカルとSiF_nラジカルを分離して作成しa-Si膜の堆積を行うことでこの仮説を検証した。

a-Si系アロイの HRCVDの原料として、SiF_4などのフッ化物を用いる利点には次のものがある。(1) SiH_4のように自燃性でないので危険が少ない。（2）SiF_nラジカルは寿命が長いので反応プリカーサーの輸送プロセスが入り、堆積過程の制御に対する自由度は大きい。(3) 堆積部をプラズマ領域から分離できるため、成長表面へのイオンによるダメージを押えること、基板回転機構により大面積均質化をはかることなどが可能になる。(4) フッ化物ラジカルと水素原子の強い化学反応性により、従来より高速で、または低温で堆積を行うことができる。(5) 膜中にとり込まれたフッ素はイオン半径が小さいので有害な欠陥にはなり難く、ダングリングボンド消去剤、または歪みの緩和剤としても寄与し得る。

4．おわりに

水素ラジカルにより、ZnSe、a-Siの堆積過程、特性を制御できることを述べた。今後さらに広範な材料系について、 HRCVDの可能性をしらべていきたい。

実験に協力いただいた、柴田直樹、白井　肇、宮内昭浩、福田加一、佐藤恒夫、田辺顯人、石原俊一、川瀬龍一、大利博和の各氏に感謝します。フッ化物ガスを提供して頂いたセントラル硝子（株）に感謝します。

1) S. Oda et al., Proc. 17th Conf. Solid State Devices, Materials, (Tokyo, 1985)
2) S. Oda et al., Proc. 11th Int'l Conf. Amorph. Liquid Semicond. (Rome, 1985)

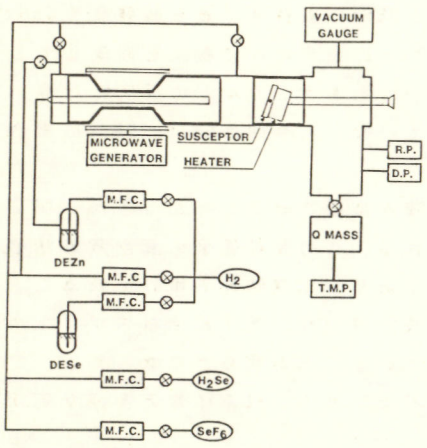


図１．HRCVD によるZnSeの作製装置

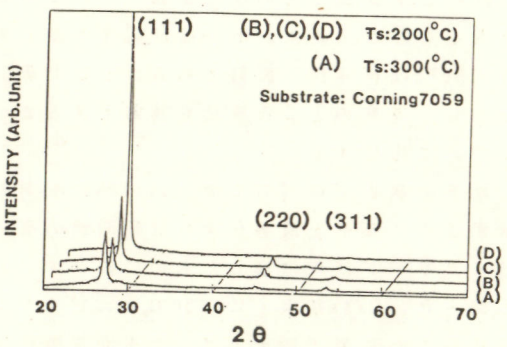


図２．ガラス基板上に堆積されたZnSe膜の
X線回折スペクトル

A II

有磁場マイクロ波プラズマを用いたシリコンの低温酸化

蕨迫光紀，木村紳一郎
（株）日立製作所　中央研究所

シリコンＬＳＩ製造では、高集積化に向け、サブミクロン領域の微細加工技術の開発が行われているが、その一方で、生産性向上のためにウエーハ径は現在の 150㎜ からさらに拡大する傾向にある。熱歪によるウエーハの反りや結晶欠陥の導入を防ぎ、また微細な素子を実現すべくドーピング不純物の濃度分布を急峻に保つためにも、プロセス温度を下げることが大きな課題となりつつある。ところで、ＬＳＩには素子や配線間の電気的分離や汚染防止被覆などの目的のために、様々なところで絶縁膜が用いられている。しかし、ＭＯＳＦＥＴのゲート酸化膜など、素子の動作に直接関与する部分の絶縁膜には優れた電気的特性が要求されるため、現在ではシリコン基板を 1000 ℃以上の高温で酸化して得られる膜のみが実用されている。

高品質酸化膜の形成には、堆積法と異なり常に新しい界面を半導体内に形成していく直接酸化法が有利であり、酸化温度を下げるため、加圧や、光やプラズマによる励起、ハロゲン化合物の添加による酸化増速など、種々の方法が試みられている。プラズマ励起は活性酸化種を得る方法としては有力であるが、高周波（ＲＦ）放電を用いたプラズマでは、自己バイアス効果による荷電粒子の加速のため、半導体表面に与える損傷が大きく、これまでは概して良い結果は得られていない。ここで紹介するのは、磁場中でのマイクロ波放電によって発生したプラズマを利用する方法であり、すでにエッチング[1]やＣＶＤ[2]などへの適用も試みられているが、ＲＦ法に比べて電離度が高く、しかも荷電粒子のエネルギが低いため、酸化反応を促進しつつ、今まで欠点とされてきたプラズマ法の損傷の問題を克服し得る可能性をもっている。

装置構成[3]を図１に示す。2.45GHzのマイクロ波に対しＥＣＲ（Electron Cycrotron Res-onance）条件を満たす磁場を放電管内に形成して、高密度の酸素プラズマを発生し、器壁との相互作用を抑制しながら酸素プラズマを輸送して、試料のSiウエーハに照射する。放電は 2.4×10^{-2}Paの酸素ガス圧で行うが、電離度は高く、試料の浮遊電位は20Ｖ以下であり、荷電粒子による照射損傷は少ない。いくつかの温度における酸化膜成長の様子を図２に示す。酸化は主に酸素原子イオンが酸化膜中を電界による増速を受けながら拡散するという機構[4]で進行すると思われる。450 ℃の水素処理後では、界面準位密度が 7×10^{10}/㎠eV程度のものが得られる。膜中の可動イオン量も 1.5×10^{10}/㎠以下と少なく、無極放電であることと、磁場によるプラズマの制御がプロセス汚染を有効に抑制している。550 ℃で形成した膜の絶縁耐圧を 1000 ℃で形成した熱酸化膜と比較して図３に示すが、intrinsic な耐圧はほぼ同じである。赤外吸収特性でも有意差はなく、膜は緻密であるが、エッチング耐性（Ｐ－エッチ液 ）は熱酸化膜より僅かに劣る。

熱酸化膜にかなり近い性質をもつ酸化膜を 600 ℃以下で形成できることが示されたが、次の段階として、どの程度デバイス適用が可能かという問題がある。低温形成の利点を評価する意味で 600 ℃ 以下でのシリコンＭＯＳＦＥＴ形成を試みた。通常 900 ℃以上で行われるイオン打ち込み後のアニールを含めて、ゲート酸化以降のプロセスを 600 ℃以

T. Warabisako, S. Kimura

下で製作したnチャネルＭＯＳＦＥＴについて、その静特性及びリーク電流特性を図４に示す。参考のため、通常の高温プロセスで製作した場合と比較した。ドーパントの活性化や界面準位などに若干の問題は残るものの、キャリア移動度も 750 $cm^2/V \cdot s$程度が得られ、高温プロセスと特性的に比肩しうる素子の製作が 600 ℃以下でも可能であることがわかる。

【参考文献】

1) K. Suzuki et al., Jpn J. Appl. Phys., 16 (1977) 1979.

2) S. Matsuo et al., Jpn J. Appl. Phys., 22 (1983) L210.

3) K. Miyake et al., J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 496.

4) S. Kimura et al., J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1460.

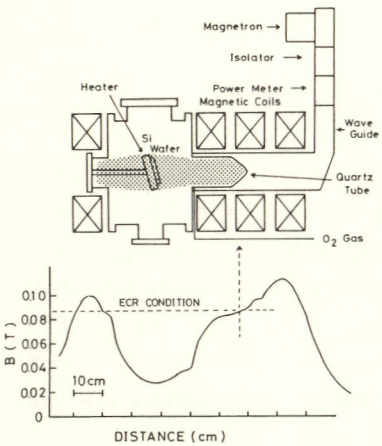


図１）　有磁場マイクロ波プラズマ発生装置及び中心軸に沿った磁場強度分布

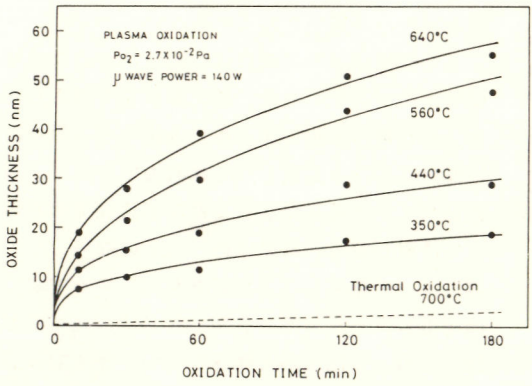


図２）　プラズマ酸化膜の成長曲線

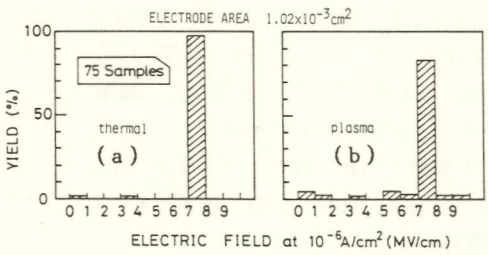
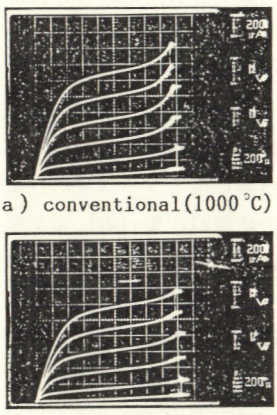


図３）　絶縁耐圧分布

ａ）熱酸化膜

ｂ）プラズマ酸化膜



ａ）conventional(1000 ℃)

ｂ）プラズマ酸化(600 ℃)

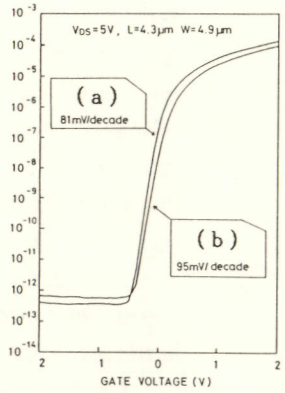


図４）　ｎチャネルＭＯＳＦＥＴ特性

A Ⅲ　ドライエッチングの諸問題とその展望

堀池靖浩，　有門経敏，　堀岡啓治，　岡野晴雄
東芝総合研究所　　超ＬＳＩ研究所

1　はじめに

昨年とは打って変った今の半導体の不景気は，逆に新製品開発を促し，１ＭＤＲＡＭ の量産を急ぐばかりか，４Ｍ，１６Ｍの先行開発にも拍車をかけている。しかしサブミクロン寸法へ突入したその半導体プロセスは，肝心のリソグラフィも明確に見えず，微細化に伴い，薄膜化，多層化，低抵抗化，低温化などの未曽有の問題に直面している。

2.　ドライエッチング技術のトレンドと課題

その多くの問題の中で，ドライエッチングの方向性微細加工技術の役割は益々重要になって来た。図１にドライエッチング技術の今後の展開を予想した（１）。横軸はトレンド，縦軸は要求を示す。まず装置面では，現在，平行平板型の反応性イオンエッチング（ＲＩＥ）が主流であるが，ウエハ口径が８インチへと移行するにつれ，バッチ式から枚葉式への移行が必要になる。しかし量産性確保のため，高速化が図られねばならない。同時により微細化で懸念される照射損傷を減ずるために，反応系の低エネルギ化への努力が益々要求され，これは薄膜化する下地への選択性向上にもつながる。一方，横方向の微細化の着実な進行に反し，縦方向寸法は余り変らず，アスペクト比（深さ／幅）が増大し，プロセスがウエハの深さ，高さ方向へ展開し，３次元化してくる。しかし，深く掘っても，後のＣＶＤ等で埋めることも考えねばならないので，テーパなどの形状制御が重要になる。

3.　サブミクロン時代のドライエッチングの諸問題

3－1　高アスペクト比

４，１６Ｍに向い最重要課題はメモリキャパシタの拡大や素子分離のためシリコンの深い溝（トレンチ）を掘ることである。用途に応じて垂直からテーパへと形状を変えねばならないが，制御には側壁に堆積を生じさせながらエッチングする。堆積，イオン入射分布，エッチング率を仮定した形状シュミレーションとも一致する（２）。しかし，ハロゲン反応種のイオン衝撃，堆積物などは溝内に欠陥層や汚染層を生じ，その除去のためのドライ洗浄が必要となる。

チップ内にはアスペクト比の異なるパターンが存在するが，一般に狭い間口の深さは広い間口の深さと較べ浅い（３）。テーパ角の場合は後者の方が立って来る。これは一様な堆積量に対し間口の狭い，広いでイオン入射量が後者の方が多い事で説明されるが未だ決定的解釈は無く，その原因の追求と対策を早急に行わねばならない。

3－2　パターン変換差

n^+多結晶 Ｓｉ，Ａℓ，シリサイドなどの導電性材料は一般に等方的にエッチングされ，方向性形状を得るには側壁に保護膜を堆積させ，ラジカルを防ぐ。しかし，サブミクロン寸法ではその膜厚がパターン変換差に厳しく影響する。その最小化が要求されるが，特にＡℓの場合，保護膜は厚く，下地を傷めることなくその除去に努めねばならない。

多層レジスト（4）は焦点深度が浅くなるサブミクロン光リソグラフィでは必須技術である。酸素イオンでレジストのＲＩＥが行われるが，アンダーカットを防ぐため，酸素ラジカルを低減し，低イオンエネルギ下で側壁保護膜を形成しなければならない。特に下地がＡℓの場合，オーバエッチング時にスパッタされたＡℓが側壁にはい上り，厚さは約 0.2 μm にも達し，その薄膜化と除去が問題である。

3－3　枚葉化 ― 高速化（5）

エッチング速度の高速化は反応機構に基づいて行わねばならない。SiO_2 や低抵抗Ｓｉはイオン支援反応に従い，高速化は多量のイオンが，即ちイオン化率の向上が必要である。一方，上のＡℓのような導電性膜のエッチング速度は反応種の供給で律速され，従って均一性はその分布で決り，大口径ウエハに対しては流体力学が適用されねばならない。イオン衝撃は側壁保護膜形成と共に反応生成物の脱離を促進するが，将来光励起のような中性系プロセスへ向う場合，脱離をどのような系で行うかを考えねばならない。

3－4　照射損傷

ＲＩＥでは方向性加工が運動量移動で行われるため，デバイスへの照射損傷は常に危惧される。SiO_2 ＲＩＥの際のＳｉ上に生じるＣ－Ｆ系汚染，リアクタからの金属汚染，イオン衝撃による SiO_2 内固定電荷や中性トラップ発生，とりわけゲート膜ＲＩＥ後のゲート絶縁膜の破壊（6）は将来のＲＩＥ適用に疑問を抱かせる。デバイスは益々物性の余裕度の極限へ向っており，プロセスは一層低エネルギ系で行わねばならず，イオン衝撃のような乱暴な方法を極力避ける道をさがすべきである。

4. あとがき

効率的なＲＩＥシステムが今後共，低エネルギ化をめざしプラズマ変数制御を行いながら改良が続けられると考えられるが，最後に問題として残るのは照射損傷であろう。低エネルギ化への努力と共に反応系の最小のエネルギで反応を起こさせる努力も続けられ，光励起エッチング（7）はその突破口のひとつとなろう。

参考文献

(1) 堀池，他　日径マイクロデバイス №1（1985）146.

(2) 有門，他　第7回ドライプロセスシンポジウム
発表予定 10月（1985）

(3) 小田，他　第6回ドライプロセスシンポジウム
予稿集（1984）115.

(4) J. M. Moran 他，Bell System.
Tech. J. 58(1979) 1027.

(5) 堀池，他　精密機械 51巻，7号（1985）1309.

(6) 吉田，他　第5回ドライプロセスシンポジウム
（1983）4.

(7) 例えば堀池，他　応用物理 53巻 11号
（1984）979.

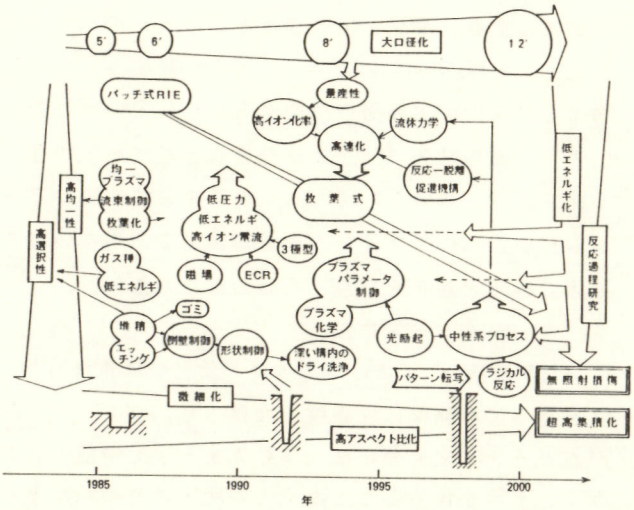


図1　ドライエッチング技術の展開推移

A IV

ドライプロセス－プラズマと光プロセス技術の現状と展望

三菱電機㈱ 開発部 阿部東彦

プラズマ・光励起プロセスは表1に示したように成膜プロセスと微細加工プロセスに分類される。プラズマ励起プロセスのうち成膜分野でのプラズマCVD, 微細加工分野でのプラズマエッチング, およびRIEはLSIの製造技術として完全に定着し, GaAsデバイス, a-Si応用デバイスなど各種先端的デバイスの開発・製造に広く使われはじめている技術である。また, 光励起プロセスは光励起CVDを中心とする成膜技術, 光エッチングを中心とする加工技術の分野での次世代技術として注目されている。ここではSi超LSIの発展の方向の中でのプラズマ・光プロセス技術の位置づけを考えてみる。

LSIの基本的な方向はMOS RAMに代表されるように"高集積化", "高密度化"であり, これは"パターンの微細化"により律速される。さらに, LSIにとっては, 高速化, 高機能化, 低電力化も重要な方向である。LSIのプロセスの基本的な方向としては, LSIの高集積化に対応した"微細化"がまず基本である。さらに, これからのLSIプロセスの基本動向として"低温化"がある。この低温化は基板の大口径化, パターンの微細化, 膜の薄膜化, 接合の浅層化などと深く関連しており LSIの信頼性の面からも重要な方向である。さらに, 今後のLSIプロセスにとって重要な方向はプロセスの"Soft化"である。これらのプロセスの3基本動向を図1に示した。以下, この図1を用いてプラズマ・光プロセス技術の位置づけを検討する。微細化と低温化を軸とする分野では基本的にはプラズマ技術, 特にReactive Ion Etch (RIE) が主流のものとしてSub-μmデバイス (4M～64M RAM) の製造に適用可能である。ただ部分的にECR方式のプラズマ装置を用いたReactive Ion Beam Etch (RIBE) が用いられる可能性がある。エッチングの異方性, 材料間の選択性の向上は多層レジストによるSub-μmパターンの形成にとっても重要な点である。このプラズマ技術との整合技術として注目されるのがFocused Ion Beam (FIB) 技術であり, その微細化ポテンシャルは高いが生産性等の点で大きな欠点をもっており大量生産に耐えうる技術とはなりにくいと思われる。いわゆるMASKlessプロセスを指向した技術としての開発もつづけられよう。プラズマ技術は基本的に低温プロセスとしての特徴を有している。さて図1に示した"Soft化"の概念は, 低損傷, 低汚染, 低ストレス, 高品質, 高信頼性などと関連した技術の方向を特徴づけるものである。したがって, 図1の微細化とSoft化を軸とする分野では, プラズマ技術の欠点と光励起プロセス技術の長所がはっきりとしてくる。プラズマは原理的に電子, イオンや紫外線等の各種輻射線の存在はさけられない。これらは, いわゆる放射線損傷をデバイス, 膜に与える。又プラズマ装置の構造上, 構成材料からの汚染も多い。そのために膜の品質, 信頼性の劣化をもたらしたり, プロセスの歩留低下をもたらす。さらに, プラズマの複雑さは素反応過程の制御を困難にしている。そのようないみで, Sub-μmの微細加工に必須のRIE/RIBEに対抗す

H. ABE

る技術として図1に示したように光反応を揚用したプラズマ技術，あるいは光エッチング技術が注目される．この場合でも，パターンの異方性，材料間のエッチングの選択性は基本的に重要であり，この点での光エッチングのデータの蓄積が求められる．光エッチングでは，絶縁膜の静電破壊のような"放射線損傷"は生じないと思われるが，特定波長での光照射による膜中の電荷，トラップの発生は一部報告されており，光プロセスといえども完全にSoftなプロセスとはいえない．光プロセスでは光の波長の制限，つまり光源の制約から使用出来るガスの種類が大巾に制限されることも予想されるために，現在のRIEで広く使われるガスが使用できない事も予想される．つまり，ガスによる異方性（パターン形状制御），選択性の制御の面で選択の巾を狭める恐れがある．

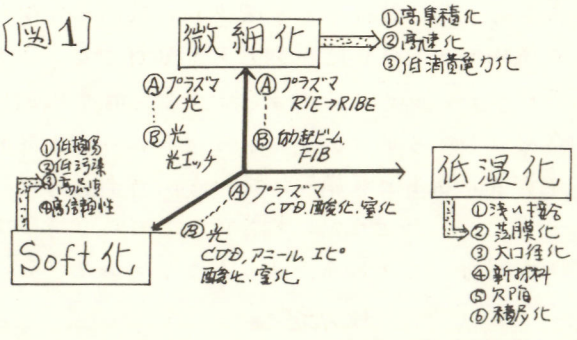
さて，次に図2に示したように，プロセスの低温化とSoft化の軸の分野でのプラズマ技術と光プロセスの果たす役割は成膜プロセスで著しいものとなる．成膜プロセスはデバイスの性能向上，新機能デバイスの開発にとって最も重要なものとなる．特に，低温化は大口径基板を用いる超LSIの製造には不可欠の方向であり，同時に次世代の新機能素子としての実体を現わしつつある3次元ICの製造にとっても必須の方向である．プラズマを用いたCVD技術は表面保護用$Si_xN_yH_z$膜，層間絶縁用$Si_xN_yH_z$，$Si_xO_yH_z$膜などの形成に実用化されている．さらに，アモルファスSi膜の形成にも広く使われている．最近，プラズマを用いたSiの直接酸化及び直接窒化が試みられている．これらはプラズマプロセスの低温性を最大限に利用したものである．今後の実用化への応用が注目される．このプラズマ成膜法の欠点は損傷，低品質，低制御性にある．したがって低温化，Soft化の条件をみたす技術として光励起プロセス，特に光CVD技術の開発がこの2～3年急速に進められている．光励起CVDは光励起気相反応と光励起表面反応に分けられ，さらに直接光分解反応と光増感反応とにわけられる．光源は低圧水銀灯，レーザなどが用いられる．現在，各種絶縁膜，金属膜の成長が行なわれ一部デバイス評価が行なわれている．この光CVD膜はプラズマCVD膜より品質の点で明らかにすぐれている事が明確になりつつあり，実用化装置の開発も進みつつある．表面改質としての酸化，窒化膜の形成も注目される．さらに，光エピはSi系のみならず化合物系半導体の分野で有望な技術と考えられている．また，いわゆるSilicon On Insulator (SOI)技術に用いられるレーザアニール，フラッシュアニールなどの光プロセスの1つとして今後着実に発展していくものと思われる．

以上のべたように，微細化，低温化，Soft化に対応して，プラズマ技術と光プロセス技術が各々の長所を生かしつつ共存・発展するものと思われる．特に，"Soft化"の重要性を指摘しておきたい．

［表1］

方式＼応用	成膜	微細加工
プラズマ励起	1. プラズマCVD 2. プラズマ酸化 3. プラズマ窒化	1. プラズマエッチング 2. RIE/RIBE 3. プラズマ現像
光励起（レーザ含む）	1. 光CVD 2. 光エピ 3. 光酸化 窒化	1. 光エッチング

〔図1〕



AV

プラズマ化学反応におけるプロセス診断

青山学院大学 理工学部　松本 修

1. はじめに

現在プラズマ化学反応の興味の対象は固体とプラズマとの相互作用に向けられている。その際にその多くは固体生成物の解析より反応条件を設定し、反応の最適化をはかることがなされている。プラズマを利用する場合には上記に加えてプラズマの状態を明らかにしてプラズマ利用の利点をプラズマ状態の反応への寄与から明らかにする必要がある。本報告においてはプラズマの発生法によるプラズマ状態の変化とプラズマ反応の相関性についてプラズマ診断の結果をふまえて検討する。

2. チタンの窒化におけるプラズマの役割

RF放電[1,2]、マイクロ波放電[3]およびプラズマジェット[4]の三つの方法によって生成した窒素および窒素－水素プラズマによってチタンを窒化した際のプラズマ状態と窒化反応の相関性について検討した。プラズマの発生条件、窒化反応の放物線速度定数B、および発光分光分析によってプラズマ中に同定された種を表1に示す。プラズマジェットの利用によって窒化速度が大きくなることが分る。それぞれの窒化の際のチタンの表面温度はそれほど異ならないことから、プラズマ状態の相異が窒化反応に大きく影響していることが考えられる。プラズマ中の窒素分子、窒素分子イオンにはそれほどの差異が認められないがプラズマジェット中には励起した窒素原子 $N(2p^2(^3P)4p)$ および $(2p^2(^1D)3p)$ の存在が、マイクロ波放電プラズマ中には $N(2p^2(^3P)3p)$ の存在が認められた。これら励起窒素原子が窒化反応を促進することが推測される。又窒素に水素を添加することによって窒化反応が促進されることも見出されており、プラズマ中に存在するNHが窒化反応を促進すると考えられる。

表1. チタンの窒化における窒化条件、窒化速度定数およびプラズマ中の種

Plasma	Nitriding conditions	B ($g^2\ cm^{-4}\ s^{-1}$)	Identified species
N_2	RF, 10 Torr, 300 W, 900°C	2.5×10^{-11}	N_2, N_2^+, NO
N_2-H_2(10%)	RF, 10 Torr, 300 W, 900°C,	1.0×10^{-10}	N_2, N_2^+, NH, H
N_2	MW, 10 Torr, 150 W, 900°C,	3.7×10^{-11}	N_2, N_2^+, N, NO
N_2-H_2(10%)	MW, 10 Torr, 150 W, 900°C,	3.2×10^{-10}	N_2, N_2^+, NH, H
Ar-N_2(3%)	PJ, 190 Torr, 2kW, 1100°C,	1.6×10^{-8}	N_2, N_2^+, N, NO
Ar-N_2(3%) -H_2(2%)	PJ, 190 Topp, 2kW, 1100°C,	2.6×10^{-8}	N_2, N_2^+, NH, N, H

MATSUMOTO Osamu

3. マイクロ波放電によるダイヤモンド状薄膜の析出[5,6]

マイクロ波放電中にメタンを供給して分解し、基板上にダイヤモンド状薄膜を析出することができた。メタンの希釈ガスとして水素、アルゴン、ヘリウムおよび水素－アルゴン混合ガスを用いて炭素の析出を試みた。得られた結果をまとめて表2に示す。析出基板のシリコンウェファーはマイクロ波によって誘電加熱され、表面温度は約800℃であった。SEMおよびTEM観察によればCH_4-H_2からは粒子状ダイヤモンドが、CH_4-Arからは黒鉛との混合物である膜状ダイヤモンドの析出が認められた。X線回折によってもダイヤモンド(111)および(200)の回折線が認められた。LAMMA分析によればCH_4-H_2プラズマからの析出物中にはC_xH_y ($x=0\sim7$, $y=1\sim5$)が認められ、CH_4-Arからの析出物中には主としてC_xおよびC_xH ($x=1\sim7$)が見出された。ESCAスペクトル測定によればCH_4-H_2, CH_4-ArおよびCH_4-Ar-H_2プラズマからの析出物中にダイヤモンドの存在が認められ、水素を多く含むプラズマからの析出物には多くの水素が含まれていた。

発光分光分析および質量分析によってプラズマ中に存在する種を同定した。発光分光分析によればCH_4-H_2プラズマ中にはH原子が強く、CHおよびC_2が弱く認められ、CH_4-ArおよびCH_4-Heプラズマ中にはCHやHに比してC_2がかなり強く認められた。さらにArやHeの準安定状態も認められた。プラズマ中に存在する種を質量分析によって同定した結果、CH_4-H_2プラズマ中には、CH_3, CH_4, C_2H_2およびそれらの重合したC_3H_x, C_4H_xなどが主たる成分として認められた。CH_4-Arプラズマ中にはC_xH_yラジカルは減少してC_1, C_2, C_3などが相対的に増加している。

表2. 析出炭素とプラズマ状態との相関性

Plasma	Deposit	Identified species in deposit by LAMMA	Identified species in plasma: Emission	Identified species in plasma: Mass
CH_4	Graphite	not determined	CH, C_2, H	CH_3, C_2H_2, H, H_2, C
CH_4-H_2	Diamond(particle)	C_xH_y, C_x	H, CH, C_2	CH_3, C_2H_2, H_2, H
CH_4-Ar	Diamond(film) + Graphite	C_x, weak C_xH_y	CH, C_2, H, C, Ar,	C_2H_2, C_3, C_2, C, H_2 Ar
CH_4-He	Graphite	not determined	C_2, CH, H, C, He	C_2H_2, C_3, C_2, C, H_2 He
CH_4-Ar-H_2	Graphite + Diamond	C_x, C_xH	CH, C2, H, C, Ar	C_2H_2, C, C_2, H_2, Ar

4. まとめ

プラズマの状態の相違によって反応の速度や反応生成物が異なることが見出されており、プラズマ診断を併用することによって反応を制御する可能性が生れつつある。

文献

1) M.Konuma and O.Matsumoto, J. Less-Common Met. 52, 145 (1977).
2) O.Matsumoto, M.Konuma and Y.Kanzaki, J. Less-Common Met. 84, 157 (1982).
3) T.Shibutami, Y.Kanzaki and O.Matsumoto, J. Less-Common Met. in press.
4) O.Matsumoto, E.Hayami, M.Samejima and Y.Kanzaki, Plasma Chem. Plasma Process. 4, 33 (1984).
5) O.Matsumoto, H.Toshima and Y.Kanzaki, Denki Kagaku 52, 128 (1984).
6) O.Matsumoto, H.Toshima and Y.Kanzaki, Thin Solid Films, in press.

AVI

垂直磁気記録と周辺技術

法橋滋郎
ソニー株式会社 情報処理研究所

垂直磁気記録方式は東北大学の岩崎俊一教授の提唱以来[1]，高密度記録を阻害する減磁作用が本質的に少ないという高密度記録に適した性質を有するため，国内はもとより世界各国で研究開発が進められている。垂直記録を実現させるためには媒体の垂直方向に強い磁気異方性を持ち，大きな飽和磁化を持った媒体と，垂直方向に強い磁界を発生し，かつその分布が鋭いヘッドが必要である。

垂直記録ヘッドとしては補助磁極励磁型ヘッド[1]や主磁極励磁型ヘッドなど単磁極ヘッドが開発されている。図1は我々が開発した主磁極励磁型単磁極ヘッド「WSPヘッド」[2),3)]を示す。このヘッドはリング型ビデオヘッドと同等以上の高感度を有しており，またリングヘッドのように媒体の片側だけにヘッドを配置すれば良い構造なので装置構成上の制約が少なく，垂直記録の応用範囲を拡大する可能性を示している。

補助磁極励磁型ヘッドやWSPヘッドなどの単磁極ヘッドの特長は，主磁極と媒体との間に強い磁気的相互作用が働き，これがヘッド磁界を強め，その磁界分布を鋭くするということである。[4),5)]この磁気的相互作用を積極的に使うために実際の媒体はCo-Crの垂直磁化膜の下にパーマロイ等の高透磁率層を形成した二層構造としている。[6)] 一方ヘッド及び媒体の特性に留意すれば，長手記録用に使われてきたリングヘッドを垂直記録に使用することも可能である。しかし垂直異方性磁界Hkの大きな媒体や，高B_sコアのヘッドが要求される。またリングヘッドは単磁極ヘッドに比べて，記録時のスペーシングロスの影響を受けやすい。これは媒体の奥まで垂直に磁化しにくいためであると考えられる。

垂直記録媒体としてはスパッタ法や蒸着法によるCo-Cr合金膜媒体[7),8)]が開発されている。この膜は大きな垂直磁気異方性をもち（Hk＝3～6 KOe），$Hc_\perp$＝200～1500 Oe，M_s＝200～800 $\frac{emu}{cm^3}$である。この膜は六方最密構造をもつCo-Crの結晶から成る微細な柱状粒子構造をもち，結晶のC軸が柱状粒の長軸方向に揃っている。このようなCo-Cr膜の性質が記録の高分解能と高S/Nを示す要因となっている。一方無電解めっき法によるCo-Ni-(Mn)-Re-P薄膜ハードディスク媒体が発表されており，良好な記録特性が実証されている。[9)] またBa-フェライト微粒子の塗布型媒体[10)]も開発され，従来の塗布型媒体の技術が使えるなど，いくつかのメリットがあり注目されている。

垂直記録の応用として，フロッピーディスク装置（FD）の試作が，東芝，ソニー，松下技研，日立の各社から発表されている。[11)] 線記録密度で50～100 KBPI，従来のFDの6～12倍程度の大容量FDとなっている。またハードディスク装置（HD）への応用も報告されており，[11)]いずれも低浮上量ヘッドを用いてD_{50}（再生電圧が低記録密度時再生電圧の50％になるときの記録密度）が50～70 KFRPIの記録密度を得ている。また画像を記録する試みも発表されている。[11)] 図2，3は我々が3.5インチ径のCo-Crフレキシブルディスクを用いて静止画記録を行ったときの

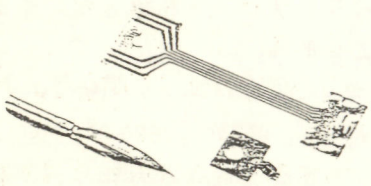
Jiro Hokkyo

再生画像と周波数アロケーションである。[12] 8.5MHzという広帯域ベースバンド信号（時間軸圧縮多重したカラー・ビデオ信号，輝度信号は帯域5.7MHz）をFM変調し，記録した。媒体上の周波数分布は21MHz（最短波長は0.3μm）まで及ぶ。このときのS/Nは43.5dB（PP/rms）が得られた。このように垂直記録により高解像度画像記録が実証された。

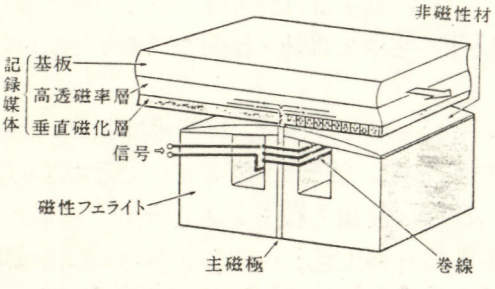
今や実用化をめざして，垂直記録に適したヘッド/媒体支持方式，ヘッドの低浮上量化（HDの場合），媒体の耐久性など，媒体/ヘッドインターフェイスの技術や装置媒体の生産技術等の開発に重点が置かれているといえよう。

〈 参考文献 〉

1). S. Iwasaki, Y. Nakamura, IEEE Trans. Magn., MAG-13, 1272, 1977
2). 早川他，信学会総合全国大会，195，1983.
3) J. Hokkyo, K. Hayakawa, I. Saito etal., IEEE Trans. Magn., MAG-20, 72, 1984
4). S. Iwasaki and Y. Nakamura, IEEE Trans. Magn., MAG-14, 436, 1978
5). J. Hokkyo, I. Saito and S. Satake, IEEE Trans. Magn., MAG-16, 887, 1980
6) S. Iwasaki, Y. Nakamura and K. Ouchi, IEEE Trans. Magn., MAG-15, 1456, 1979
7) S. Iwasaki and K. Ouchi, IEEE Trans. Magn., MAG-14, 849, 1978
8) R. Sugita, T. Kunieda and F. Kobayashi, IEEE Trans. Magn., MAG-17, 3172, 1981
9) F. Goto, T. Osaka et al., IEEE Trans. Magn., MAG-20, 803, 1984
10) O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, IEEE Trans. Magn., MAG-18, 1122, 1982
11) 引用文献数が多いので，文献は 法橋他，電気学会マグネティクス研資 49. 1984 を参照されたい。
12) 尾末他，信学技報 MR84



(a) 実物写真



(b) 構造図

図1 WSPヘッド



図2 垂直記録による静止画の再生画像

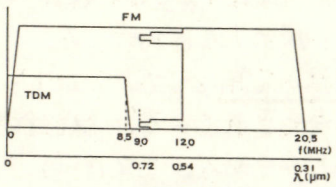


図3 垂直記録による静止画記録の周波数アロケーション
（TDM: 8.5MHzを時間軸圧縮多重カラー・ビデオ信号）

AVII

高密度磁気記録用Baフェライト超微粒子

横山弘毅　井戸忠　久保修
株式会社 東芝 総合研究所

1. はじめに

高密度記録の可能な垂直磁気記録媒体が、現在広く用いられている磁気テープ、フロッピーディスク等と同様な塗布方式で実現できれば、量産技術など従来技術が広く活用できるので非常に有利である。しかし従来の磁気記録媒体用磁性粉はいずれも針状粒子であり、これらを塗布面に垂直に配向させて垂直磁気記録媒体を作製することは困難であった。そこで、塗布形の垂直磁気記録媒体に適する新しい磁性粉の開発が望まれた。

本報告では、針状磁性粉に代わる新しい磁性粉として六方晶Baフェライト超微粒子粉を合成し、この磁性粉が塗布形垂直磁気記録媒体に適することを見出し、磁性粉およびその応用に関する研究を進めた結果について述べる。

2. Baフェライト超微粒子粉の作製

六方晶Baフェライト（$BaFe_{12}O_{19}$）は永久磁石材料としてよく知られた磁性材料である。その微小結晶粒子は板状を示し板面に垂直な方向に磁化容易軸をもつ。このような粒子の板面を塗膜面に垂直に並べることによって垂直磁化膜が得られる。しかし磁石用のBaフェライト磁性粉は保磁力が大きく、また粒子径と粒度分布も大きいために高密度記録媒体に適さない。そこでBaフェライト粒子の保磁力を磁気記録に適する値まで低下させると同時に、大幅な微粒化と粒度を揃えることが必要である。幅広く実験と検討を重ねた結果、磁性粉の作製法として図1に示すようなガラス結晶化法を用い、Baフェライト組成のFe^{3+}の一部をCo^{2+}とTi^{4+}などで置換することにより、これらを満足するBaフェライト超微粒子粉が得られることを見出した。[1]

Baフェライトの主原料であるBaO、Fe_2O_3、置換成分であるCoO、TiO_2、およびガラス成分であるBaO、B_2O_3の混合物を溶融し、これを高速急冷してガラス化したのち、再加熱によってBaフェライトの超微粒子結晶を析出させる。つぎに弱酸を用いてガラス成分を溶解除去し、残ったBaフェライト超微粒子粉を水洗乾燥して磁性粉を得る。

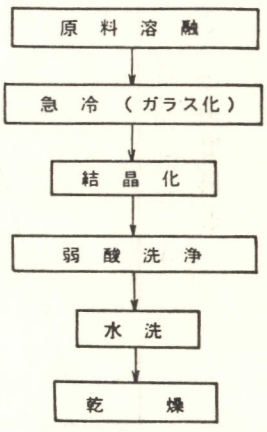


図1　ガラス結晶化法。

3. Baフェライト超微粒子粉の特性[1][2]

作製されたBaフェライト超微粒子粉の透過電子顕微鏡写真を図2に示す。またBaフェライト超微粒子粉の粒度分布の例を図3に示す。これらの結果にみられるように、作製されたBaフェライト粒子は1個ずつよく分離した超微粒子であり、粒度がよく揃っている。これは均一なマトリックスから数多くのBaフェライト粒子が生成し、ガラス成分に

Hirotaka Yokoyama, Tadashi Ido, Osamu Kubo

よう、てたがいに分離された状態で成長するなどのガラス結晶化法の特徴による。

図4には平均粒径0.05μm、板状比3のBaフェライト磁性粉の保磁力、磁化とCo・Ti置換量の関係を示す。図にみられるように、Baフェライト超微粒子粉の保磁力は置換量によって任意に変化させることができ、磁気記録に適する値に精度よく設定できる。なお磁性粒子の保磁力は粒子の板状比によっても変化する量であるが、ガラス結晶化法ではプロセス条件により板状比を制御して一定に保つことができる。

表1には代表的なBaフェライト超微粒子粉の特性を示す。

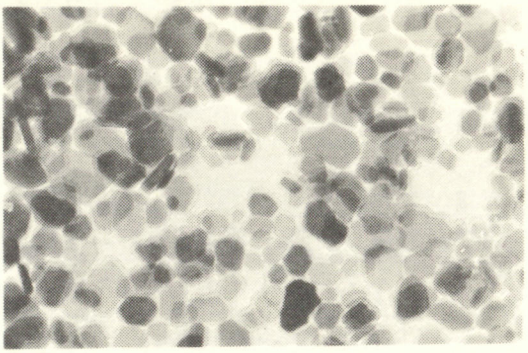


図2　透過電子顕微鏡写真　0.10μm

表1　代表的なBaフェライト超微粒子粉の特性

平均粒径	0.054 μm
平均板厚	0.018 μm
BET表面積	31 m²/g
保磁力	400 ~ 1500 Oe
飽和磁化	55 emu/g以上
キュリー温度	320 ℃

4. まとめ

Baフェライト粉の超微粒子化し、保磁力を制御して塗布形垂直磁気記録媒体に適する磁性粉を得た。なお、この磁性粉を用いた塗布媒体においてすぐれた高密度記録特性が得られており、今後の幅広い応用が期待されている。(3)

(文献) (1) O. Kubo, T. Ido, and H. Yokoyama: IEEE Trans on Magn., Mag-18, p1122 (1982)
(2) O. Kubo, T. Ido, H. Yokoyama and Y. koike: J. Appl Phys 57 p4280 (1985)
(3) T. Fujiwara: IEEE Trans Magn., Mag-21 (1985) (in Press)

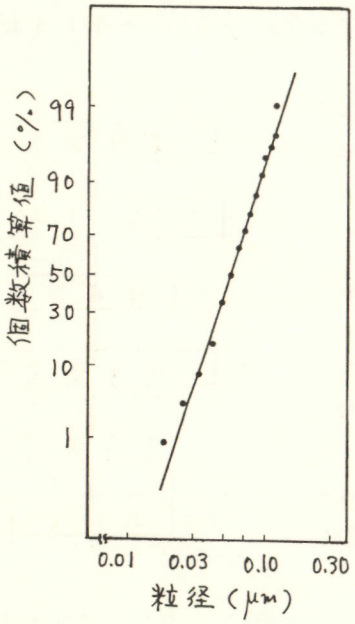


図3.　粒度分布

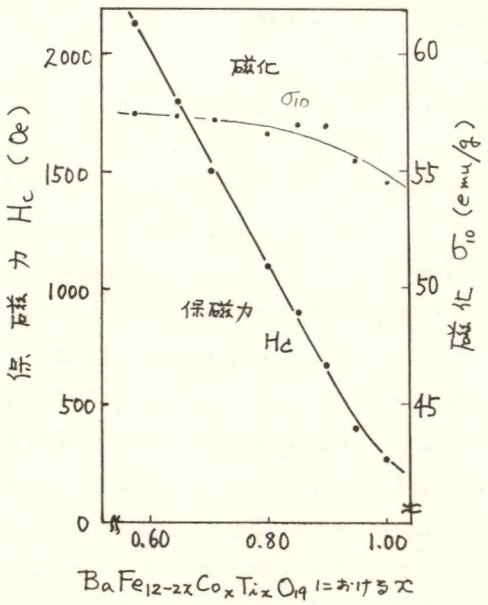


図4　置換による保磁力の変化

AVIII

垂直磁気記録用無電解Ｃｏ合金薄膜の作製と記録再生特性

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

１，はじめに

現在の磁気記録方式は、記録媒体の面内方向の残留磁化を利用して記録、再生を行なっているが、この方式で高密度化をすすめるには、媒体膜厚、ディスク・ヘッド間浮上量、ヘッドギャップ長の３因子を減少させる必要がある。また媒体の薄膜化に対応して高保磁力化も必要となる。このような方向で高密度化が進むと、いずれ限界に達することは明らかである。垂直磁気記録方式は、このような面内方向の限界から開放された高密度記録に適した方式として提案され、活発に研究開発が行なわれている。この垂直記録方式に利用する媒体としては、Ｃｏ－Ｃｒスパッタ膜が最も盛んに研究されている。我々は、この媒体を無電解めっき法で作製することを試みている。無電解めっき法は、開放系で一括大量生産が可能であるため量産性、コスト面で優れた利点をもっている。さらに、面内方式の高密度リジッド・ディスクがすでに無電解めっきＣｏ－Ｎｉ－Ｐ膜で実用化しているため、この既存技術の利用という利点も有している。このような背景から、無電解めっき膜を利用した垂直磁気記録媒体作製を押し進めてきたが、ここで、実用化への手がかりとなる結果が得られる段階となって来たので、現在までの内容をまとめて紹介し、さらに最近のデータをいくつか報告する。

２，Ｃｏ－Ｎｉ－Ｒｅ－Ｍｎ－Ｐ合金膜[1) 2)]

無電解めっき法では析出電位の関係からＣｒの析出が難しいために、最初は、非磁性原子のＭｎ共析を試みた。Ｎｉは共析効果、耐食性等を考慮して用いている。Ｍｎの共析は、予想に反し、非常に微量しか共析しなかったが、浴中に$MnSO_4$を加えると、ｈｃｐＣｏのｃ軸が基板面に対し垂直に配向する結果が得られた。即ち、垂直記録媒体に必要なＣｏ六方晶の垂直配向が$MnSO_4$浴中添加で可能となった訳である。しかし、完全な異方性エネルギーＫｕを持つためには、Ｍｎ共析量が少なすぎるため、次にＲｅの共析を行なった。ＲｅはＣｏおよびＮｉとよく共析することが可能であった。その時の最も代表的なめっき浴条件を表１に示す。Ｃｏ合金薄膜の飽和磁化Ｍｓは図１にみられるように、浴中ReO_4^-添加にともない低下し、その結果反磁界が低下し、Ｋｕ値が正となるＣｏ合金膜が得ら

Table 1. Electroless plating bath composition and conditions

Chemicals	Concentration/mol dm^{-3}
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.30
$(NH_4)_2SO_4$	0.50
$CH_2(COONa)_2 \cdot H_2O$	0.30
$C_2H_2(OH)_2(COONa)_2 \cdot 2H_2O$	0.20
$C_2H_4(COONa)_2$	0.30
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.06
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0.12
NH_4ReO_4	0.005
$MnSO_4 \cdot 4—6H_2O$	0.05
Bath temperature	80°C
pH adjusted by NH_4OH	9.2

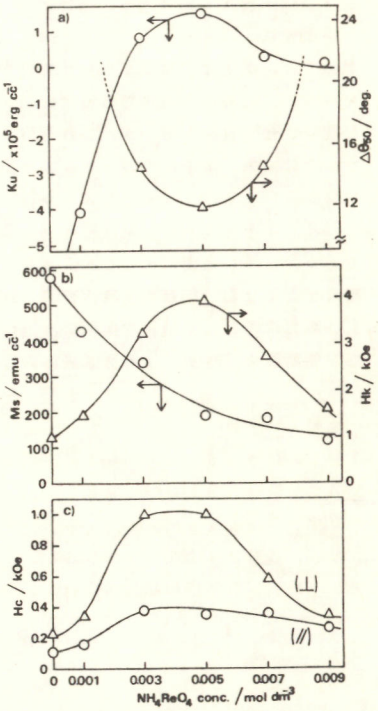


Fig. 1. Effects of NH_4ReO_4 concentration on magnetic properties and $\Delta\theta_{50}$ of (002) plane for plated films using 0.5 μm thickness.

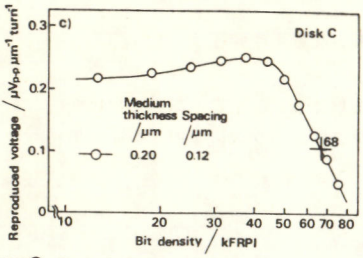


Fig. 2 Reproduced voltage dependence on recording density

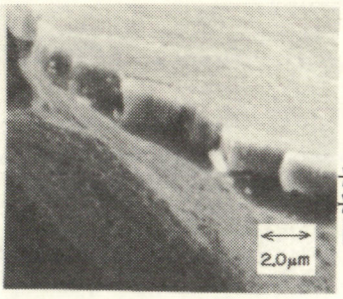


Fig.3 SEM micrograph for a cross section of Co alloy film plated on Ni-P substrate.

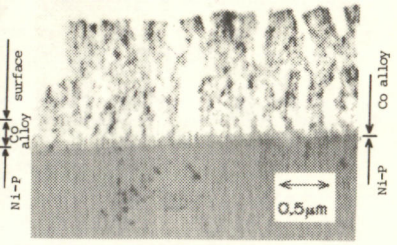


Fig.4 TEM micrograph for a cross section of Co alloy film plated on Ni-P substrate.

れる。最適条件下での組成はＣｏ２３．６，Ｎｉ５８．５，Ｒｅ５．３，Ｍｎ０．２，Ｐ１２．４ａｔ％であり、Ｐは還元剤である次亜リン酸ナトリウムの分解により共析している。この膜を８インチ・ディスクとＭｎ・Ｚｎフェライトリングヘッドで評価した結果が図２である。ヘッド条件はギャップ長０．３３μｍ，トラック幅１５５μｍ，浮上量０．１μｍ，相対速度７．９ｍ／ｓである。またディスクはＡｌ合金板にＮｉ－Ｐめっき層をつけ０．２０μｍ磁性膜をめっきした上に０．０５μｍのSiO_2保護膜をつけている。このようにD_{50}＝６８ｋＦＲＰＩという高密度な記録再生特性が得られている。この膜構造を検討するため、破断面をＳＥＭで（Ｆｉｇ．３）、またミクロトームで薄層としたものをＴＥＭで（Ｆｉｇ．４）観察した。ＳＥＭでは破断面の柱状構造が明確にはみえず、ち密な断面のみがみられる。しかし、ＴＥＭによる断面は明確に微細な柱状構造がみえ、このめっき膜が垂直磁気記録膜として優れた構造を持つことを示している。

３，Ｃｏ－Ｎｉ－Ｒｅ－Ｐ合金膜[3]

前項では、Ｃｏ－Ｎｉ－Ｒｅ－Ｍｎ－Ｐ合金膜について述べたが、最近では、実用化の観点からＭｎを含まない媒体の作製を試みている。$MnSO_4$のめっき浴中での役割は、ｈｃｐＣｏのｃ軸を基板に垂直に配向させる役割を持つが、これを浴中の錯化剤で換えることを試みた。その結果、浴中にタルトロン酸を添加すると図４にみられるようにＭｎSO_4を含まなくてもＫｕが正となる垂直異方性膜が容易に得られる。このタルトロン酸は錯化剤としては、少量の添加濃度で十分である。この合金膜によっても８インチ・ディスクとリングヘッドの組合せにより高い記録再生特性が得られている。今後の媒体の特性向上、浴の単純化、記録再生条件の向上により、より高密度化が可能となり無電解めっき法による垂直媒体の可能性が高まるであろう。

Table 2 Basic bath composition and operating conditions for Co-Ni-Re-P alloy films.

Chemicals	Concentrations
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.20 mol dm^{-3}
$(NH_4)_2SO_4$	0.50
$CH_2(COONa)_2 \cdot H_2O$	0.75
$C_2H_2(OH)_2(COONa)_2 \cdot 2H_2O$	0.20
$CH(OH)(COOH)_2$	0~0.07
$CH_2(OH)(CHOH)_4COONa$	0.30
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0.06
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.08
NH_4ReO_4	0.003
Bath temperature	80°C
pH adjusted by NH_4OH	9.2

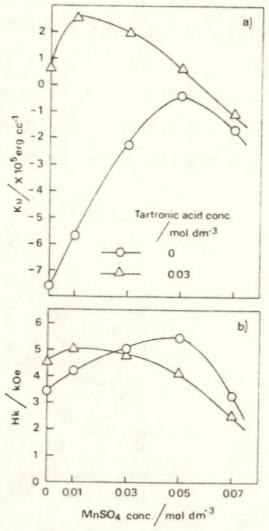


Fig. 5 Effect of $MnSO_4$ concentration on K_u and H_k values of Co alloy films at 0 or 0.03 mol dm^{-3} tartronic acid concentration.

文献

1）F．Goto et al.，IEEE Trans．Magn，MAG－２０，８０３（１９８４）．

2）T．Osaka et al.，Bull．Chem．Soc．Jpn，５８，４１４（１９８５）．

3）小岩他，日本応用磁気学会誌，９，８３（１９８５）．

A IX

光磁気記録用スピネルフェライト薄膜

（東工大・総理工）山崎　陽太郎

1．はじめに

光磁気記録は垂直磁気記録と並んで注目を浴びている新しい磁気記録方法である。集束したレーザ光によって記録媒体を加熱し、磁気的なビット書込を行い、読出しは、Kerr効果を利用して媒体中の磁化の向きを判別することにより行う。書込読出しに光を使うため光磁気記録は非接解型の記録方式であり、磁気ヘッドを使った書込読出しと比較して異った特徴を有する。光磁気記録の原理と発展の歴史については内山による報告[1]がある。

現在光磁気記録に関する開発研究は主に、①記録媒体（基板を含めた）の安定性向上と,②読出出力の増大の２つのポイントに向けられている。①は記録媒体が希土類金属を大量に含むアモルファス合金であるために酸化により劣化しやすいこと、またこれを挟んで固定しているプラスチック基板の、複屈折などの光学特性の安定性に関連している。②はさらに本質的な問題であり以下これについて述べる。

記録媒体の両面を使いたいために、また媒体を交換する必要上、書込読出しは媒体の片側から行わなければならない。この様な場合には高い出力が得られるFaraday 効果を利用することができない。一般にKerr効果による偏光面の回転はきわめてわずかであり、希土類-遷移金属アモルファス合金薄膜（RE-TM 膜）では0.3 ～0.35度程度である。このため十分な読出し出力、従って十分高いSN比を得ることができない。一方書き変え可能なビデオディスクは魅力に富んだ民生機器であるが、これを光磁気記録によって実現しようとすると、アナログ記録を行わなければならないために、現在より数段高いSN比を実現しなければならない。

2．酸化物磁性体を用いた光磁気記録媒体

この様な背景のもとで、酸化物磁性体が光磁気記録媒体として浮び上ってきた[6]。すなわち酸化物は金属と比較して光吸収が少なく記録媒体として使用する１～３千Åの薄膜ではほとんど透明である。このために金属で反射用の裏打を行えば、膜の厚さの２倍の光路を持つFaraday 効果と同等の出力が、Kerr効果読出し装置を用いて得られる。コバルトフェライトを例にとると、Faraday 回転角は 5.0×10^{4} deg.cm^{-1} [1,2]であるから 0.3μm の薄膜で 3.0度の回転が得られることになり、RE-TM 膜の 0.35 度を大きく上回ることになる。

しかしながら以上は回転角だけに注目した結果であり、同膜をそのまま光磁気記録媒体に使用するわけにはいかない。第１の理由はコバルトフェライト膜が垂直磁化膜ではないため、膜に垂直に入射する光を用いて効率良く読出しを行うことができないことによる。第２の理由は、コバルトフェライトにはRE-TM 膜に見られる様な補償温度近傍における保磁力の上昇がないため、キュリー点近傍まで媒体を加熱し書込を行わなくてはならない点である。コバルトフェライトのキュリー点は 520℃[5]と高く、透明であるため光照射によって加熱を行う際の効率が悪いことも予想され、書込には大規模な光源が必要と思われる。

磁性ガーネット膜は垂直磁気異方性を有するためこのような読出し層の材料として最適である。事実徳丸[3]らは磁性ガーネット膜を使った、垂直記録媒体からの読出しヘッドを試作している。しかしこのような膜は単結晶膜であり、液相エピタキシャル法などにより高温

Y. Yamazaki

で　成長し得られたもので、光磁気ディスク板上に広い面積にわたって生産性良く作ることはきわめて困難であると思われる。

3．RE-TM 膜との複合

RE-TM 膜上に非垂直磁化の酸化物磁性膜を形成し、RE-TM 膜によって作られる垂直磁界で酸化物磁性膜の磁化を立たせて読出しを行う可能性を検討してみよう。簡単のため酸化物磁性膜の保磁力は無視できるほど小さいとする。酸化物磁性層の飽和磁化をI_{ox},RE-TM 層のそれを I_{rt}とする。酸化物磁性層の磁化を立たせるためには、少なくとも、I_{ox}により生ずる反磁界 $H_{d,ox}$と同程度の磁界が存在する必要がある。これを I_{rt}により発生させるためには、$I_{rt}=\mu_o(-H_{d,ox})$ と置くと,$H_{d,ox}=-N_z I_{ox}/\mu_o$ より $I_{rt}=I_{ox}$となる。ここで$N_z=1$とした。以上の概算は、ビット間隔が酸化物磁性層の厚さより十分大きい場合を仮定している。この結果からRE-TM 膜の飽和磁化が酸化物磁性層の値以上でなければならないことがわかる。一方RE-TM 膜は補償温度近傍では希土類金属元素と遷移金属元素の磁気モーメントが逆向きになるため、I_{rt} は低下する[4]。よって保持力とのバランスを考えながらできるだけ I_{rt}が大きな値をとるように読出し時の条件を設定する必要がある。1例として Tb-Fe膜を使った場合、Hcが1kOeとすると飽和磁化はほぼ100G程度となる。コバルトフェライトの飽和磁化は約500G[5]であるから、明らかに保磁力とともに飽和磁化を下げなければならないことがわかる。この目的で、スピネルフェライトに亜鉛を添加することは有効であるかも知れないが、コバルトなどのFaraday 回転に寄与しているイオンが希釈されないように注意すべきであろう。

（参考文献）

1）桜井、龍岡監修、光メモリー光磁気メモリー総合技術集成、p237～250 、サイエンスフォーラム(1983).　2）R. Ahrenkiel, T. Coburn, IEEE Trans. Mag., MAG-11, 1103 (1975).　3）徳丸、野村、第8回日本応用磁気学会講演概要集、p235(1984).　4）増本他編、アモルファス合金、p111～112 、アグネ(1981).　5）近角他編、磁性体ハンドブック、p812、朝倉(1980).　6）J. W. D. Martens, A. B. Voermans, IEEE Trans. Mag., MAG-20, 1007, (1984).

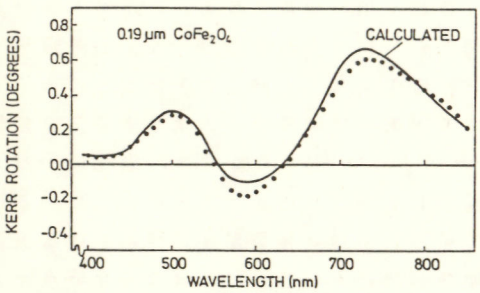


図1　石英基板上に作成したコバルトフェライト（膜厚0.19μm）のKerr回転角の波長依存性（計算値および実測値）[5]

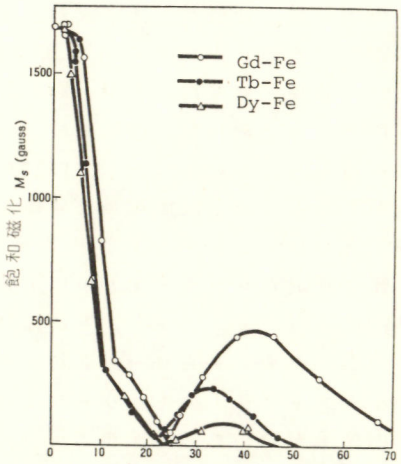


図2　アモルファスR-Fe合金薄膜の飽和磁化の組成依存性[4]

分子機能電極

A 201～A 216
A 301～A 310

A 会場

A 201

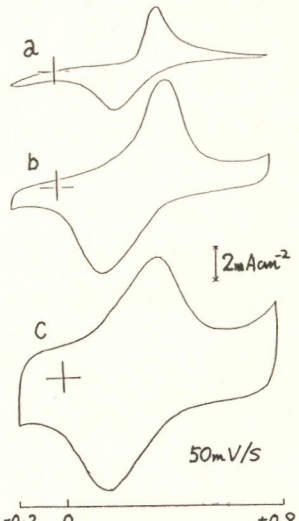
導電性高分子膜電極の機能化〈I〉
ポリジビニルフェロセン - ポリピロール電極

繊維高分子材料研究所
○水谷 文雄，飯島 誠一郎，田辺 義一，津田 圭四郎

1．目的．ビニルポリマー被覆電極を用いたピロールの電解重合において，ビニルポリマーとしてポリ塩化ビニルを用いるとポリピロール(PPy)がその内部に均一に混合した形の膜が与えられ[1]，一方，ルテニウム錯体のビニルポリマーを用いるとポリマー/PPyの積層膜が形成される[2]ことが知られている。また，後者の場合ルテニウム錯体の酸化還元電流がPPyの被覆に伴い大きくなることも報告されている[2]。そこで，ここではポリジビニルフェロセン(PDVFc)膜被覆電極を作用極としてPPyを電着したときに，いずれの形の膜が得られるか，また酸化還元挙動がどのように変化するかを調べようとした。

2．方法．PDVFcは，ジビニルフェロセンをBF_3OEt_2存在下で重合させることにより得た[3]。PVDFcのベンゼン溶液をグラッシーカーボン電極上に滴下し風乾してPDVFc膜被覆電極を得，次いでこれを作用極として0.1M ピロール，0.3 M $LiClO_4$ を含むアセトニトリル中で定電流電解(0.3 mA cm^{-2})してPPy-PDVFc 電極を得た。PPy-PDVFc膜のキャラクタリゼーションはSEM およびXMAにより行った。膜被覆電極のサイクリックボルタモグラムは，0.1 M $HClO_4$ 中で測定した。

3．結果．SEM観察の結果，PPy/PDVFcの重量比(PPyの重量は電流効率100%として通電量から計算)が約3以下では均一膜の状態であり，それ以上では二層膜状態であった。XPS 測定によれば，均一膜中ではFeはほぼ均一濃度で分散し，二層膜ではグラッシーカーボン電極側の層にのみ分散していた。つまりPPy-PDVFc膜は，PPyのPDVFc膜中への混入→さらにPPyを電着するとPPy-PDVFc混合膜上へのPPy層の形成のプロセスを経て得られることがわかる。図は，PPy/PDVFcの重量比0，3，9の膜被覆電極のサイクリックボルタモグラムを示す。比0のpureなPDVFc膜では，膜中でのフェロセン核の周囲の"環境"が種々異なるためか[4]単純なレドックス膜の挙動から若干はずれた形状で，比の増加と共にさらにピークはブロードになる。しかし，いずれにせよ比の増加に伴い酸化還元のピーク面積が増大している。PPyとPDVFcとの混合による導電性向上に従って数多くのフェロセンが酸化還元に関与できるようになり，次いで表面にPPy層ができるとこのものによるmediationにより電流が増加するものと考えられる。



PDVFc量：1.6 μmol cm^{-2}
PPy/PDVFc：a) 0，b) 3，c) 9

1) O. NIWA, T. TAMAMURA, JCS CHEM. COMMUN. 1984, 817. 2) K. MURAO, K. SUZUKI, ibid, 1984, 238. 3) T. KUNITAKE et al, J. POLYM. SCI., A-1, 8, 2853 (1970).
4) P. J. PEERCE, A. J. BARD, J. ELECTROANAL. CHEM., 114, 89 (1980).

FUMIO MIZUTANI, SEI-ICHIRO IIJIMA, YOSHIKAZU TANABE, KEISHIRO TSUDA

A 202

導電性高分子膜電極の機能化〈II〉
フタロシアニン－ポリピロール電極

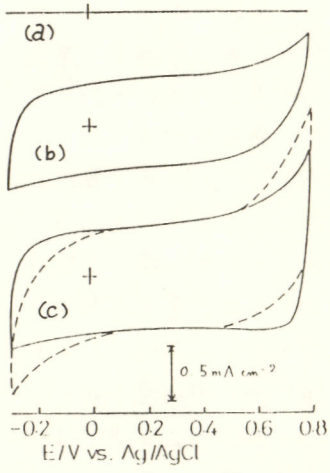
繊維高分子材料研究所

°水谷 文雄，飯島 誠一郎，田辺 義一，津田 圭四郎

1．目的．ポリ塩化ビニル（PVC）膜被覆電極を作用極としてピロールを電解重合すると膜中にポリピロール（PPy）が形成され導体化することが知られている[1]。そこで，PVC中に適当な粒子，分子を分散させて膜を形成し，この膜被覆電極を作用極としてピロールを電解重合すれば，結果として新規な粒子or分子分散型の導電性高分子膜電極が作製できるものと期待される。ここでは上記の方法によりコバルトフタロシアニン（CoPc）を担持させた形の電極を作製し，この電極について若干の触媒機能を調べたので報告する。

2．方法．CoPcはボールミルにより微粉化した後，PVC テトラヒドロフラン（THF）溶液中に分散させた。分散液をグラッシーカーボン電極上に滴下し，THFを蒸発させてCoPc－PVC膜電極を得た。次いでこの電極を作用極として0.1 Mピロール，0.3 M $LiClO_4$を含むアセトニトリル中でピロールの電解重合（定電流，0.3mA cm^{-2}）を行いCoPc－PPy－PVC膜とした。この過程で膜の導電率は$<10^{-8}$ S cm^{-1} から約10 S cm^{-1}へと向上した。電極の触媒機能は，0.1M $HClO_4$ 水溶液中で調べた。

3．結果．図は，(a) CoPc－PVC膜被覆電極，(b) PPy－PVC膜被覆電極，(c) CoPc－PPy－PVC電極のサイクリックボルタモグラム（掃引速度 50mV/s）を示している。(a)では膜の絶縁性（electrical 及び ionic）から，ほとんど電流は零である。溶液に10mM H_2O_2 を添加しても，(a)，(b)ではサイクリックボルタモグラムに目立った変化は認められないが，(c)では+0.1V付近より卑で還元電流が，また+0.5V付近より貴側では酸化電流が増加しており，CoPc－PPy－PVC膜被覆電極がH_2O_2の酸化・還元のいずれにも活性を示すことがわかる。酸化・還元電流の増加量とH_2O_2濃度とは20mM 程度のH_2O_2 濃度まで比例した。(c)の電極は，この他，-SH 基を有する化合物（メルカプトエタノール等）の酸化，O_2の還元に対しても触媒活性を（(b)の電極に比べて）示した。しかし，O_2の還元の活性は，PPyの電着時に対イオンとしてフタロシアニン誘導体[2]やポルフィリン誘導体[3]を導入した場合に比べて低く，分子状で分散できるコバルト－メソ－テトラフェニルポルフィリン（CoTPP）の使用等を含め特性向上の条件を検討中である。さらに本法の適用性の広さを利用して分子・粒子分散型の種々の系の開発を試みている。



図．a～c電極のサイクリックボルタモグラム．膜成分の担持量は以下の通り．
PVC 10μg cm^{-2} (a-c)，
CoPc 100μg cm^{-2} (a, c)，
PPy重合の通電量．約200mC cm^{-2}

1) O. Niwa and T. Tamamura, JCS. Chem. Commun., 1984. 817, 2) R. A. Bull et al., JECS, 131. 687 (1984), 3) K. Okabayashi et al., JCS. Chem. Commun., 1983, 684

Fumio Mizutani, Sei-ichiro Iijima, Yoshikazu Tanabe, Keishiro Tsuda

A 203

炭酸ガスの電解還元における金属ポルフィリンの触媒活性

大阪大学工学部　池田　修、　井上　博史、　米山　宏

1．目的　金属フタロシアニンが炭酸ガス還元の電極触媒になることが田丸ら[1]によって報告されて以来、電極触媒としての金属マクロサイクルの探索が活発に行われるようになって来ている。とくに、低い過電圧と選択的な還元とに興味が持たれている。本研究では、電極触媒としてすぐれた金属ポルフィリンの探索を中心金属の異なる非熱処理ポルフィリンと熱処理ポルフィリンとについて行った。また、中心金属のd-電子配置と炭酸ガス還元の触媒活性との関係を明らかにすることを試みた。

2．方法　ポルフィリン被覆電極はその被覆量が 2×10^{-7} mol·cm^{-2} になるようにポルフィリン溶液をグラッシーカーボン上に塗布、乾燥して調製した。また、熱処理ポルフィリン被覆電極は上記電極をアルゴン雰囲気中 600°C または 700°C で10分間加熱処理することにより調製した。電解液には炭酸ガス飽和 0.1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ 水溶液を、照合電極には KCl 飽和甘汞電極（SCE）を用いた。

3．結果　炭酸ガスの還元に対して触媒活性を示す金属ポルフィリンはそのサイクリックボルタモグラムにおいて −1.0 V 付近の小さな波と −1.5 V 付近からの急激な電流の立ち上りとを示した。後者の第2波においては限界電流が認められなかったが立ち上り電位が第1波のそれとほぼ平行して変化したので触媒活性を第1波の半波電位から推定した。(i)非熱処理ポルフィリン：　図1は種々の金属ポルフィリンにおける電位走査法による CO_2 還元の電流-電位曲線を示している。触媒活性が認められたのは Co^{II}(TPP)〔TPP: テトラフェニルポルフィリン〕と Ni^{II}(TPP)とであった。これらのポルフィリンに共通する部分的なd-電子配置は $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^1$ であった。(ii)熱処理ポルフィリン：　非熱処理の金属ポルフィリンのうち、触媒活性の低かったものが熱処理によって高い活性を示すようになった。最も著しい例は Co^{III}(TPP)X であった。X = F^- の場合を図2に示した。また、触媒活性の序列は Co^{III}(TPP)Cl > Mn^{III}(TPP)Cl > Fe^{III}(TPP)Cl > Co^{II}(TPP) > Ni^{II}(TPP) の順であった。高活性なポルフィリンに共通する部分的なd-電子配置は $(d_{xz})^1(d_{yz})^1(d_{z^2})^1$ であった。一般に、酸素の2電子還元過程 ($O_2+2H^++2e\rightarrow H_2O_2$) にすぐれた触媒活性を示すものは CO_2 の還元に対してもすぐれた触媒活性を示した。

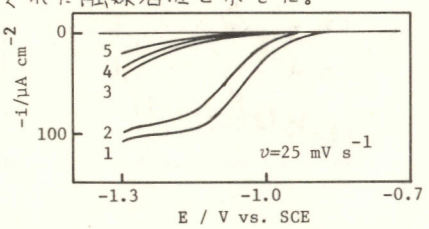


図1　電流-電位曲線

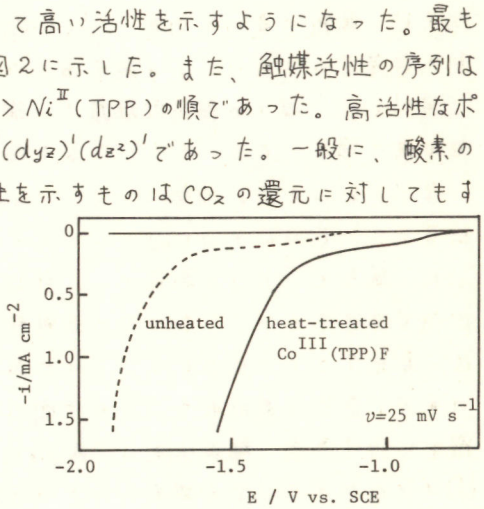


図2　熱処理の効果

参考文献 1) S. Meshitsuka, M. Ichikawa, and K. Tamaru, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 158.

O. Ikeda, H. Inoue, H. Yoneyama

A 204

酸素の電解還元反応に対する熱処理鉄（Ⅲ）ポルフィリンの触媒活性

大阪大学工学部　　池田　修、岡本浩一、米山　宏

1．目的　酸素還元に対して触媒作用を示す遷移金属マクロサイクルは、不活性気体中での熱処理によって活性や安定性が向上する。本研究では、鉄(Ⅲ)ポルフィリンである meso-tetraphenylporphyrinatoiron(Ⅲ)halide ($Fe^{Ⅲ}(TPP)X$, $X=F^-, Cl^-, Br^-, I^-$) と tetrakis-(4-sulfonatophenyl) porphyrinatoiron(Ⅲ)chloride ($Fe^{Ⅲ}(TPPS_4)Cl$) を取りあげ、熱処理による触媒活性の変化とその原因について検討した。

2．実験　触媒電極は、3×10^{-7} mol·cm^{-2} のポルフィリンを塗布した平滑 Glassy Carbon で、熱処理電極はこれをアルゴン雰囲気中で10分間加熱することにより調製した。ポルフィリンの4電子酸素還元能は、回転リング・ディスク電極測定の結果から求めた見かけの反応電子数 n_{app} から評価した。電解液には、純酸素飽和 1MKOH 水溶液、照合電極には SCE を用いた。熱処理生成物の電子状態を推定するため、鉄サイト当りの磁気モーメントを粉末試料について測定した。

3．結果　(1)磁気モーメントの上昇効果 ($Fe^{Ⅲ}(TPP)X$)

軸配位子Xが、酸素還元の触媒活性に及ぼす影響について検討した。図1は非熱処理および700°Cで熱処理された $Fe^{Ⅲ}$-(TPP)X での n_{app} の軸配位子Xによる変化を示したものである。また、磁気モーメント測定から非熱処理で5.9μ_Bであったものが、700°Cの熱処理では異常に高い値（F^-, 38; Cl^-, 18; Br^-, 15; I^-, 13μ_B）を示すことがわかった。この磁気モーメントの上昇が4電子還元能の向上の原因であると思われる。

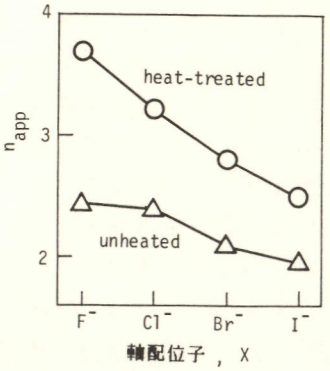


図1　n app の軸配位子Xによる変化

(2)スピン状態の変化の効果 ($Fe^{Ⅲ}(TPPS_4)Cl$)

熱処理温度のちがいによる酸素還元の触媒活性の変化について検討した。種々の熱処理温度での酸素還元の定常分極曲線（図2）から、600°Cで最も活性が高くなっていることがわかる。回転リング・ディスク電極測定の結果から、600°Cでは n_{app} も4に近くなることがわかった。磁気モーメント測定から、非熱処理で低スピン錯体であるものから、600°Cの熱処理で中間スピン錯体へ変化することがわかり、これが高い4電子還元能の原因であると思われる。この中間スピン錯体の酸素還元に対する高い触媒活性は、Appleby[i] らにより、鉄(Ⅲ)フタロシアニンでも認められている。

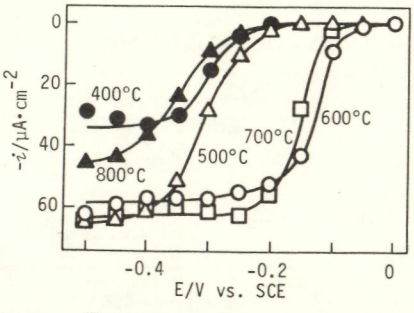


図2　$Fe^{Ⅲ}(TPPS_4)Cl$ の種々の熱処理温度での分極曲線

i) J. Catalysis 44, 281-292 (1976)
O.Ikeda, K.Okamoto, H.Yoneyama

A 205

高分子Coフタロシアニン酸素還元電極の安定性

東京電機大学・工学部　○山名昌男，山本元種

1.目的　金属フタロシアニン（MPc）を酸性電解液中で酸素還元触媒として用いるとき，その寿命は錯体の分子構造のみならず，カーボン表面上への担持方法に影響される。本報告ではpoly-CoPcを3通りの方法でグラファイト粉末上へ担持させて触媒を調製し，それらの硫酸水溶中での触媒活性および安定性を検討した。

2.方法　poly-CoPc を次の方法でグラファイト（ロC社製）上へ担持させた。

方法(I)－poly-CoPc粉末とグラファイト粉末を機械的に混合した。

方法(II)－グラファイトを懸濁させた水中にpoly-CoPc 硫酸溶液を滴下して混合した。

方法(III)－poly-CoPc，p-フェニレンジアミン，およびグラファイトをジメチルホルムアミド（DMF）中で還流して，poly-CoPcをジアミンと反応させながらグラファイト上へ担持させた。

以上のようにして調製した触媒をN_2雰囲気中500℃で熱処理し，さらにPTFEと混合して触媒電極を作製した。通常の3電極方式によって電位－電流（E-i）特性を測定した。対極にはPt，参照極にはAgCl/Ag電極，電解液には2N硫酸水溶液を用いた。測定は25℃で行なわれた。

3.結果　図1に一定電流における触媒電極の電位の時間変化を示す。方法(I)の機械的混合で調製した触媒電極では$i \geqq 0.2$ mAで電位は除々に減少している。方法(II)および(III)の触媒電極は$i \leqq 0.8$mAの領域で比較的安定な動作を行なうことがわかった。方法(III)の電極ではi=0.2mAで約20時間にわたって一定電位を得ている。

図2に図1から求めたE-i特性を示す。方法(I)および(II)の水溶液およびDMF溶液を用いて担持させた触媒電極が同程度の酸素還元の触媒活性を示している。図1および図2の安定性および触媒活性の結果からはジアミンリンク剤の効果は認められなかった。

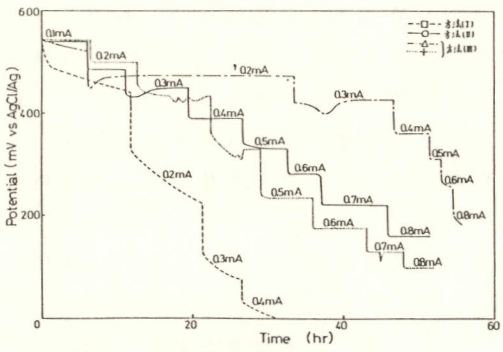


図1．触媒の安定性

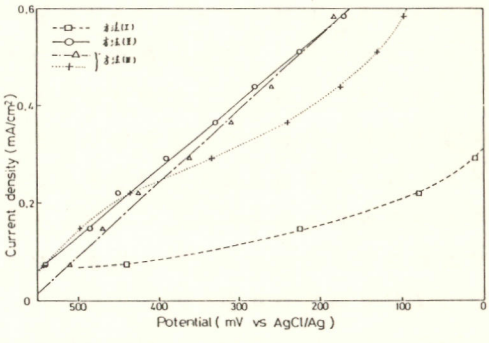


図2　E-i特性

YAMANA　MASAO　　YAMAMOTO　MOTOKAZU

A 206

ポリアニリン被覆電極上での電極反応

（広島大学工学部）°木谷　晧、河崎信之、吉河研一、賀屋雅詔、
矢野　潤、佐々木和夫

1。電解酸化法によりポリアニリンを被覆した電極に関して、電池や表示素子以外の応用として、機能性電極としての応用に興味がもたれる。ポリアニリンおよびその誘導体を被覆した電極の溶存無機レドックス種に対する応答については小山らにより検討され、重合膜自身がレドックス活性である領域に酸化還元電位を持つ溶存基質のみレドックス波を示す特性を有する事が報告されている(1、2)。演者らはポリアニリン被覆電極の有機レドックス種に対する応答について検討し、ある種の有機化合物は、重合膜自身がレドックス不活性な電位領域においても、被覆電極上でレドックス波を示す事を見出した(3)。本報では、この現象に関連する知見を得る事およびポリアニリン被覆電極の電極触媒としての応用に関する基礎的データを得る事を目的として、電極の触媒作用が顕著に現れる幾つかの反応系について被覆電極上での電極反応を検討した。

2。ポリアニリン被覆電極は、硫酸酸性水溶液中でアニリンを電位走査法あるいは定電位法により酸化重合して作製した。電極基板としては主として白金を用いたが、比較のため一部カーボンや酸化スズ等も用いた。反応系としては、酸素および水素電極反応、メタノールやホルムアルデヒドの酸化等の電極への吸着が関与する複雑な反応を対象とした。測定方法は定常分極法、サイクリックボルタンメトリー等の汎用法を用いた。

3。酸性溶液中でのメタノールあるいはホルムアルデヒドの酸化反応についてポリアニリン被覆の効果を検討した。これらの化合物はいずれも白金電極上ではポリアニリンの活性領域に酸化波を示すが、ポリアニリン上では、解離吸着が起こらないため、酸化は困難であろうと予想される。事実、白金上にポリアニリンを薄く被覆させると、白金に比較してホルムアルデヒドの酸化波は著しく抑制され、厚く被覆させた場合には酸化波はほとんど観測されなかった。溶存基質にメタノールを用いた場合にも同様の結果が得られた。この理由として、ホルムアルデヒド等は膜の透過が著しくおそい、あるいは白金表面上の活性サイトがポリアニリンによってブロックされる等が考えられる。

水素電極反応に関しては、白金上にポリアニリンを被覆させても定常分極曲線にはあまり大きな変化はなく、水素の酸化の拡散電流値が少し増加した。またポリアニリン膜の厚さを変化させてもほとんど影響は見られなかった。比較のためグラッシーカーボン、鉛あるいはＩＴＯを基板に用いて検討したが、ポリアニリンの触媒効果はほとんど観測されなかった。即ち水素電極反応に関しては、電極上にポリアニリン膜を被覆させても、物質移動も有効表面積もあまり変化しないと考えられる。

酸素の還元反応においては、白金に被覆した場合には抑制効果が、ＩＴＯ上に被覆した場合には触媒効果が観測された。

1)N.Oyama et al, Chem. Lett.,1983, 1759　2)小山　他、日本化学会誌、1985、1172
3)矢野　他、電化84秋季大会要旨集、p98 (1984)

A.Kitani, N.Kawasaki, K.Yoshikawa,M.Kaya, J.Yano, K.Sasaki

A 207

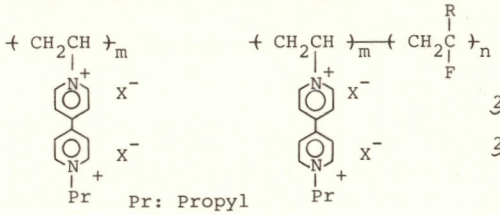
ビニルビオロゲン重合体の電気化学的挙動

東工大資源研　南部洋子，°山本和俊，遠藤剛

1．目的　演者らはすでに新規モノマーであるビニルビオロゲンを合成し、その単独重合体(1)，及び共重合体(2)を合成した[1]。本報告ではこれら重合体の電気化学的挙動をサイクリックボルタモメトリー(CV)により検討した。これらビニルビオロゲン重合体はビオロゲン構造が主鎖に直接結合していることから、ビオロゲン構造どうしあるいは、隣接機能団とビオロゲン構造との間の相互作用が強く、すでに合成されている側鎖型ビオロゲンポリマーに比較して特異的な電気化学的挙動を示すことが期待される。

2,3．方法及び結果

ビニルビオロゲンとメチルメタクリラート(MMA)との共重合体(2a)及びアクリロニトリル(AN)との共重合体(2b)は比較的良い製膜性を示した。これらのポリマーのDMF溶液を金電極(0.78 cm²)上に滴下して乾燥させ高分子ビオロゲン被覆電極を作成し、そのCVを測定した。Fig.1ではビオロゲンの一電子還元に基ずくピーク電流値(i_{pa})とビオロゲンポリマー被覆量の関係を示した。2a，2bはそれぞれビオロゲン被覆量 6×10^{-5} mmol及び 8×10^{-5} mmolでi_{pa}が極大値を示しそれ以上被覆するとi_{pa}は低下した。これは膜の疎水性によるものと考えられる。又Fig.2では被覆ビオロゲンポリマーのビオロゲン導入率のi_{pa}に対する影響を示した。2bではほぼ一定の傾きでi_{pa}が増加しているのに対し、2aではビオロゲン導入率が5mol%を越えた付近でi_{pa}が急激に増加している。これはMMAとビオロゲンとの相互作用によりビオロゲン間の電子移動が促進されたものと考えられる。さらにこれらのポリマーにおけるビオロゲン構造の安定性等について検討した。



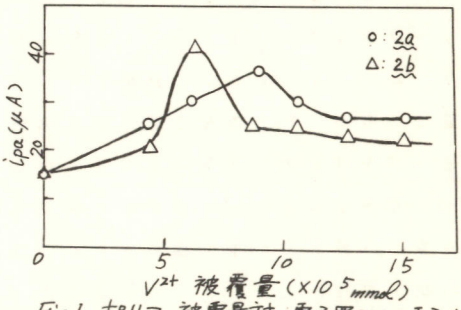


Fig.1 ポリマー被覆量対一電子還元ピーク電流値
(2a: V^{2+}導入率 5.8 mol%
2b: 〃 13.9 mol%)
0.2M-KCl-Tris Buffer (pH8.0)
掃引速度：10^{2} mV/sec

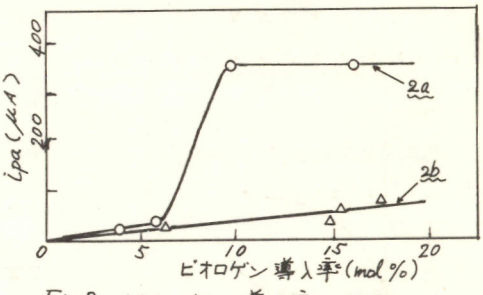


Fig.2 ビオロゲン導入率の影響
V^{2+}被覆量：9.95×10^{-5} mmol

1) 高分子学会予稿集，34(3)545 (1985)
Y. Nambu, K. Yamamoto, T. Endo

A 208

ポリピロール／ポリチオフェン接合膜の電気化学合成

（筑波大学物質工学系）　相澤益男，○山田輝之，白川英樹

1．　導電性有機高分子の新しい展開として，電子機能材料への応用が期待されている。演者らは，電解重合法により合成される有機高分子薄膜を積層化し，接合を作成する方法を検討してきた。本研究では電解重合法により，ポリピロールとポリチオフェンの積層化膜を作成し，さらに電気化学ドーピング法によって p-n接合膜を形成した。本報では，電気化学法により調製したp-n接合膜の合成，及び電気特性について報告する。

2．　0.1Mピロール，0.1M Et_4NPF_6／AN溶液によって，Pt電極上にポリピロール（PPy）薄膜を電解重合する。さらに，0.1Mチオフェン，0.1M Et_4NBF_4／NM溶液中において，この上にポリチオフェン（PT)薄膜を電解重合し積層化膜を作成した。この Pt/PPy/PT積層化膜を0.1M Me_4NPF_6／AN溶液に浸漬して電気化学ドーピングを行った。 PPyにアニオンをドーピングしP-型半導体とし，PTにカチオンをドーピングし，n-型半導体とした。これにより得られた p-n接合膜を，真空乾燥し，空気中にて電気特性の測定を行った。PT側には In線を圧着してオーミックコンタクトを形成した。

3．　電解重合法によって調製した Pt/PPy/PT積層化膜を，0.1M Me_4NPF_6／AN中でサイクリックボルタンメトリー（CV)を行った。Fig-1 にそのＣＶを示す。電位走査は，+0.5V より -2.0V vs. Ag/AgClの範囲で行った。-1.8V vs. Ag/AgCl 以下の電位では PPyは中性状態にあるが，PTと電極の間には電流が流れた。これは外側のPT膜が内側の PPy膜の脱ドーピングを抑えているためと考えられる。次に電位ステップ法により-2.0V vs. Ag/AgCl でPTにカチオンをドーピングした積層化膜の電気特性を測定した。熱起電力の測定により，外側のPT膜は，n-型半導体としての性質を示した。また，Pt/PPy/PT/In接合膜の電気特性の測定を行った。Fig-2 に接合膜の I-V特性を示す。 +2.0V前後より順方向電流の立ち上がりが認められた。逆方向では微少な抵抗性の電流が認められた。これよりPt/PPy/PT/In接合膜は整流作用を有することが明かとなった。Fig-3 に順方向電流のlogI-V特性を示す。+8V 付近までは良好な直線性を示している。また，接合面への光照射により光電流が測定された。以上の結果より，電気化学法によって導電性有機高分子による p-n接合膜の作成が可能であることが示された。

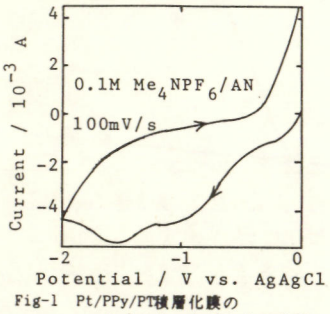


Fig-1　Pt/PPy/PT積層化膜の
サイクリックボルタモグラム

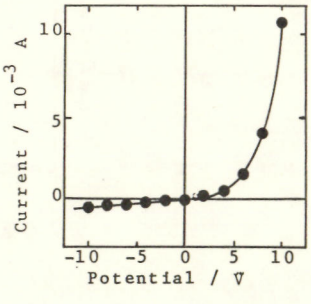


Fig-2　Pt/PPy/PT/In接合膜のI-V特性

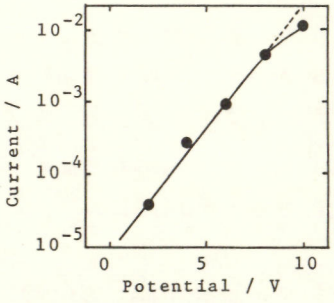


Fig-3　Pt/PPy/PT/In接合膜のlogI-V特性

M.Aizawa　T.Yamada　H.Shirakawa

A 209

アニリン誘導体電解重合薄膜／ビピリジン金属錯体系のエレクトロクロミック特性と電荷移動

東京農工大学 工学部

○中西 正浩，大坂 武男，小山 昇

1．目的　我々は先に、酸性水溶液中でN,N-ジアルキルアニリンを電解酸化すると、電極表面上にアイオネンポリマーが生成し、またこれらの膜中に多価アニオンが静電的に濃縮固定されることを報告した[1)2)]。本報告では、N,N-ジメチルアニリン（ＤＭＡ）の電解溶液中に、ビピリジン鉄錯体を共存させて電解酸化することにより、アイオネンポリマー膜の形成と同時に、ビピリジン鉄錯体がこの膜中に安定に取込まれることを述べ、さらにこうして作られたレドックス薄膜電極系の電気化学的特性およびエレクトロクロミック特性について述べる。

2．実験　Bathophenanthroline sulfonated ferrous sulfate（$Fe(bphen)_3^{4-}$）およびＤＭＡを含む 0.2 M CF_3COONa（pH 1.0）溶液中にて 0～1.4 V vs. SSCE を $50\ mV\cdot s^{-1}$ で電位掃引することにより、In_2O_3電極上に電解重合膜を形成した。電解液中の$Fe(bphen)_3^{4-}$およびＤＭＡの濃度をそれぞれ、1～5 mM、50～100 mMの範囲で変えることにより、膜中の$Fe(bphen)_3^{4-}$の濃度を変化させた。電気化学的測定法は前報[1)2)]と同じくポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー（ＰＣＡ），ポテンシャルステップ・クロノクーロメトリー（ＰＣＣ）およびノーマルパルスボルタンメトリー（ＮＰＶ）を用いた。

3．結果　ＤＭＡの電解酸化時に$Fe(bphen)_3^{4-}$を共存させることにより、ＤＭＡの電解重合膜中に$Fe(bphen)_3^{4-}$が安定に固定されることがわかった。さらにこのようにして作られた薄膜電極は、エレクトロクロミック特性を示した：酸化状態で透明、還元状態で赤色。このエレクトロクロミック特性を電気化学的に評価するために、ＮＰＶ，ＰＣＡおよびＰＣＣの手法を用い、膜中の電荷移動反応に対する電子の見かけの拡散速度 Dapp，電極／膜界面での不均一電子移動反応速度定数 k^o，および移動係数 α を求めた。その結果を表１に示す。k^oおよび Dapp の値は、膜中に取込まれた$Fe(bphen)_3^{4-}$の濃度 C^o に依存し，濃度が低いほどk^oおよび Dapp は共に大きくなる傾向を示している。

当日はこの他にエレクトロクロミック特性の分光学的評価についても述べる。

Table 1.

C^o/M	k^o/cm·s^{-1}	Anodic reaction		Cathodic reaction	
		D_{app}^{Ox} /cm^{2}s^{-1}	α_a	D_{app}^{Red} /cm^{2}s^{-1}	α_c
0.070	5.7×10^{-5}	2.6×10^{-9}	0.74	2.7×10^{-9}	0.23
0.15	1.3×10^{-5}	3.5×10^{-10}	0.76	5.7×10^{-10}	0.22
0.17	3.9×10^{-6}	1.2×10^{-11}	0.74	2.5×10^{-11}	0.25

文献　1) N.Oyama, T.Ohsaka, and T.Shimidzu, Anal.Chem., 57, 1526 (1985).

2) T.Ohsaka, T.Okajima, and N.Oyama, J.Electroanal.Chem., submitted.

M.Nakanishi, T.Ohsaka, N.Oyama

A211

プルシアンブルー類似体修飾電極

(東北大工) ○沢口 隆博, 板谷 謹悟, 内田 勇

1. 目的 演者等は三次元混合原子価錯体であるPrussian blue(以下PB)薄膜の電子移動反応, イオン移動, それらの構造(熱可塑的, 電子的)との関連性等を詳細に検討している。

近年, かなり多くの研究者がPBおよびその類似体の電子移動に興味をもち, 種々のレベルでの研究成果が発表されるにいたっている。[1] 無機結晶であるPBおよびその多くの類似体($M_A^x \cdot M_B^y CCN)_z$)は緻密な構造を有する点, 熱可塑構造と電子・物質移動の関係を検討する上で, 最も興味ある系と考えられる。ここでは, 類似体中で興味のある $Fe_4^{3+}[Os^{II}(CN)_6]_3$, $Fe_4^{3+}[Fe(CN)_5 \cdot CO]_3$ の挙動を中心に $M_A^x \cdot Fe(CN)_6$ (M_A; Zn, Ni, Cd, Co, 等)の挙動について報告する。

2. 方法 演者等が見い出した電解法によって薄膜が合成出来るPB($Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_6]_3$), OP(オスミウムパープル; $Fe_4^{3+}[Os^{II}(CN)_6]_3$)および $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_5 \cdot CO]_4$ は SnO_2 上に合成した。上記3種の類似体では, ほぼ定量的に薄膜が成長する。コロイド状類似体(M_A; Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})はペースト電極の手法によって, そのCVを測定した。

3. 結果 PBは濃青色, OPは濃紫色, 純度の高い $Fe^{II}(CN)_5CO$ から合成された $Fe_4^{3+}[Fe^{II}(CN)_5 \cdot CO]_4$ もOPとほとんど同色の濃青色を示える薄膜である。そのCVをFig.1に示した。PB類似体の特徴の1つは, 高スピン側のイオンの酸化・還元電位は, 低スピン核の種類にはあまり依存せずほぼ同電位に現われる点である。電子移動反応は, 次の様に一般化される。

$$Fe^{3+}[M_B^{II}(CN)_z] + e^- + K^+ \rightleftharpoons K^+Fe^{2+}[M_B^{II}(CN)_z]$$

低スピンの鉄イオンの酸化はPB, OPとも明確に観測されるが, カルボニル誘導体では, ほとんど現われない。

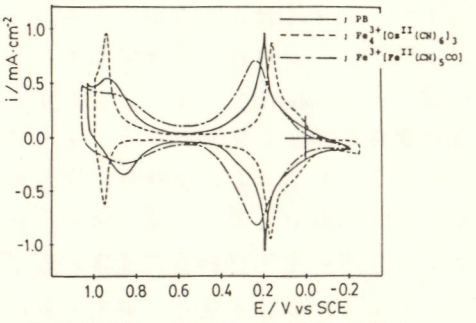


Fig.1 Cyclic voltammograms of PB-analogs modified Pt electrode at scan rate of 20mV/s in 1M KCl(pH3.0)

上記3種の結晶構造と, そのゼオライト的性質が詳細に検討された。

Fig.2には, $M_A^x \cdot Fe^{II}(CN)_6$ (M_A; Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})コロイド体のペースト電極の0.5M K_2SO_4 中でのCVである。電位は M_A 種によって大きく変化する。さらに, カチオン(支持塩)の種類によって電位が大きく変化した。

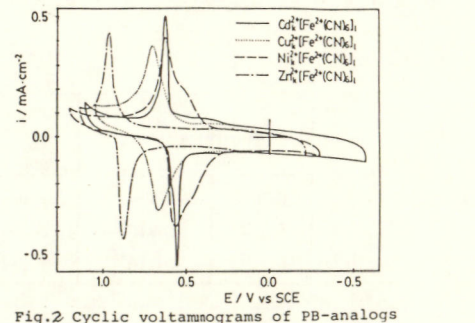


Fig.2 Cyclic voltammograms of PB-analogs paste GC electrode at scan rate of 20mV/s in 0.5M K_2SO_4(pH3.0)

文献) 1) K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff, Account Chem. Res. (1985).

Sawaguchi Takahiro, Itaya Kingo, Uchida Isamu

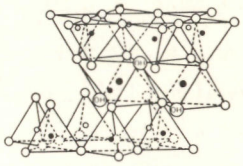
A 212

酸化物ピラー化クレー修飾電極

(東北大工・テキサス大)°板谷 謹悟, A. J. Bard

1。目的 演者等は電極表面上の幾何学的構造因子と電極反応の関連，あるいはイオンを含む物質移動，電子移動の関連を明確にする目的で，緻密な幾何構造を有する無機物質を用いた修飾電極の研究を行っている。[1] ここではモンモリオナイト層間を酸化物が架橋したピラー化クレー(モンモリオナイト)修飾電極の基本的な挙動と，その膜自身(self-standing)の膜電位を検討したので報告する。[2]

2。方法 Fig.1に示すモンモリオナイトの層間にイオン交換によって比較的容易に種々のカチオンを取り込む事が出来る点，ナフィオンと同じ性質と考えられる。ピラー化の為に用いた陽イオンは鉄($Fe_3(OCOCH_3)_6OH\cdot 2H_2O^+$)，アルミニウム，ジルコニウム($ZrO^{2+}$)であり，イオン交換後，400°Cにて，いずれの場合にも化学結合型の酸化物ピラーとした。修飾電極の研究にはSnO_2電極を，Self-Standing膜作製にはパイレックス板を用いて調整した。電子移動の検討には$Ru(bpy)_3^{2+}$，$Os(bpy)_3^{2+}$を用い，膜電位測定はNaClおよびKClを使用して行った。



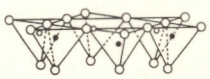


Fig. 1 モンモリロナイトの層状構造[2]

3。結果

3-1修飾電極の挙動； Fig.2には，通常のモンモリロナイト修飾電極($Fe(bpy)_3^{2+}$)の0.1 M Na_2SO_4中でのCVであり，比較的安定な電子移動反応を示す。これに対してピラー化クレー修飾電極上においても同様のCVが観測されたが，MeOH，EtOH溶媒中では明確な差異が認められた。各種支持塩の影響，溶媒の影響等が検討された。

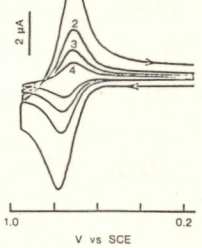


Fig. 2 $Fe(bpy)_3^{2+}$/clay SnO_2 のCV
1; 50, 2; 20, 3; 10, 4; 5 mV/s

3-2 膜電位； NaClおよびKClを用いた膜電位を次のセルを組み測定した。

$$Ag/AgCl, NaCl^{C_I} / 膜 / NaCl^{C_{II}}, AgCl/Ag \quad \cdots (1)$$

結果をFig.3に示したが，いずれの場合も，本膜は理想的カチオン交換膜($t_+ \sim 1.0$)であった。この結果から，ピラー化クレー膜は数少ない無機膜の一つと考えられ，ガラス電極のモデル系，無機イオン交換膜，さらには分離膜としての応用も考えられる。

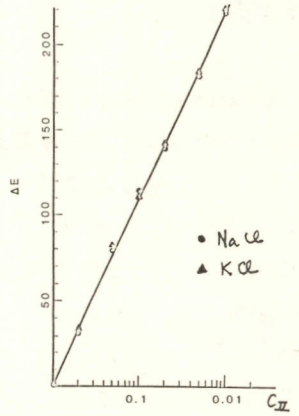


Fig. 3 C_I = 1M での膜電位測定

文献) 1) 板谷，内田，"無機修飾電極の展開"，化学工業，36，60 (1985)
2) K. Itaya and A.J. Bard, J. Phys. Chem. (1985).

Itaya Kingo ; A.J. Bard

A213

粘土修飾電極による電解不斉合成

北海道大学理学部* 触媒研究所** 山岸皓彦* ○荒又明子**

［緒言］層構造を持ち陽イオン交換能を有する粘土は金属錯体をイオン交換でその層間に入れ込むことが出来る(図1). 光学活性な金属錯体でイオン交換した粘土[1]を電極修飾膜に用いることによって電解酸化で不斉合成が実現されたのでこれについて報告する.

［実験］調べた反応はphenyl-alkyl sulfidesが対応するsulfoxidesとsulfonesに酸化される系である. $ph\text{-}S\text{-}R \xrightarrow[-2e]{H_2O} ph\text{-}\overset{\delta}{S}\text{-}R \xrightarrow[-2e]{H_2O} ph\text{-}\overset{\delta}{\underset{\delta}{S}}\text{-}R$; ここで生成するsulfoxidesに光学異性体がある。パイレックス上にSnO_2電極($0.5^{cm} \times 2^{cm}$)を作成し, SnO_2を粘土(montmorillonite)$10gl^{-1}$, polyvinylalcohol $2gl^{-1}$と$0.1gl^{-1}$白金コロイドを含む水溶液に浸したのち室温で蒸発乾固した. これをさらに約5×10^{-4}Mの光学活性な$M(phen)_3^{2+}$(M=Ru, Os, Ni; phen=1,10 phenanthroline)溶液に約30分浸したのち乾燥するという手順で電極の作製をした. この電極のcyclic voltammogram(CV)で電極特性を調べ, sulfoxidesの不斉(光学)収率を求めた. 使用セルは三室型であり, 参照電極はSCE(以下SCE表示), 対極はPtとした.

［結果と考察］図2aは金属錯体をΛ-$Ru(phen)_3^{2+}$とした時のCVである. 正負ピークは粘土内に存在するRu錯体が$Ru(phen)_3^{2+}/Ru(phen)_3^{3+}$なるredox反応を起こしていることによる. 次に試料溶液にph-S-cycloC_6H_{11}を4×10^{-4}M加えるとCVはbになりredoxピークが消失し, 代りに1.05V附近より正電位で電流増加がみられた. SnO_2電極ではsulfideなしの時d, 有の時Cであった. bとdを比較するとbではsulfideの酸化が促進されていることを示唆している. マクロ電解を1.18Vで行なった. この際sulfideはすべて酸化しておりsulfoxide(90%)とsulfone(10%)が生成していた. ph-S-Rの-Rを変えてマクロ電解した時のsulfoxideの光学収率と収率を表1に示す.

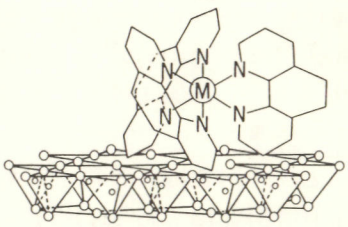


図1. $M(phen)_3^{2+}$が粘土面にイオン交換によって吸着した時の構造

表1. Λ-$Ru(phen)_3^{2+}$粘土修飾SnO_2によるsulfidesのsulfoxidesへの電解酸化[a)]

-R	光学収率[b)]	収率
$-C_2H_5$	5 (%)	100 (%)
-sec C_4H_9	20	70
-cyclo C_6H_{11}	20	90
-cyclo C_6H_{11}[c)]	20	20
$-CH_2C_6H_5$	5	100

a). 約4×10^{-4}M sulfideを0.1M H_2SO_4(40% CH_3CN)中30°Cで電解, 過剰エナンチオマーはすべてR-(+)$_D$.

b). $\Delta\varepsilon_{240}=10$より.

c). Λ-$O_5(phen)_3^{2+}$修飾の場合, 電解電位1.08V, 収率が低いのはsulfoneにまで酸化されるため.

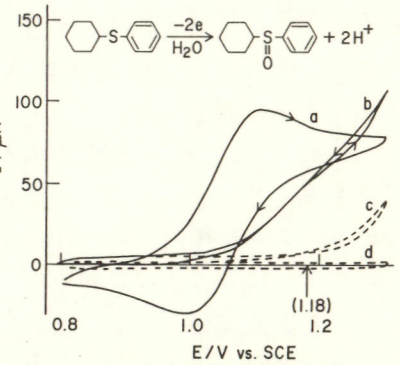


図2. 各種電極のCV(電位走査: 50 mV/s; 0.1M H_2SO_4溶液[40% CH_3CN])

1) A.Yamagishi, J.Phys.Chem., 86, 2472(1982).

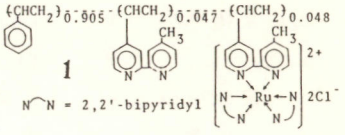
Akihiko Yamagishi, Akiko Aramata

A214　高分子錯体膜被覆による半導体電極の機能化設計

（理研）　金子　正夫

1．　高分子錯体の薄膜を半導体電極に被覆することにより，色々な新しい機能を賦与することができる．例えば，（1）可視域n－型半導体を水中，光アノード条件下で安定化できる，（2）電荷リレー系の設計，（3）触媒，特に多電子反応触媒の設計，（4）これらの複合設計，（5）その他，が挙げられる．n－GaAsとn－CdS電極を高分子ペンダント型$Ru(bpy)_3^{2+}$の薄膜で被覆した系について，光電池および光触媒反応をまとめて報告する．

2．　用いた高分子錯体（**1**）の組成を右に示した．DMF溶液からキャスト法で被覆した．[1,2] 触媒としてのRuO_2は粉末又はRuO_4水溶液の還元によりつけた．



1

3．　**1**の薄膜で被覆したn－GaAsは水中，光アノード条件下で安定化され，$Fe^{2+/3+}$水溶液を用いた光再生型電池としてAM1の条件下で光電変換効率12%を与えた．[1] 接合因子は1．3と良好な値を与えた．ハロゲン化塩（KX）水溶液中におけるn－CdSは，**1**の被覆膜のみでは光照射により溶解した（Br^-とCl^-の場合）が，触媒としてRuO_2を共存させると安定化されてX^-を酸化し，白金対極では水素を発生した（Table1）．[2] この系では電荷リレー体としてのRu錯体が無いと，CdSの溶解が起こった．KNO_3水溶液系では水の可視光分解により水素と酸素が発生した．RuO_2粉末をCdS表面に密着してから**1**膜を被覆した系では，CdSとRuO_2のオーミック接触が生成し，かつRu錯体カチオン部が$Fe(CN)_6^{3-/4-}$を膜内に取り込む結果，Fig.1の特徴的なCV曲線を与えた．[3]

文献）Rajeshwar,Kaneko,Yamada,1)J. Electrochem.Soc.130,38(1983).(2)J. Phys.Chem.89,806(1985).(3)ibid.in press

Table 1　Photocatalytic oxidation at naked and modified liquid-junction n-CdS in H_2O contng. KX

KX	Naked n-CdS	n-CdS/$\frac{\text{Polymer}}{Ru(bpy)_3^{2+}}$/$RuO_2$
KI	$2I^- + 2h^+ \rightarrow I_2$	$2I^- + 2h^+ \rightarrow I_2$
KBr	$2Br^- + 2h^+ \rightarrow Br_2$ $CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + S_{ad}$	$2Br^- + 2h^+ \rightarrow Br_2$
KCl	$CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + S_{ad}$	$2Cl^- + 2h^+ \rightarrow Cl_2$
KNO_3	$CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + S_{ad}$	$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+$

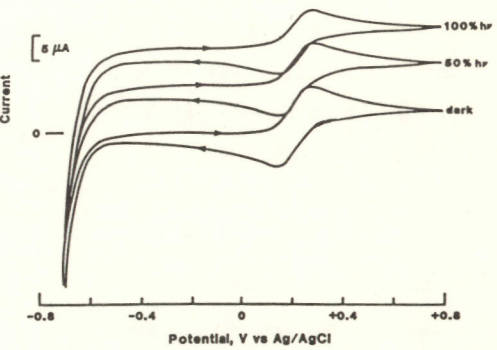


Fig.1
Steady-state voltammograms (potential scan rate: 0.100 V/s) for a modified n-CdS electrode in the dark and under band-gap illumination with a Xe lamp, in 50 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$/1 M KNO_3 electrolyte. The full output of the latter was ~40 mW/cm^2. Neutral density filters were used for attenuation.

Masao Kaneko

A215

アニリン誘導体電解重合膜の電極反応

東京農工大・工　°千葉和幸，大坂武男，小山昇

1). 我々は，電気化学的に活性な電解重合膜を被覆した電極は，様々な機能を有することを報告してきた[1~4]。本報告では，これら電解重合膜被覆電極における電極/膜界面での不均一電子移動反応および膜内での均一電子移動反応の速度論的パラメータ（電極反応の標準速度定数(k^0)，移動係数(α)および膜内での電子移動反応に対する見かけの拡散係数(D_{app})）の測定結果について述べる。

2). 電解重合用モノマーとして，アニリン，N-メチルアニリン，N-エチルアニリンおよびo-フェニレンジアミンを用いた。これらの電解重合膜の作製方法[1~4]，電極/膜界面および膜内での電子移動反応の速度論的パラメータの測定方法[5,6]は前報と同じである。

3). 各種電解重合膜の酸化および還元反応に対して，ポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー（PSCA）より得られたCottrell プロットは原点を通る直線となり，各々の膜の酸化・還元反応は見かけ上拡散律速であることがわかった。表1に，ノーマルパルスボルタンメトリー（NPV）により得られた，各々の膜の酸化および還元反応に対する電子移動反応の速度論的パラメータ（k^0, α および D_{app}）の値を示した。ここで調べた膜においては D_{app} および k^0 の値は，それぞれ $(1\sim4)\times10^{-8}\ cm^2 s^{-1}$ および $(3\sim7)\times10^{-4}\ cm\ s^{-1}$ である。また，それぞれの膜の酸化および還元反応に対する移動係数（α^a および α^c）の和はほぼ1に等しい。ここで用いた膜の D_{app} はポリ(1-アミノ)ピレン膜のそれに比べ，10～100倍大きな値である。また，アセトニトリル溶液（支持電解質は 0.2 M $NaClO_4$）中でのポリ（アニリン）(PA)膜の酸化反応に対する D_{app} は $(4.0\pm3.0)\times10^{-9}\ cm^2 s^{-1}$ であり，この値は酸性水溶液中での値より2～10倍小さい。

Table 1. Kinetic parameters for the electrode reaction of various electropolymerized films.

Film	Reaction	ϕ/μm	$10^8\Gamma$/mol cm^{-2}	10^3C/mol cm^{-3}	10^8D_{app}/cm^2 s^{-1}	10^4k^0/cm s^{-1}	α
PA[a]	Reduction	0.20	1.1	0.56	1.1	3.0±0.9	0.27±0.05
PPD[a]	Oxidation	0.29	2.3	0.78	1.1	6.3±0.6	0.83±0.03
	Reduction	0.19	1.5	0.78	2.9	5.2±0.2	0.23±0.03
PMA[a]	Oxidation	0.33	3.5	1.10	1.2	5.0±0.6	0.86±0.02
	Reduction	0.17	1.7	1.10	1.5	3.3±0.5	0.13±0.02
PEA[a]	Oxidation	0.20	0.8	0.38	4.0	7.4±0.6	0.84±0.02
	Reduction	0.20	0.6	0.27	2.3	2.7±0.4	0.16±0.01
PAP[a]	Oxidation	1.10	9.4	0.85	0.12		
	Reduction	1.10	9.4	0.85	0.04		
PA[b]	Oxidation				0.1-0.7		

PA ; poly(aniline). PPD ; poly(o-phenylenediamine). PMA ; poly(N-methylaniline).
PEA ; poly(N-ethylaniline). PAP ; poly(1-aminopyrene).

a): Measured in a 0.2 M $NaClO_4$-$HClO_4$ aqueous solution (pH=1.0).

b): Measured in a 0.2 M $NaClO_4$ acetonitrile solution.

1). N. Oyama, Y. Ohnuki, K. Chiba and T. Ohsaka, Chem. Lett., 1983, 1759.

2). 小山，千葉，大貫，大坂，日化，1985, 1172.

3). 大坂，千葉，小山，日化，投稿中．

4). T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri and K. Kamisako, J. Electroanal. Chem., 161, (1984) 399.

5). N. Oyama, T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato, and H. Matsuda, J. Am. Chem. Soc., 105, (1983) 6003.

6). N. Oyama, T. Ohsaka and T. Ushirogouchi, J. Phys. Chem., 88, (1984) 5274.

K. Chiba, T. Ohsaka and N. Oyama.

A 216

白金／ルテニウム錯体ポリマー／ポリピロール積層型被覆電極の電気化学的性質

日立製作所基礎研究所　○村尾健二　鈴木和弘

1．目的　我々は先に題記積層型被覆電極について報告した[1]。この積層膜は、① 外層前駆体であるピロールモノマーが内層（ルテニウム錯体ポリマー層）を透過して重合することにより、両高分子成分が相互に入り混じった状態となり、② 次いで電位掃引によって両高分子成分が相分離を起す —— ことにより形成される。ここでは、積層膜作成前後の電気化学特性をより詳細に検討した結果について報告する。

2．方法　ルテニウム錯体ポリマー poly-[Ru(vbpy)$_3^{2+}$ 2ClO_4^-] (vbpy：ビニル－2,2'－ビピリジン）及びポリピロールの析出方法は既報に述べた。電極として１－μmダイヤモンドペーストで研磨した白金デイスク（５mmφ）及び白金スパッタ蒸着膜（２８００Å，４mmφ）を用いた。

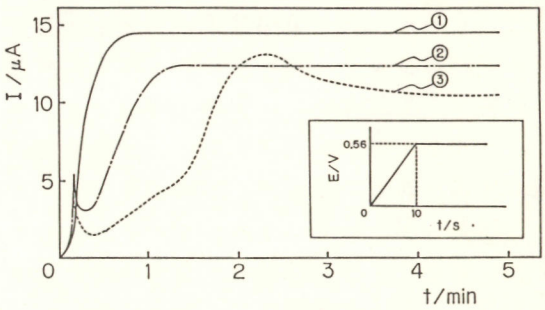


Fig. 1 Current-time profiles on potentiostatic depositions of polypyrrole. ① : naked Pt, ② : 1.8x10^{-9}mole cm^{-2}, ③ : 5.6x10^{-9}mole cm^{-2}

3．結果　Ｆｉｇ．１は、ピロールの定電位電解重合におけるアノード電流の時間プロファイルを示したものである。同図より内層の被覆度が大きくなるとピロールの白金表面への拡散が内層によって制限されていることが分かる。電位掃引によってポリピロールが解重合をうけることから、上述のポリピロールとルテニウム錯体ポリマーの相分離は、部分的にはポリピロールの解重合によってassistされていると考えられる。ポリピロール析出時に通じた電荷量と、積層膜においてポリピロール層にトラップされた電荷量との間には直線関係が成り立つことが分かった（Ｆｉｇ．２）。また、その勾配（９．６％，１０．８％）は白金／ポリピロール について報告された析出電荷効率の値（９％）[2]とよく一致している。（Ｑｕ－Ｑ'ｕ）についての切片の値が、白金／ルテニウム錯体ポリマーで、いわゆる bilayer mimicking phenomenon[3]として観測される電荷量と良く一致することが分かった。このことは、bilayer mimicking phenomenon の原因となる中心が、ポリピロールの析出によっても破壊されないことを示している。

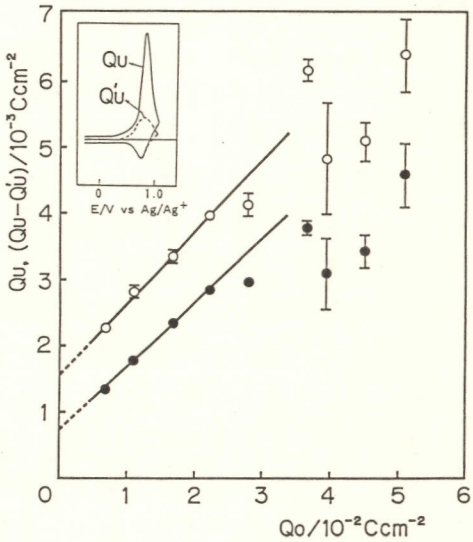


Fig. 2 Plots of charge densities for the anodic waves of the first scan (Qu,O) and subtractions of Qu and Qu', as a function of the charge densities passed during the depositions of polypyrrole.

1) K. Murao et. al., J. Chem. Soc., Chem. Comm.,238 (1984).　2) A. F. Diaz et. al., J. Electroanal. Chem., 129, 115 (1981).
3) P. Denisevichet. al., J. Am. Chem. Soc., 103, 4727 (1981).

Murao, Kenji　Suzuki, Kazuhiro

A 301

修飾金電極における過酸化水素と酸素との独立検出

東京工業大学 工学部　村木広次　○藤平正道

1．目的　O_2 および H_2O_2 の金板および金リング－ディスク電極上でのCVと回転リング－ディスク電極（RRDE）挙動をn－ドデシルトリエトキシシランによる化学修飾の前後で比較し、このアルキルシラン化処理により O_2 と H_2O_2 の独立な検出が可能になることを示す。

2．方法　化学修飾は、電極をよく洗浄したのち、n－ドデシルトリエトキシシラン10％乾燥トルエン中で、金板では24時間還流、RDEでは3日間室温に放置して行なった。電気化学的測定は、飽和カロメル電極（SCE）を参照電極、金板または金線を対極として行なった。電解質溶液には、0.1 M KCl を含む 10 mM NaOH 水溶液を用い、空気を飽和させるか、H_2O_2 を約 0.3 mM 加えて窒素ガスで脱酸素するかして行なった。

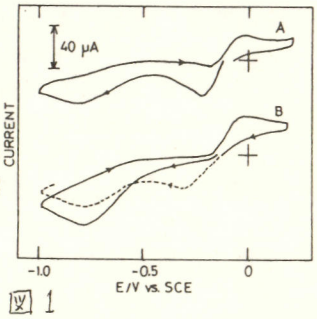


図1

3．結果　図1，2は金板上での H_2O_2 および O_2 の化学修飾前後のCV図である。修飾前では、H_2O_2 および O_2 ともに2つの還元ピークと1つの酸化ピークを示したが、修飾後、H_2O_2 還元第1波は消失した。図2の第1、第2還元波は O_2 から H_2O_2 への還元、H_2O_2 から H_2O への還元に対応している。図1の第1還元波は表面吸着種OHを経る H_2O_2 の水への接触的還元波で、化学修飾すると表面への H_2O_2 の吸着が押えられ、この第1波は消失する。H_2O_2 溶液での化学修飾電極上の第2回目のカソード掃引で現われる－0.3 V付近の還元波は、アノード掃引で生じた O_2 の還元波である。以上のCVの結果より、修飾前は O_2 の H_2O_2 への還元波と H_2O_2 の接触的還元波が接近して現われるが修飾後は接触還元波が押えられ、－0.3 V付近には O_2 の第1還元波のみが観測される。したがって修飾電極では、H_2O_2 が共存している系での O_2 の検出が可能となる。

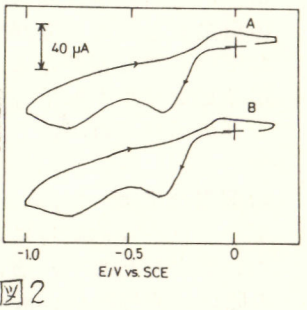


図2

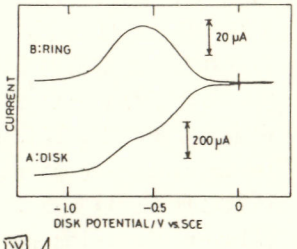


図4

図3，4には化学修飾RDEでの H_2O_2 と O_2 のリングとディスク電流のディスク電位依存性を示した。H_2O_2 水溶液では、リング電極の電位を O_2 のみが還元される－0.45 Vに保った。－0.1 Vより正のディスク電位で、ディスク電極上で O_2 を発生していることが分かる。O_2 水溶液では、リング電極電位を 0.1 Vに保ったが、化学修飾ディスク電極上での第1還元波の電位領域で H_2O_2 が生じていることが、リング酸化電流により検出された。

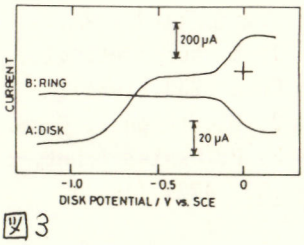


図3

Muraki Hiroji , Fujihira Masamichi

A 302　薄膜修飾電極におけるメディエーションのためのサイクリックボルタンメトリー

青木幸一，徳田耕一，松田博明
東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻

（目的）　修飾電極によるメディエーション効果を検討する方法として，電位走査法またはサイクリックボルタンメトリーがしばしば用いられている．ボルタモグラムにおけるピーク電位のシフトおよびピーク電流の増加はメディエーション効果の目安と考えられているが，本研究ではその理論的解析を試み，単純なメディエーション反応系において，ボルタモグラムが反応速度および標準電極電位差によってどのように変化するかを検討することを目的とする．

（方法）　溶液に不溶で電極表面上に固定されている電極反応種O_1/R_1，および可溶で電極に吸着せずしかも直接電極反応しない基質O_2/R_2が次の触媒反応をしている場合を考える．

$$R_1 \rightleftharpoons O_1 + e \quad (\text{可逆，標準電極電位} \quad : E_1^\circ) \qquad (1)$$

$$O_1 + R_2(\text{溶液}) \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} R_1 + O_2(\text{溶液}) \qquad (2)$$

ここでO_2とR_2は溶液中で線形拡散し，またO_1/R_1を含む層は，その中での物質移動が無視できる程十分薄いと仮定する．O_2とR_2のための拡散方程式の解および（1）におけるネルンスト式を（2）に対する反応速度式に代入すると，電流はO_1/R_1の電極反応による波と触媒反応電流との和となる．触媒電流は積分方程式で表わされ，触媒反応速度パラメータ　$\Lambda = k_f \Gamma_T / \sqrt{RT/FvD}$および標準電極電位差$\Delta\zeta = ln(k_f/k_b) = (F/RT)(E_2^\circ - E_1^\circ)$の2つのパラメータをもつ．ここで$\Gamma_T$は$O_1/R_1$の全表面濃度，vは電位走査速度，Dは$O_2$と$R_2$の拡散係数，$E_2^\circ$は$O_2/R_2$の標準電極電位である．

（結果）　無次元化された触媒電流$g(\zeta) = (i/c^*)\sqrt{RT/vD}\,F^{-3/2}$の2つのパラメータの種々の値による変化を図1に示す．$\Delta\zeta \to -\infty$のとき，反応速度が増加するにつれ，波が負にシフトする．メディエーション効果がΛおよびΔζ値の組み合せによって，ピーク電流（C）に表れるか，あるいはピーク電位（P）に表れるかの大まかな目安を図2に与える．図3には，実際に観測されるサイクリックボルタモグラム，すなわち触媒電流にO_1/R_1の電極反応による電流を加えた波を示す．

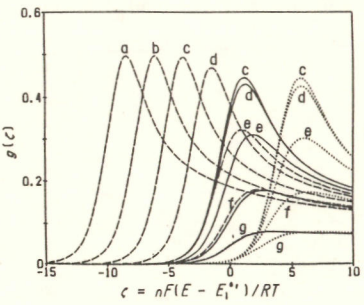


図 1
Calculated voltammograms involving only the catalytic component for $\Delta\zeta \to -\infty$ (---), $\Delta\zeta=0$ (——) and $\Delta\zeta=4.61$ (···) when values of Λ are a:10^4, b:10^3, c:10^2, d:10, e:1, f:0.3 and g:0.1.

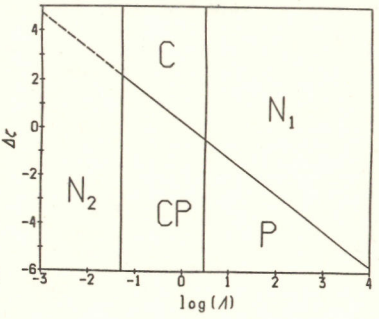


図 2
Classsified catalytic efficiency.

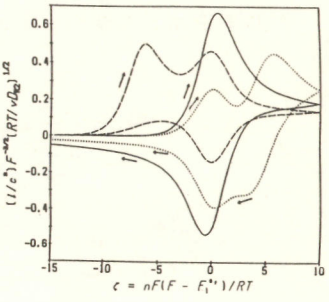


図 3
Cyclic voltammograms for $\Lambda=10^3$ when $\Delta\zeta \to -\infty$ (---), $\Delta\zeta=0$ (——) and $\Delta\zeta=4.61$ (···). Arrows denote the direction of the potential scan.

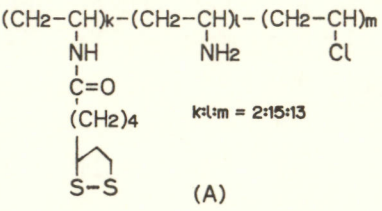
K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda

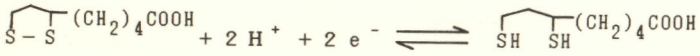
A 303

リポアミド構造を有する高分子修飾電極

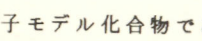
東京工業大学大学院総合理工学研究科・資源化学研究所
内田　直人，青木　幸一，徳田　耕一，松田　博明，南部　洋子，遠藤　剛

化学修飾電極の研究の一環として、今回我々は、生体内で可逆的酸化還元反応（１式）を行なっているリポ酸に注目し、アミド結合によってリポアミド構造を導入したポリマー（Ａ）を合成して、そのポリマーでＢＰＰＧ電極を被覆した高分子修飾電極の電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリー及び対流ボルタンメトリーにより検討した。





(1)

まず、低分子モデル化合物であるリポアミド（  ）の、中性溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示す（図1a）。-1.0V に、ジスルフィドからジチオールへの不可逆な還元ピークが見られる。電位掃引方向の反転により、-0.15Vに肩を持つブロードな酸化ピークが-0.4V 付近に現れる。

一方、作製した高分子被覆電極のサイクリックボルタモグラムは図1bのようになり、溶液中のリポアミドとほぼ同じ電位に還元ピークが出るが、酸化ピークは２つに分れた形になった。さらに、回転電極を用いた時には-1.1V 付近で限界電流に達する挙動が見られ、その電流値は、電極の回転数の増加に伴い増大した。これは、この反応にプロトンが関与しているためであると考えられる。

この電極の溶存化学種に対するメディエーション反応について調べた。中性溶液中での $[Fe(CN)_6]^{3-}$ から $[Fe(CN)_6]^{2-}$ への還元反応では、まず $[Fe(CN)_6]^{3-}$ が還元される電位でポリマーを透過したイオンが還元され、さらにリポアミドが還元される電位で、メディエーションによる還元が起こる２段波を示した。その２段目の波について、Levich-Kotecky プロットを行なうと（図2）、それらは直線上に載り、その切片から求めた $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の拡散係数は、文献値とほぼ一致した。

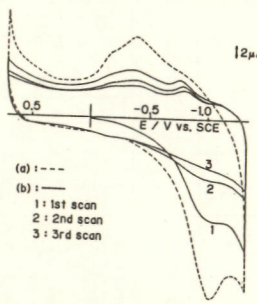


Fig. 1. Cyclic voltammograms for (a) 0.2 mM lipoamide in 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution at a bare BPPG electrode, and (b) lipoamide polymer coated on a BPPG electrode in 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution.

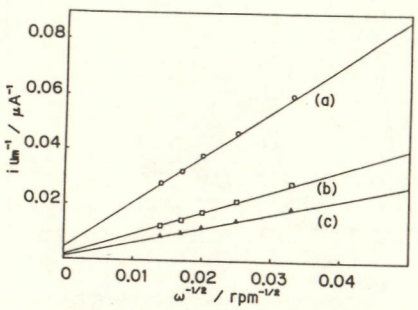


Fig. 2. Koutecky-Levich plots for reduction wave of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ at a BPPG-RDE coated with lipoamide polymer. i_{lim} was measured at -1.10 V vs. SCE. Concnentrations of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ are: (a) 0.02, (b) 0.04 and (c) 0.06 mM.

N. Uchida, K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, Y. Nanbu, T. Endo

A 304

電解重合膜の光応答機能

東京農工大工　°松井光清，大坂武男，小山　昇

（目的）芳香族化合物（アニリン，フェノールおよびこれらの誘導体，縮合芳香族多環炭化水素など）の電解重合反応による高分子薄膜生成，生成膜のキャラクタリゼーション，および機能（選択的透過性，イオン交換特性，電子移動触媒作用，エレクトロクロミック特性，electrochemical diode 特性など）について報告してきた[1-7]。ここでは，ポリ（o-フェニレンジアミン）（PPD）膜の光応答機能について述べる。

（方法）電解重合反応および光電気化学的測定は，三電極系で行なった。電極としては，In_2O_3および basal-plane pyrolytic graphite (BPG) を用いた。50mM o-フェニレンジアミンを含む 0.5M Na_2SO_4-H_2SO_4 溶液 (pH1.0) 中で，−0.8～1.2 V vs. SSCE の電位範囲において，$50mVS^{-1}$ の電位走引速度で10分～2時間電解酸化重合を行ない，PPD 膜被覆電極を作製した。PPD 膜被覆電極を 0.2M $NaClO_4$ 水溶液 (pH1.0, 3.0, 5.0) 中に浸し，光照射下および暗状態下での電流変化を調べた。光照射には 500W キセノンランプ（フィルター：東芝 V Y－42 および IRA－80）を用いた。

（結果）Fig.1 は電極上被覆 PPD 膜のサイクリックボルタモグラムを示す。PPD 膜は可逆な酸化還元応答を示し，pH が高くなるにつれてボルタモグラムは負電位方向へシフトする。この電極に光を照射するとカソード電流が流れはじめ1～2分で一定値に達し，光を遮断するとカソード電流はゆっくりと減少しもとに戻る (Fig.2)。このような光照射－遮断による電流値の変化は繰り返し可逆的に得られた。光電流の電極電位依存性を Fig.3 に示す。カソード光電流が得られ，ポリアニリン膜の場合と同様に，PPD 膜は p 型半導体的性質を示すことがわかる。

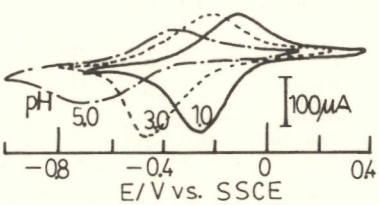


Fig.1 Electrochemical response of PPD-coated In_2O_3 electrode in a 0.2M $NaClO_4$ solution. Scan rate: $50mVs^{-1}$. A=0.25 cm^2. Γ=3.3×10^{-8} $mol\cdot cm^{-2}$. ∅=0.1μm.

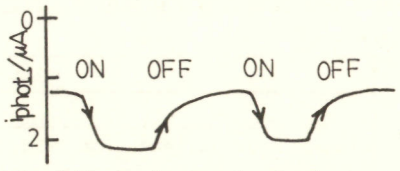


Fig.2 Photoelectrochemical response of PPD-coated In_2O_3 electrode at −0.4V vs.SSCE in a 0.2M $NaClO_4$ solution (pH5.0, 50mM citrate buffer). Γ=2.5×10^{-8} $mol\cdot cm^{-2}$. ∅=0.06μm. A=0.25 cm^2.

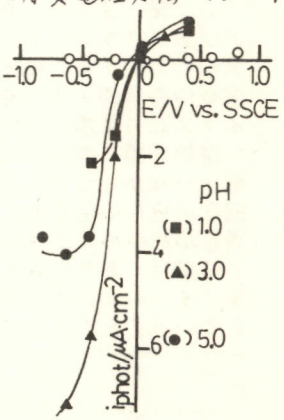


Fig.3 Dependence of the photocurrent on the applied potential. Γ=2.6×10^{-8} $mol\cdot cm^{-2}$. ∅=0.14μm. (●,■,▲) at PPD-coated electrode, (○) at bare electrode.

1) Y. Ohnuki et al., J. Electroanal. Chem., 158, 55 (1983). 2) N. Oyama et al., Chem. Lett., 1983, 1759. 3) 大貫他 日化, 1985, 1801. 4) T. Ohsaka et al., J. Electroanal. Chem., 161, 399 (1984). 5) N. Oyama et al., Anal. Chem. 57, 1526 (1985). 6) T. Ohsaka et al., J. Electroanal. Chem., submitted. 7) 小山他, 日化, 1985, 1172.

M. Matsui, T. Ohsaka and N. Oyama

A 305　イオノフォアおよびイオン交換体含有液膜界面におけるイオン輸送と電荷分離の研究

（北海道大学理学部）○片岡正光，山岸睦子，富田恵一，古屋真美，梅沢喜夫

［1．目　的］　イオノフォアまたはイオン交換体を含有した液膜型電極であるカリウム，ナトリウムおよびカルシウムイオン選択性電極を用い，その感度を支配する因子と感応膜界面における電荷分離の機構について、二相界面における物質収支を実際に測定することによって検討した。

［2．方　法］　カリウムイオン選択性電極は等モルのバリノマイシンとカリウムーテトラキスパラクロロフェニルホウ酸（K－TCPB）を，ナトリウムイオン選択性電極はビス（12－クラウン－4）をそれぞれo－ニトロフェニルオクチルエーテル（NPOE）に溶解しポリ塩化ビニル（PVC）に含浸させたものを感応膜とした。またカルシウムイオン選択性電極はリン酸－ジ－p－テトラメチルブチルフェニルのカルシウム塩のDOPP溶液を含むPVC膜を感応膜とした。それぞれの電極の検量線は、液量が1 ml以下のミクロ法（薄層ポテンシオメトリー）と30 ml のマクロ法で作成し、液膜界面での物質収支測定の際には，銀板（ 80 X50 mm ）を銀－塩化銀電極とし，その上に直径 16 mm のプラスチック製の筒を固定したものを用いた。

薄層ポテンシオメトリーによって電位を測定したあとの試料中のカリウム，ナトリウムおよびカルシウムイオンの濃度は，適宜希釈ののち金属炉原子吸光装置で定量した。また、膜から溶出してくるTCPBイオンやNPOEなどは、吸光々度法で測定した。

金属イオンの対イオンとして測定溶液中に存在する塩化物イオンは硝酸銀溶液を添加し、紫外光を3分間照射ののちメンブランフィルター上に補集して反射吸光度を測定して定量した。

［3．結　果］　それぞれ，感応物質を0.1 および 0.75 mmol /gNPOE 含むカリウムおよびナトリウムイオン選択性膜における物質収支を表1に示した。両電極ともに、測定溶液中の目的イオン濃度が低いときには膜から測定溶液への目的イオンの溶け出しが、測定溶液中の目的イオン濃度の高い領域では膜へのイオンの取り込みが観察された（表中のマイナス記号は膜への取り込みを意味する）。また、k－TCPBを含まないカリウムイオン選択性膜においては、0.1 mM の測定溶液においてカリウムイオンの輸送はほとんど観察されなかったが、1 mM の溶液ではカリウムイオンの膜への取り込みが見られた。一方、測定溶液中の塩化物イオンの膜への取り込みはなく、TCPBイオンの膜からの溶出は測定溶液中のカリウムイオン濃度にかかわらず少量かつ一定であることがわかった。以上の結果は，カリウムイオン選択性電極においては、カリウムイオンは対イオンである塩化物イオンおよびTCPBイオンと異なる量が相間輸送されており、膜界面で電荷分離が生じていることを示している。

Initial object ion concentration / μM	Membrane			
	A	B	C	D
	Concn. of object ion eluted from membrane / μM			
1.0	5.9	6.7	-	2.9
10.0	2.7	8.4	-0.07	-0.2
50.0	-1.9	-4.5	-	-
100	-29.0	-54.0	-0.01	-8.6
1000	-	-	-3.3	-

A: Valinomycin, K-TCPB 100 μmol / gNPOE,　B: Valinomycin, K-TCPB 1.0 μmol / gNPOE,　C Valinomycin 100 μmol / gNPOE,　D: Bis(12-crown-4) 750 μmol / gNPOE

M.Kataoka, T.Yamagishi, K.Tomita, M.Furuya, Y.Umezawa

A 306

能動輸送膜電極の開発

北海道大学理学部　菅原正雄，宇都正幸，吉田仁土，梅澤喜夫

1．新しいボルタンメトリー用膜電極として，拡散及び対流に基づく物質移動にキャリアあるいは能動輸送モードを加味した膜電極の開発を我々は行なってきた．溶媒抽出能を内蔵する"built-in" extraction 電極[1]では，イオンは下地電極に一体化して保持されている液体膜に抽出濃縮され，高感度検出が可能となる．一方，能動輸送膜はイオンや分子をそれらの濃度勾配にさからって，いわゆる"up hill"輸送することができる．この際，供給槽の体積（V_f）に比較して受容槽の体積（V_r）が著しく小さい場合（$V_f \gg V_r$）イオンは受容槽中に up hill に濃縮され，受容槽中のイオンの濃度 C_r は供給槽でのイオンの初濃度 C_i より高くなること（$C_r > C_i$）が予想される（図 1）．能動輸送モードを一体化したいわゆる能動輸送膜電極では上述のような内部溶液（受容槽）の体積効果を利用することにより応答シグナルの高感度化，さらにはイオン種固有の redox 電位の差異に加えてイオンの膜透過性に基づく選択性の改善が期待される．本研究ではカドミウムイオン及びウラニルイオン能動輸送膜電極[2,3]を用いてそれらの基礎的な挙動を体積効果及び選択性に重点を置き検討した．

2．カドミウムイオン能動輸送膜電極の内部溶液の体積を変化させ（0.5～1.5 mℓ），1 M 塩化カリウム溶液中のカドミウム（II）の検出を示差パルスアノーディックストリッピング法により行なった．また，原子吸光光度法によりカドミウム濃度を求めた．

3．内部体積変化させた時のピーク電流値及び内部溶液に輸送されたカドミウムイオン濃度を図2に示す．内部体積が小さい程ピーク電流値は大きくなり，カドミウムイオン濃度の増加に対応している．インジウム（III）及びカドミウム（II）が共存する溶液ではインジウム（III）の膜非透過性のためにインジウム波は観測されない．ウラニルイオン能動輸送膜電極についても内部溶液体積の効果が認められた．

図1　体積効果

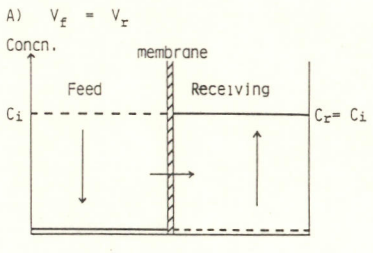
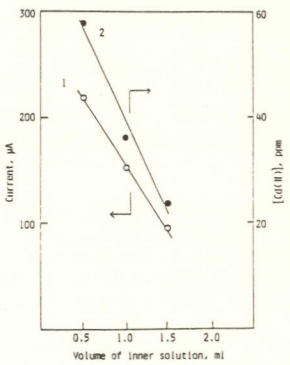


図2　内部溶液体積の影響



1) 内田，宇都，菅原，梅澤，日本化学会第50春季年会予稿集 I．p. 597．　2) 菅原，宇都，梅澤，日本分析化学会第46回討論会要旨集 p. 67．3) UTO, YOSHIDA, SUGAWARA, UMEZAWA, Anal. Chem. (submitted).

M. SUGAWARA, M. UTO, H. YOSHIDA, Y. UMEZAWA

A 307

化学修飾ガラス膜イオン電極の選択性

○岡崎 敏, 田久 正幸, 前田 浩平, 波多野 博行
(京都大学 理学部)

1. 目的　演者らは前回、多孔性高ケイ酸ガラスをマトリックスとして、その表面に第4級アンモニウム陰イオン交換基を共有結合により固定化した化学修飾ガラス膜が陰イオン選択性電極として優れた応答性を示すことを報告した。今回この化学修飾ガラス膜電極の応答特性ならびに陰イオン選択性と表面修飾基の構造との関係についての知見を得るために、固定化アンモニウム基の末端アルキル鎖の異なる膜を作成して検討を行なった。

2. 方法　ミクロポアガラス（φ8mm × t 0.5～2.0mm, 孔径 120Å）への第4級アンモニウム基固定化試薬として、末端アルキル鎖がメチル基（C_1）からオクタデシル基（C_{18}）までの6種類（C_1, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{18}）の（C_nH_{2n+1}）ジメチル〔3-(トリメトキシシリル)プロピル〕アンモニウム塩化物塩を合成した。表面を活性化したのち真空乾燥させたミクロポアガラスをシリル化剤の10%（v/v）トルエン溶液中で4時間還流して図1のようにアンモニウム基をシラン結合させた。

3. 結果　図2は過塩素酸イオン選択性ミクロポアガラス膜の応答特性に対する末端アルキル鎖の影響を示している。すなわちC_1からC_{14}へと炭素数の増加とともに直線応答下限濃度は3×10^{-3}Mから2×10^{-6}Mへと著るしく低下している。表1は同電極の各種陰イオンに対する選択係数を示している。炭素数の増加とともに選択性の幅が広がり、過塩素酸イオンに対する選択性が向上する。つまり膜の疏水性が高くなるにつれて疏水性のより強い陰イオンへの選択性が大きくなる。逆に塩化物イオンに対してはメチル基の場合に選択性が良くなる。化学修飾ガラス膜は液体膜をモデル化して、その応答特性と感応基の性質との関係を明らかにすることができると考える。

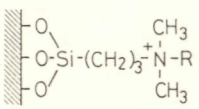


図1. 化学修飾表面モデル

Ion / ISE	log $K_{ClO_4^-,j}$									
	Cl^-	Br^-	I^-	NO_2^-	NO_3^-	SCN^-	SO_4^{2-}	AcO^-	pTS^-	RSO_3^-
C_1	-0.49	-0.34	-0.14	-0.33	-0.24	-0.05	-1.57	-0.97	-0.61	-0.54
C_8	-0.87	-0.80	-0.34	-0.68	-0.65	+0.09	-1.83	-1.33	-0.39	+0.65
C_{10}	-1.32	-1.01	-0.63	-1.03	-0.77	+0.04	-2.36	-2.17	-1.49	-1.33
C_{12}	-1.98	-1.52	-0.67	-1.53	-1.15	+0.11	-3.05	-2.58	-0.34	+1.64
C_{14}	-2.37	-1.79	-0.81	-1.62	-1.29	+0.18	-3.82	-2.78	+0.14	+2.87
C_{18}	-2.32	-1.76	-0.79	-1.68	-1.32	+0.10	-3.96	-2.80	+0.14	+2.45

pTS^- : p-Toluenesulphonate, RSO_3^- : Octylsulphonate

表1. 選択特性に及ぼすアルキル鎖の影響

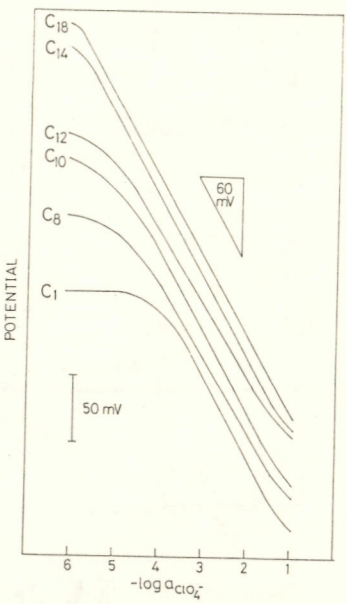


図2. 応答特性に及ぼすアルキル鎖の影響

Satoshi OKAZAKI, Masayuki TAKYU, Kohei MAEDA, Hiroyuki HATANO

A 308

ゲル状液膜型クロム酸イオン選択性電極の試作とその特性－その3

神奈川県工業試験所　　分銅良直

1.目的　これまで、トリーn－オクチルアミン(TnOA)を使用したクロム酸イオン選択性電極を作製して、種々の検討を行なって来たが、性能的に不十分なので、他のアミンについて検討し、より良好な性能のクロム酸イオン選択性電極の作製を試みた。

2.方法　これまで、クロム酸とTnOAのイオン会合体を含むニトロベンゼン溶液とポリ塩化ビニル(PVC)を混合して100℃に加熱したものをガラス管に流しこんで冷却して電極を作製した。今回はTnOAの他に、トリーn－デシルアミン(TnDA)，ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド(DDAC)，トリオクチルメチルアンモニウムクロライド(カプリコート)等を使用して作製した電極について検討した。

3.結果　TnOA，TnDA等の第3アミンを使用した電極とDDAC，カプリコート等の第4アンモニウム塩を使用した電極は、それぞれに特徴的な傾向を示した。第3アミンの中でTnDAを使用した場合は、イオン会合体濃度2×10^{-5}Mのニトロベンゼン溶液5mlとPVC 0.9gを混合して作製した電極が良好な性能を示した。この電極を使用して10^{-5}，10^{-4}，10^{-3}，10^{-2}Mクロム酸濃度のそれぞれについてpHと電極電位の関係を求めたのが図1である。クロム酸濃度によって一定な電極電位が得られるpH範囲は違うが、共通して一定な電極電位が得られる範囲はpH3.0～3.5であった。そして、試料溶液のpHを3.0～3.5に調整して測定すれば、クロム酸濃度2×10^{-6}～10^{-2}Mの範囲でネルンスト応答を示した。

第4アンモニウム塩の中でカプリコートを使用した場合は、イオン会合体濃度2×10^{-5}Mのニトロベンゼン溶液5mlとPVC 0.9gを混合して作製した電極が良好な性能を示した。この電極を使用してpHと電極電位の関係を求めたのが図2である。共通して一定な電極電位が得られる範囲はpH3～6であった。そして、試料溶液のpHを3～6に調整して測定すれば、クロム酸濃度10^{-6}～10^{-2}Mの範囲でネルンスト応答を示した。

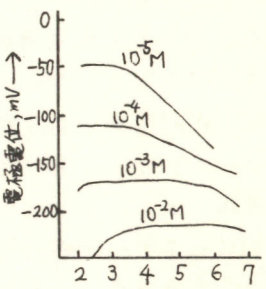


図1

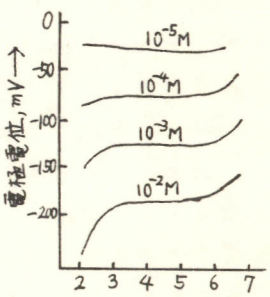


図2

以上より、第4アンモニウム塩を使用した電極は第3アミンを使用した電極より、電極電位がpHに影響されない範囲が広く得られ、低濃度のクロム酸溶液にネルンスト応答を示した。よって、第4アンモニウム塩を使用した電極は良好であり、その中でカプリコートを使用した電極が最も良好だった。一方、共存イオンの影響を混合溶液法で調べた結果、選択性は両者ほとんど同じであった。SO_4^{2-}，Cl^-，Br^-，$H_2PO_4^-$は共存の影響は少なく、ClO_4^-，I^-は共存すると測定を妨害した。

Yoshinao Bundo

A 309

SPE 湿度センサー

（大阪工業技術試験所）
竹中啓恭，鳥養栄一，川見洋二

1．はじめに　筆者らは昭和50年度からサンシャインプロジェクトの中で，SPE水電解法による水素製造装置の研究開発を行ってきた。この方法ではSPEとして用いるフッ素樹脂系イオン交換膜の両面に電極を直接接合した膜－電極接合体を使用している。今回は，この接合体を新たに水電解式湿度センサの感湿素子として適用した結果を報告する。

原理は模式図（図1）に示すように接合体の両電極間に水の分解電圧以上の電位を印加し，雰囲気ガス中の湿度と平衡した接合体の水分を強制的に電解し，その時に流れる電流値から湿度を測定するものである。電極反応は陽極で $H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e$，陰極で $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ であり，陽極で生成した H^+ は膜中を通って陰極側に移動する。

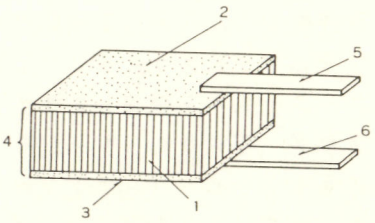


図1　感湿素子
1：固体高分子電解質（SPE），2，3：電極，
4：SPE-電極接合体，5，6：電極端子

2．実験　SPE膜：Nafion 117，125，120，電極：Pt，Rh，Ir，接合法：筆者らによる還元剤浸透法及び吸着還元式無法（化学メッキ），感湿素子サイズ：0.1～0.25 cm^2，印加電圧：2～10 V，相対湿度：5～100％，ガス流速：0.2～2 cm/sec，温度：30～50 ℃ の条件下で出力電流を測定した。また，膜の水蒸気中の挙動をみるために水蒸気吸収曲線等も測定した。

3．結果　(1) 設定電位依存性（一定湿度下）　電位を水の理論分解電圧以上上げていくと水電解が起こり電流が増加していくが，2 V 付近で臨界電流密度に達する。5 V 付近以上になると，特に高湿度条件下で臨界電流密度が減少する傾向を示す。

(2) 相対湿度－出力電流の関係（一定電位下）　設定電位3～5 V では，相対湿度範囲 10～100％ において，接合体の種類にかかわらず良好な直線関係が得られた（図2）。なお，10％以下では再現性は良いが直線からずれる。

(3) 応答速度　変化率 90％ 及び平衡値に達する時間は，30 ℃ においてそれぞれ 2～3分及び約10分，50 ℃ において，約1分及び5分以内であった。なお，ヒステリシスは±2％程度である。　(4) ガス流速の影響　流速を 2.0 から 0.2 cm/sec に変化させると，出力電流が約10％減少した。

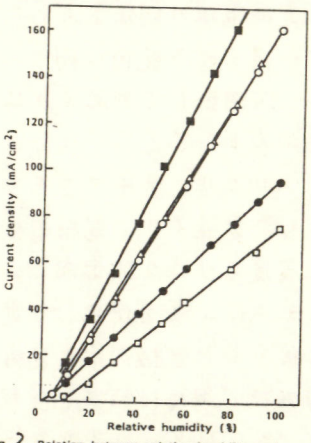


Fig. 2　Relation between relative humidity and output current density at 30°C. (3.5V)
△: Pt/Nafion120/Rh (0.1cm²), ○: Rh/Nafion117/Rh (0.1cm²), ●: Rh/Nafion117/Rh (0.25cm²), □: Pt/Nafion125/Ir (0.25cm²), ■: Ir/Nafion125/Pt (0.1cm²).

以上，SPE湿度センサは応答速度，ガス流速の影響など改良すべき課題もあるが，広湿度範囲で出力電流と良好な直線関係をもち，また，接合体材料も化学的電気化学的にも安定であることから新しい湿度センサとして期待される。

H. Takenaka，E. Torikai，Y. Kawami

A 310

修飾電極を用いた非等温電池の熱起電力測定の試み

東北工業技術試験所　池庄司民夫

非等温電池の電極は電解質溶液中のイオンに対して可逆でなければならないが、イオンの種類によっては例えばアルカリイオンやBF_4^-のように可逆な電極を一般には作ることが困難なことがある。しかし、レドックス対を含む高分子被覆電極や高分子電導体では、このようなイオンがドーピングされることが知られているので、これらの電極をアルカリイオンやBF_4^-に対する非等温電池の可逆な電極として利用できると考えられる。ここでは、ポリピロール(PP)にBF_4^-が入り込めることを利用して非等温電池 $PP(T_1)/Bu_4NBF_4$ (C) in CH_3CN/ $PP(T_2)$ の起電力の測定を試みた結果を報告する。

方法…本学旨某E215とほぼ同じ薄層型温度差電池(表面積1.2 cm^2 (Au)×2, 電極間隔1mm)のセルを用いた。ポリピロールはピロール0.05M, Bu_4NBF_4 0.1Mを含むアセトニトリル溶液から電解酸化でセルのAu電極上に電着した。熱起電力の測定では、Bu_4NBF_4 を0.01~0.04M含むアセトニトリルをセルにAr下でセットして、まず向かい合った2つの電極を25°Cに保って次に両電極を短絡して電位差を0にしてから、下側の電極の温度を15°Cにジャンプさせて、2つの電極間の電位差を測定した。

結果・考察…電極温度を変化させる前後の電位差と電極温度の時間変化を図1に示す。電位差は温度変化を与えない時は変化しないはずであるが、実際には時間的に変化したので熱起電力 ε (mV/k) はこのベースラインからの差で計算した。特にBu_4NBF_4の濃度が高くなるとベースラインの変動は大きく0.04Mより高濃度での熱起電力の測定は不可能であった。図1から電位差は温度差を与えた直後に大きくなり、その後わずかが減少して一定値になることがわかる。これはSoret拡散によりεが定常値になることを示しており、温度変化を与えた直後のεを初期熱起電力ε_i, 定常値のεを定常熱起電力ε_fとして図2に示した。

1-1電解質のアニオンに対して可逆な電極を用いた非等温電池のε_f及びε_iと電解質の濃度Cとの関係はEastmanの輸送エントロピー$\hat{S}$及び輸率t_-を用いて

$$F\varepsilon_i = -t_-\hat{S} + F\varepsilon_f \quad \cdots (1) \qquad F\varepsilon_f = -R\ln C + \Sigma s \quad \cdots (2)$$

と表わせる。濃度の薄い時は一般にε_i及びε_fは $-2.303\frac{R}{F}\log C = -0.20\ mVK^{-1}$ $decade^{-1}$の濃度依存性を持つことが知られている。本実験結果(図2)ではε_iが$0.4\ mVK^{-1}decade^{-1}$, ε_fが$0.36\ mVK^{-1}decade^{-1}$で理論値とほぼ同じ傾向を持つ。(1)式より$t_-\hat{S} = -9\ JK^{-1}mol^{-1}$と計算される。以上の結果より、PPはアニオン$BF_4^-$に対して可逆な電極として作用していると予想される。また輸送エントロピーの測定も可能なこともわかったが、電極電位の不安定など問題も多い。

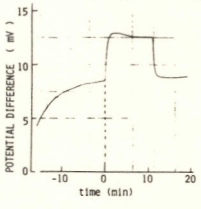
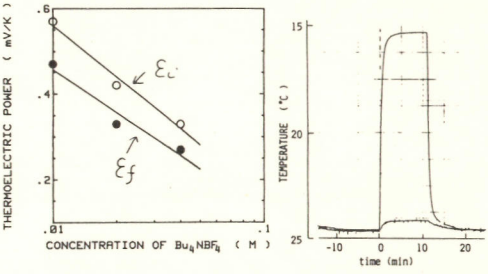


図1

↓図2.



IKESHOJI, Tamio

エネルギー貯蔵・変換の化学

B 103～B 125
B 202～B 223
B 301～B 319

B 会 場

B 103

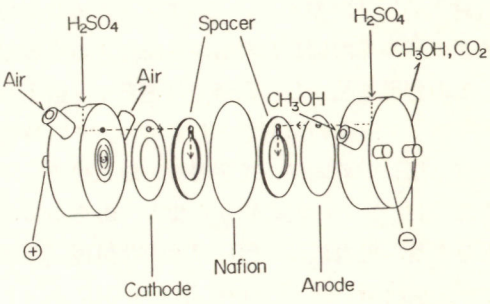
硫酸電解液 BFE型メタノール燃料電池の試作と特性

山梨大学工学部 ○渡辺政広，内田 誠，本尾 哲

〔目 的〕ガス拡散電極を応用した BFEメタノールアノード〈1〉は（i）生成したCO_2 がガス気泡となる前に電池外に除去でき，触媒利用率の低下が防げ，高電流密度が得られる，（ii）メタノールを背面から蒸気で供給するため電解液の循環を必要としない等の特徴をもつ。既に半電池試験で十分な特性を示すに至った BFEアノードと空気極とで電池を構成し，その特性を試験する。

〔方 法〕アノード〈2〉，カソード〈3〉の作製方法は前報と同様である。電極は，完全に撥水性のガス拡散層と半撥水性の触媒層とからなる。アノードには Ru-Pt触媒（2mgPt／㎠），カソードにはPt触媒（1 mgPt／㎠）を用い，作用面積を 4π㎠とした。図1 に電池の構成を示す。隔膜にNafion117 を用い，これと各電極との間に厚さ 1mmのスペーサーを挿入して1.5M／ℓH_2SO_4 を満たした。メタノールは水溶液（2M／ℓ）で電極背面に循環供給し，空気は加湿して供給した。

〔結 果〕図2 は0.4V（vs. RHE）におけるメタノール極電流密度の経時変化を示す。約 1時間後にほぼ一定値に落着き，以後 6時間までの測定で一定値80mA／㎠を示した。この結果から推定する限り，いわゆる被毒種の触媒上への継続的生成はないように思われる。図3 に，作成した電池の中で比較的特性の良かったものの放電特性を示す。0.4Vで約40mA／㎠の特性が得られる。これより白金使用量として，約0.2 mg／w が可能であることが算定された。数日間の間歇運転で，ほとんど変わらない特性が得られるに至った。



BFE型メタノール燃料電池テストセル構造図

図 1

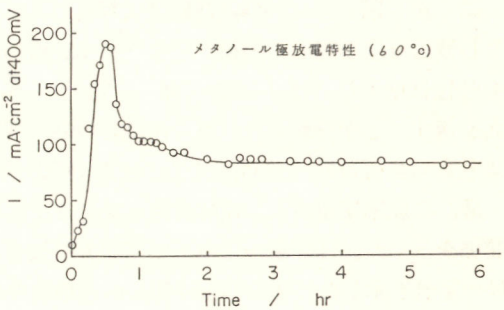


図 2

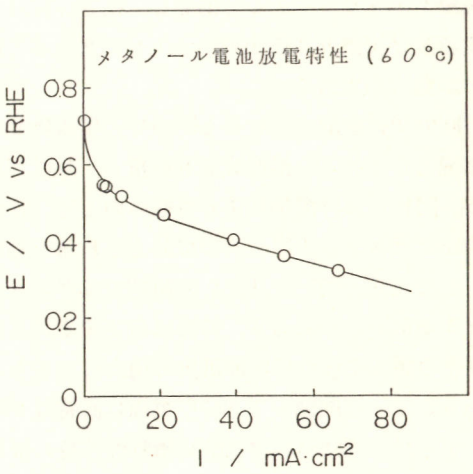


図 3

〈1〉Beckward Feed & Exhoust；本尾，雨宮，渡辺，電気化学協会 '83秋季大会，F214 (1983)
〈2〉渡辺，内田，本尾，電気化学協会第52会大会，C201，C202 (1985)
〈3〉渡辺，戸沢，本尾，同上，C111 (1985)

M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo

B 104

ガス拡散電極の応用— TFMSAを電解液とするBFE型メタノールアノード特性（その4）

山梨大学工学部　渡辺政広，○内田　誠，本尾　哲

〔目　的〕 BFE型メタノールアノードの特徴の一つは，背面からメタノールを蒸気として供給するため，メタノールを溶解した電解液を循環する必要がなく，従ってその量もごく少量で済むことである。

この特徴を生かし，高価ではあるが，酸素極特性の良いトリフルオルメタンスルホン酸を BFE型メタノールアノードの電解液として用い，その特性を検討した。

〔方　法〕前報同様，反応層は，親水性カーボンブラック粉末（LSP ）と撥水化処理カーボンブラック粉末（GSP ）との混合物からなる。あらかじめ，前者には，白金—ルテニウム触媒（ 1／1 原子比）を担持させ，後者には，PTFEで撥水化処理（CB／PTFE＝ 4／6 ）を施した。これを，集電メッシュを付したガス供給層（CB／PTFE＝ 4／6 ）上にホットプレスし，電極とした。 LSP量を一定にし， GSPを添加した種々の反応層組成の電極において，1.5M硫酸及び 25W% TFMSA電解液での電極特性を半電池試験した。メタノールは2M濃度の水溶液としてガス供給層背面に供給した。白金担持量は 2mg／cm²とした。

〔結　果〕図1 に TFMSA及び硫酸電解液のメタノールアノード特性と反応層組成の関係を示した。 GSP添加によりいずれも特性は増大し，ほぼ LSP／GSP ＝ 7／3 ～ 6／4 付近で極大を示すことが分かった。極大値において， TFMSAでは硫酸よりさらに優れた 178mA／cm² (at 400mV) の特性が得られた。

図2 に反応層組成と，電解液保有量又は反応層の厚さとの関係を示した。 LSP量一定の下で GSPを添加しても電解液量は一定値を示した。すなわち LSPにのみ電解液が保有され，GSPにはそれがない。このことより LSPが触媒の保持された電解液ネットワークとして機能し，他方 GSPはメタノール蒸気供給及び炭酸ガス排出のネットワークとして機能していることが明らかである。

TFMSAでは硫酸におけると同様に，生成物である炭酸ガスが気泡として生じ，触媒表面を被覆し，触媒利用率を低下させる。図1 の GSP添加による特性の向上は，この炭酸ガスが速やかにガスネットワーク中に除去されるためにもたらされる。また LSP／GSP ＜ 6／4 の領域ではガスネットワークが増大するにもかかわらず，特性は低下する。これは，反応層の厚さの増大に伴う電解液抵抗の増大によるものと思われる。

かくして， TFMSA中で BFE型電極は高特性を示し得ることが分かった。 TFMSA中では酸素極特性が特に優れるため，これとの組み合わせにより高性能メタノール電池の実現が期待される。

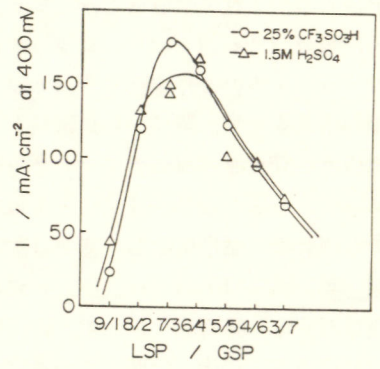


図 1

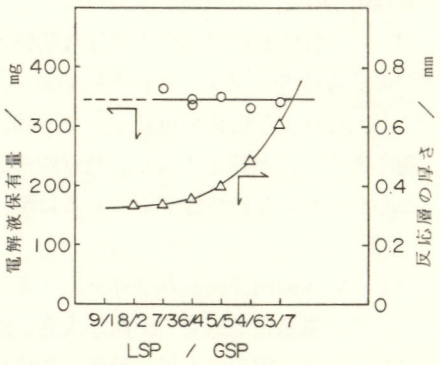


図 2

M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo

B 105

(W,Mo)Cの触媒活性に及ぼす真空加熱処理の効果
－直接型メタノール燃料電池の研究(１８)－

日立製作所　中央研究所　°石川　晃　川村　剛　岡本博司　工藤徹一

目的　白金を代替するメタノール電解酸化触媒として(W,Mo)Cに着目し、高活性化を図っている。既報[1]でＣＶＤ法を用いて合成した(W,Mo)Cが白金の約７割の活性を示すことを述べた。この(W,Mo)C触媒を真空中で加熱処理したところ、メタノールに対する触媒活性が向上することを新たに見出したので報告する。

方法　赤外線イメージ炉を備えた石英反応管内で、炭素繊維紙を基体として450℃で$W(CO)_6$、$Mo(CO)_6$をソースとする減圧ＣＶＤを行ないＷ－Mo合金膜を形成した。これを820℃で水蒸気処理した後にＣＯガスで炭化して(W,Mo)Cを得た。その後、真空中(2×10^{-5} torr)、所定の温度で(W,Mo)C触媒を加熱処理した。活性の測定は2N硫酸水溶液中におけるメタノールおよび水素の定電位電解法により行なった。

結果　図1は1000℃で真空加熱処理した(W,Mo)Cのメタノールおよび水素に対する活性と加熱時間との関係を示したものである。2時間の加熱でメタノールに対する活性が約3倍向上することがわかる。一方、水素に対する活性は1/5に減少している。この原因を知るために、真空加熱前および1000℃で2時間真空加熱した触媒について種々の分析を行なった。X線回折では両触媒とも六方晶ＷＣ型の単一相であった。図2はオージェ電子分光法により表面から約100Åの深さまでの組成変化を調べたものである。真空加熱処理した触媒は表面でMo、Si、およびOの濃度が増加していることがわかる。Moの増加は真空加熱中に触媒表面からWO_2が昇華したためと考えられる。一方、Siは光電子分光法により酸化物状態で存在することが判明した。このSi酸化物は真空加熱中に石英反応管の一部が昇華して触媒表面に付着したもので、Si酸化物が付着しないように真空加熱した触媒では高い活性は得られなかった。以上の知見から、図1に示した活性の変化は表面のMo濃度の増加およびSi酸化物の付着によりもたらされたと考えられる。

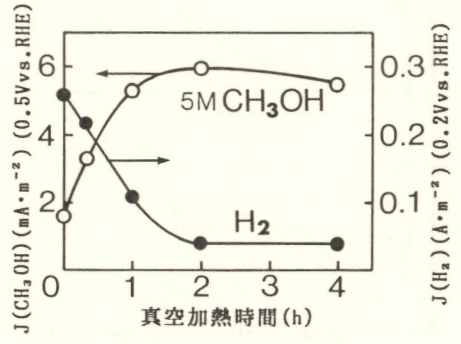


図1.真空加熱処理による触媒活性の変化
(真空加熱 1000℃、活性測定 50℃)

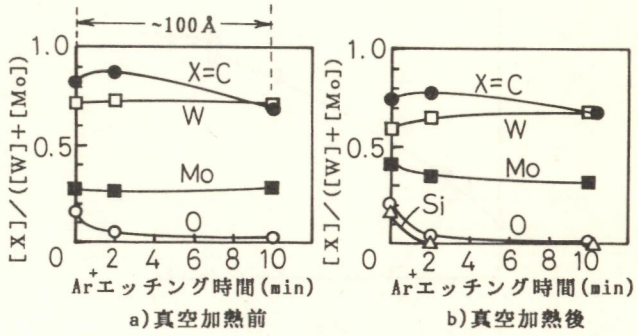


図2.(W,Mo)C触媒の表面組成

1) T.Kudo,et al.,J.Electrochem.Soc.,132,1814 (1985)

A.Ishikawa, G.Kawamura, H.Okamoto, T.Kudo

B 106

電極触媒(W，Mo)Cの表面状態と触媒活性

直接型メタノール燃料電池の研究（１９）

日立製作所 中央研究所 ○川村 剛、岡本 博司、石川 晃、工藤 徹一

１．目的 炭化タングステン モリブデン,(W，Mo)C触媒の活性阻害物質である表面酸化物や遊離炭素等は、触媒をアルカリ水溶液中で酸素を吹き込みながら煮沸することにより上記阻害物質の大部分が除去され高活性な触媒が得られる[1]。この触媒の活性をさらに高めるためad-atomの担持、電解処理、アルカリ浸漬などによる効果を検討した。

２．実験 炭化物触媒は前報と同様の方法で調製した[1]。メタノール酸化活性はテフロン結合電極を用い$1MH_2SO_4+1MCH_3OH$溶液中、50℃,0.5V(vs.RHE)にて測定し触媒1gあたりの酸化電流を求めた。Ad-atomは1mMの塩を含む$1MH_2SO_4$溶液中で電極を0.05Vに保持して担持した。

３．結果 (W，Mo)C触媒にSn,Ruなど多くの元素を吸着させることによって活性が向上した(約３→４mA/g)。しかし、吸着種を含まない電解液中で同様の処理を行ってもほぼ同等の効果が得られ、さらに別の電解処理として電位走査の繰返し(ＣＰＳ)処理を試みたところ、図1に示すように、処理時間に伴って活性が向上した。処理前後の触媒電極のボルタモグラムを比較すると(図2)、処理後の電流が若干減少している。0.4V付近の電流値を用いて容量(C＝i/(dV/dt))を求めると処理前の電極で52F/gとなる。BET法によって求めた触媒の比表面積5.7㎡/gより、単位表面積当りの容量は900μF/㎠となるが、これは著者らがCVD法によって得た(W，Mo)Cで求めた120μF/㎠に比べて著しく大きい[2]。その原因は触媒表面に酸化皮膜が残存し、その酸化還元電流が重畳されているものと仮定すると、図２における電流の減少は酸化皮膜の一部除去によると説明される。これの確認のためアルカリ液(3MKOH)に電極を浸漬し酸化皮膜の溶解除去を図ったところ、予期したようにボルタモグラムの電流は減少し(図2曲線c)、触媒活性も約8mA/gに向上した。以上の結果から上記各種処理の効果は触媒表面の酸化皮膜の除去によると考えられる。なお、アルカリ浸漬処理を施した電極にさらにad-atomを担持しても、活性の向上は認められず、したがって、(W，Mo)CとPtとは触媒作用の発現機構が異なるものと推定される。

1) 川村 他、84年電気化学合同秋季大会要旨集,p.240(1984)
2) T. Kudo, et.al., J. Electrochem. Soc.,130,1491(1983)

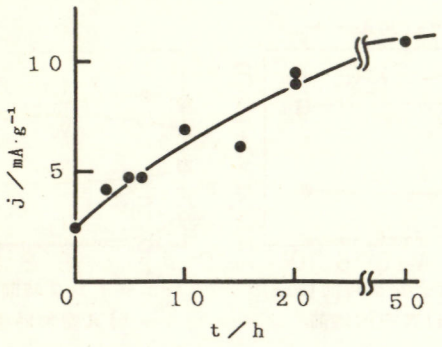


図１．ＣＰＳ処理時間と触媒活性
(0.05~0.7V, 50mV/s)

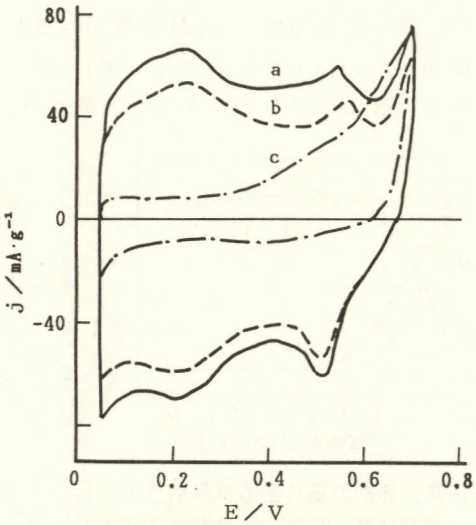


図２．活性化処理に伴うボルタモグラムの変化
a)処理前 b)CPS処理20h後 c)アルカリ浸漬後

G.Kawamura, H.Okamoto, A.Ishikawa, T.Kudo

B 107

メタノール陽極酸化に対する白金電極へのTi, Zrの添加効果

(北大触研) ○町田憲一, 延寿三知夫

1. メタノール陽極酸化に対するPt電極への異種元素の添加効果は，燃料電池用電極材への応用と相まってこれまでにも盛んに研究が行なわれている。ところで浸漬法により導入されたIVB族元素では，Tiに陽極酸化活性の増大が見られるのに対しZrはその様な効果を示さない。*) そこで本研究では，浸漬法の他に物理的な手法（真空蒸着およびスパッタ法）で電極を作製し，これらの電極特性ならびに表面状態を検討することにより，メタノール陽極酸化に対するTi, Zrの添加効果の違いを検討した。

2. 浸漬法による試料の作製は，10～20重量%の$TiCl_3$, $Ti(SO_4)_2$および$ZrOCl_2$溶液へそれぞれ数分間Pt-Pt電極（RF=100～200）を浸漬することにより行なった。一方物理的な方法による薄膜電極は，日電アネルバ製DI-43N真空蒸着ならびにSPF-332スパッタリング装置を用いて作製した。なお各元素の蒸着量は，水晶式膜厚計によりモニターした。次に電気化学的測定は，1.0M CH_3OHを含む0.5M H_2SO_4中303Kで定電位的に行なった。また試料の表面状態は，VG社製ESCA-III装置を用いて調べた。

3. まずTi^{3+}を含む溶液（$TiCl_3$）へ浸漬した場合，Ptのメタノール陽極酸化活性はかなり向上する（特に低電位側で）ことが明らかになり，一方Ti^{4+}およびZr^{4+}の溶液に浸漬した場合では，何らの活性向上も見られなかった。また所定量蒸着したPt薄膜（石英板上に100Å程度）へ数ÅづつTiあるいはZrを蒸着した場合，これらのメタノールに対する陽極酸化能はそれらの蒸着量に応じて減少することが明らかになった。またこれらの結果は，スパッタ法で作製した合金薄膜の結果ともよく一致している。すなわちIVB族元素のPt電極への添加効果は，三価のTi溶液（Janssenら*)によればTi^{2+}でも同様）に浸漬した場合のみ出現し，四価のイオンあるいは物理的な方法による金属状での導入は，活性向上に何ら寄与しないと結論される。以上の結果は，Ti, Zrの幾つかの酸化状態に関する標準電極電位（右表参照）から理解出来る様に思われる。すなわちTiの場合，メタノール陽極酸化の電位（0.03V）より少し正の0.1Vに$Ti^{3+} \leftrightarrow TiO^{2+}$のredox対（No.289の反応）があり，この反応のmediator作用により酸化反応が促進されたものと考えられる。一方金属Ti, ZrおよびTi^{4+}, Zr^{4+}はその様な電位にredox反応を持たないので，メタノール酸化反応には繰り込まれないものと推察される。

Table Standard potentials of electrochemical reactions

No.	Reaction	E/V(NHE)
48	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	-1.75
98	$a\text{-}TiO_2 + 4H^+ + 4e = Ti + 2H_2O$	-0.95
200	$Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$	-0.37
254	$Ti^{4+} + e = Ti^{3+}$	-0.04
289	$TiO^{2+} + 2H^+ + e = H_2O + Ti^{3+}$	0.1
57	$Zr^{4+} + 4e = Zr$	-1.53
61	$ZrO_2 + 4H^+ + 4e = Zr + 2H_2O$	-1.43
	$CO_2 + 6H^+ + 6e = CH_3OH + H_2O$	0.03

By D. Dobos, "Electrochemical Data," Elsevier Scientific Publishing Co., New York (1975).

*) M. M. P. Janssen and J. Moolhuysen, Electrochim. Acta, 21, 869 (1976).

K. Machida, M. Enyo

B 108

ホルムアルデヒド燃料電池(IV)

Pd添加アモルファスCu-Zr合金によるアルカリ性HCHOの陽極酸化

(北大触研) ○町田憲一, 西村勝憲, 近辛ミ知夫
(リケンK.K.) 戸田幸生, 吉田清英
(東北大金研) 増本健

1. 演者らはこれまでに, フッ酸処理したアモルファスCu-Zr合金がアルカリ性溶液中でのHCHOに対し, 極めて高い陽極酸化能を示すことを明らかにした。*) しかしながらこの場合の陽極酸化は, $HCOO^-$ および H_2 を生成する部分酸化反応である。これは上記の電極がそれらの酸化に対し活性が低いことに由来する。そこで本研究では $HCOO^-$ および H_2 の陽極酸化に高活性なPdを添加したアモルファスCu-Zr合金を作製し, これらのHCHOおよび $HCOO^-$ の陽極酸化特性を調べ, HCHO燃料電池用電極触媒としての可能性を検討した。

2. 使用した合金リボンは単ロール式急冷装置を用いて作製したもので, 合金組成および形状は以下の通りである。a-$(Cu_{100-x}Pd_x)_{33}Zr_{67}$ (x=0, 25, 50, 62.5, 69, 75, 81, 87.5) および $Pd_{25}Zr_{75}$。形状は厚さ 20~30 μm, 幅 0.5~1.2 mm。なお電極の調製方法および電気化学的な測定方法は既報*) によった。

3. 図1は, 0.3M HCHOおよび0.3M $HCOO^-$ の0.3V(RHE)陽分極時のPd添加アモルファスCu-Zr合金における電流密度を, 合金組成に対してプロットしたものである。$HCOO^-$ に対する陽極酸化能はCu-Zr二元合金そのものでは極めて低いのに対し, Pdを添加することにより効果的に改善されることがよく判る。他方, HCHOの場合はPdを添加することにより徐々に低下はするものの, $HCOO^-$ のそれに比べ変化の割合は小さい。両物質に対し同程度に活性な合金組成はおよそCu:Pd=1:3であると考えられる。またこの組成域では, HCHOの陽極酸化の際に水素の発生もほとんど見られず, HCHOは完全酸化されていると推察される(図2参照)。次に電極の表面粗度(RF)と電流密度との関係を検討したところ, RF=400程度まで電流密度は直線的に増大し, 0.3V陽分極でおよそ 40mA cm^{-2} (app.) にも達することが判った。これはCu-Zr二元合金に見られた反応の抑制(生成する H_2 の拡散律速と見られる)がないためと考えられる。また電極活性の経時変化も比較的小さいことから, これらPd添加アモルファス合金は, アルカリ性HCHO燃料電池用電極材として有望であると考えられる。

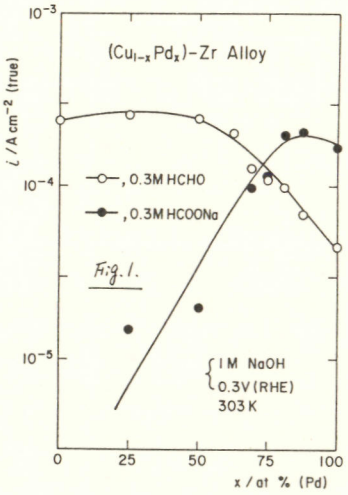


Fig. 1.

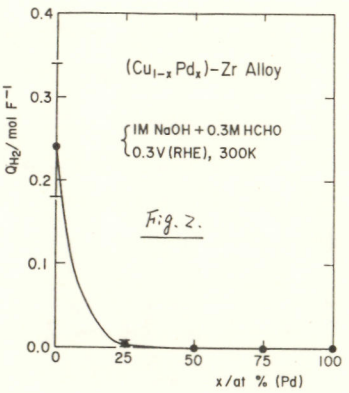


Fig. 2.

*) K. Machida and M. Enyo, Chem. Lett., 1985, 75; Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2043 (1985).

K. Machida, K. Nishimura, M. Enyo, Y. Toda, K. Yoshida, T. Masumoto

B 109

Pd-Au合金によるギ酸の陽極酸化特性

北海道大学 触媒研究所

西村勝憲、町田憲一、延与三知夫

1. 目的　最近、新しいエネルギー源として安価なメタノールを直接利用する燃料電池が注目され、その関連物質であるホルムアルデヒド、ギ酸を用いる燃料電池も研究されている。本研究はPd-Au合金電極のギ酸の陽極酸化に対する活性がどのように合金組成に依存するかを調べたものである。

2. 方法　Pd-Au合金板、Pt板をエメリ研磨し、アセトン、エタノール、水の順に洗浄したものを電極とした。この電極の真の表面積当りの活性を求めるために必要な表面粗度(RF値)は、電極の電気二重層容量とCu, PdのUPDから算出した。電解液は0.5M H_2SO_4, 1M NaOHである。電極の活性は電位走査法(速度50mVs^{-1})、酸化電流の経時変化(E=0.5V(RHE))などで検討した。

3. 結果　Fig 1, 2はそれぞれ酸性、アルカリ性溶液中、0.05～1.5Vで電位走査したときの結果である。電極電位Eが高電位側から低電位側にうつるとき電極表面の被毒物質が取り除かれる。このような清浄な表面でのE=0.5Vの電流値をみると、酸性でPd、$Pd_{90}Au_{10}$の活性が最も高く、アルカリ性では、明らかに、$Pd_{90}Au_{10}$の組成に活性のピークが認められた。一方、酸化電流の経時変化をみると、酸性ではPd-Au合金やPdの活性低下が非常に大きく、約1時間後に低活性なAuと同程度(10μA cm^{-2}, true)になった。しかし、アルカリ性では活性低下が小さく、$Pd_{90}Au_{10}$の定常電流値(0.2mA cm^{-2}, true)が最大であり、その値はPtの約20倍であった。以上のことから、この合金系では、特にアルカリ性溶液中で、電極触媒活性に"協同効果"が認められた。さらに、実験終了後、XPSで電極の表面分析をしたところ、酸性で0.5V、アルカリ性で1.5Vまで走査した電極の表面組成は未使用の電極の組成とほぼ一致した。また、その表面組成はバルク組成とおおむね等しく、Pd-Au合金は従来surface enrichmentがないと報告されていることから、このような処理条件で電極の表面組成はバルク組成と大きな差はないと思われる。ただし、酸性で1.5Vまで走査すると表面からPdが溶出して表面のPd濃度はバルクより10%程度少なくなった。

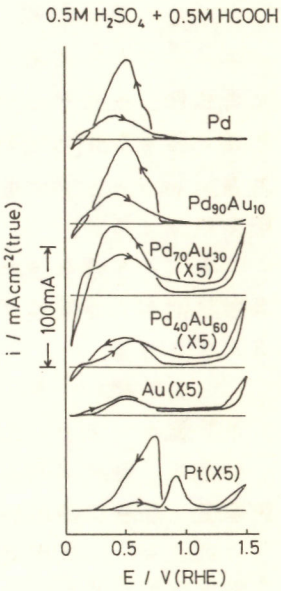


Fig. 1

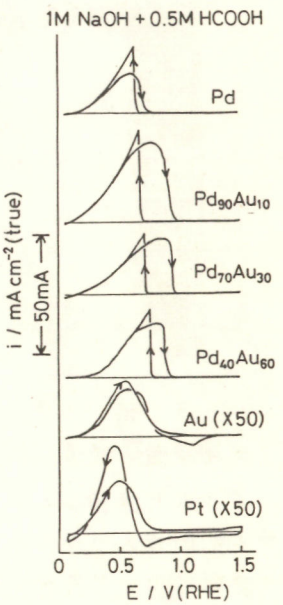


Fig. 2

*) B.J. Wood and H. Wise, Surface Sci., 52, 151 (1975), D.D. Eley and P.B. Moore, J.C.S. Faraday I, 76, 1388 (1980)

K. Nishimura, K. Machida, M. Enyo

B111

100 KW級 燃料電池試験装置

(株) 東芝 重電技術研究所

林 宏，冨来 博，岡崎恒吉，桑原 武

1 目 的

ムーンライト計画「りん酸型燃料電池発電システムの研究開発」の一環として，これまで高性能，長寿命化を目標とした要素技術の開発と，セル締付・シール性能・ガス流均一化等の積層技術の開発を進めてきた。昭和58年度に100 KW積層電池を製作，昭和59年度には100 KW電池本体の諸特性を把握するための評価試験装置を製作し総合評価試験を行なった。

これにより現在進められている1 MWプラント用のセルスタックの製作試験に適用する各種技術および製造プロセスを改めて評価し，信頼度の高い電池製作にこれらの研究成果を反映させる。

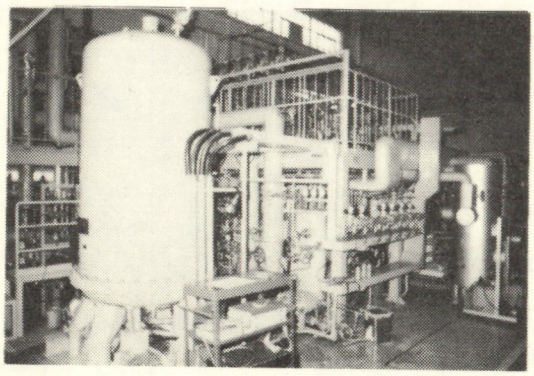
2 概 要

本装置は，圧力・差圧・流量・温度の各制御系，ダミースタック，リサイクルブロワー，加湿系，電池冷却水系を有し，これらは分散型自動制御装置，監視記録制御装置に接続されている。

これにより，定常運転，昇降温，異常時対応等を含め自動運転が可能である。

基本仕様，設置状況を下に示す。

仕様項目		仕様
供給ガス量	H_2	120 Nm³/h
	CO_2	30 Nm³/h
	AIR	400 Nm³/h
	N_2	150 Nm³/h
動作温度		205℃
動作圧力		7 kg/cm²G
冷却	冷却方式	水冷
	冷却水量	12.5 m³/h
	温度	180℃
負荷	方式	電子負荷
	電流容量	800A



3 結 果

試験装置の設置・試運転調整および240時間に亘る発電評価試験を通して，最高出力106 KWを得るとともに，上記目的を達成することができた。また，装置の差圧・温度等の制御性についても十分な機能を有することを確認した。これにより，1 MWプラントの建設に当って有用な知見，本体試験の遂行に役立つ貴重な経験を収得した。

なお，本開発は新エネルギー総合開発機構殿よりの委託研究により実施された。

H. HAYASHI H. TŌMIKI T. ŌKAZAKI T. KUWABARA

B112

リン酸型燃料電池リン酸消失速度

(株)東芝(電技研) ○青木 努, 奈良 英幸
居安巨太郎, 桑原 武

1. 目的

リン酸型燃料電池の寿命を期する要因の1つに、電解質であるリン酸の経時的な消失がある。本報告では、このリン酸消失速度を実験的に求め、その値と気液平衡論から得られた近似式の値とを比較、検討し、これにより温度の異なる点におけるリン酸消失速度を推定して、電池の寿命を予測する。

2. 方法

リン酸の消失速度は、小型燃料電池を用いて、温度、負荷、ガス利用率及び加湿条件を一定として、1500時間運転し、その前後の電池内リン酸量の差から求めた。電池内のリン酸量は、水中へ抽出し、希釈した後モリブデン酸ナトリウム及び塩化オースズで発色させ、その吸光度から求めた。

一方、リン酸の消失をP_4O_{10}蒸気によるものと仮定し、リン酸蒸気中のP_4O_{10}蒸気量を気液平衡論により近似し、リン酸消失速度を実測値から求めた値と比較、検討した。

3. 結果

(1) リン酸の消失速度

本試験の運転条件では、リン酸は3.5mg/Hの速度で電池から消失した。これがP_4O_{10}の蒸気で全て持ち出されたとすると、排ガス中には体積で1ppmのP_4O_{10}が含まれることを示す。リン酸の消失速度は、電池の運転温度によって異なり、230℃では205℃に比べて、4~5倍の消失速度を示した。

(2) 気液平衡データとの比較

電池へ供給したガスを理想気体、リン酸をP_4O_{10}とH_2Oの2成分系非理想液体と見なし、P_4O_{10}蒸気量を気液平衡データから求めた。Fig.1に本試験から得られた結果と、気液平衡データから得られた曲線を示したが、両者はほぼ一致した。

本結果からリン酸消失速度を運転温度から見積って、電池の寿命を推定できる。

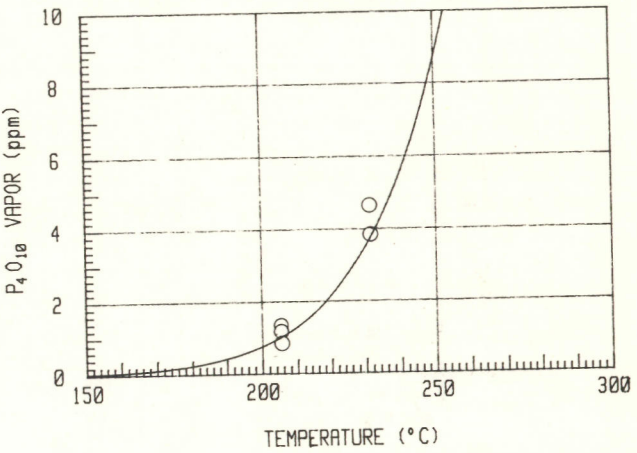


Fig.1. Temperature dependence of P_4O_{10} vapor.
Plots are test data.

TSUTOMU AOKI , HIDEYUKI NARA , KOTAROU IYASU , TAKESHI KUWABARA

B 113

触媒クラスター利用率 100%のガス拡散電極，その3 (O_2, H_2／TFMSA)

山梨大学工学部　渡辺政広，○戸沢昌紀，本尾　哲

〔目　的〕トリフロロメタンスルホン酸（TFMSA ）などのいわゆるSuper acidは，硫酸，リン酸の代替電解質として期待されている。それは，価格，安定性，撥水材に対する接触角などに関して問題点が指摘されているにもかかわらず，酸素還元の電極特性が著しく優れるとの報告があるためである。しかしそれらの特性比較が触媒利用率の同一条件下でなされたものかどうか明らかでない。そこで本学で開発されたガス拡散電極に TFMSAを用い，酸素，水素の酸化還元の電極特性を調べた。あわせて硫酸電解液中での特性と比較した。

〔方　法〕電極の触媒層は，触媒を担持した親水性カーボンブラック粉末（LSPt；14%Pt）とPTFEディスパージョンで撥水化処理したカーボンブラック粉末（ GSP；CB／PTFE＝ 7／3 ）からなる。これらの種々の混合比の触媒層を集電網付きガス供給層上にホットプレスし電極とした。LSPt量を一定（0.56mg Pt／cm²）とした。これらの電極を用いてまず 6N H_2SO_4 中でH_2極，O_2極特性を測定し，次にボルタングラムの水素吸脱着波の大きさより白金表面積を測定し，次に図1 に示す 25w% TFMSAセル中でH_2極，O_2極特性及び白金表面積を測定した。分極特性は60℃で測定した。カレント・インタラプタを用いて測定電極—参照電極間のIR損を補正した。

〔結　果〕LSPt／GSP による有効白金表面積の変化の様子を図2 に示す。 8／2，7／3，6／4 の各電極では表面積は硫酸電解液の場合と同様，ほぼ一定でその後減少しており，TFMSA でも触媒クラスターを 100%利用したガス拡散電極を作成し得ることがわかった。0.7V分極下でのO_2極特性を図3 に示す。H_2SO_4，TFMSA の両電解液で 6／4 組成の電極において極大特性値をが得られた。このときTFMSA はH_2SO_4 に比べ約1.5 倍の特性を示した。しかしこの同一触媒利用率下での結果は，文献に報告されている程の差を示さなかった。H_2極特性は TFMSA中でも，H_2SO_4 中におけると同様抵抗支配を示した。抵抗が大きい TFMSA中では，H_2SO_4 中に比べ大きい分極を示した。

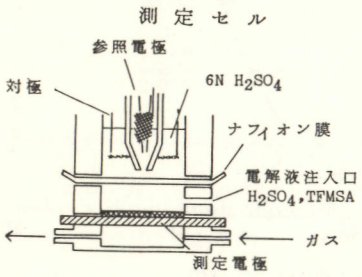


図1

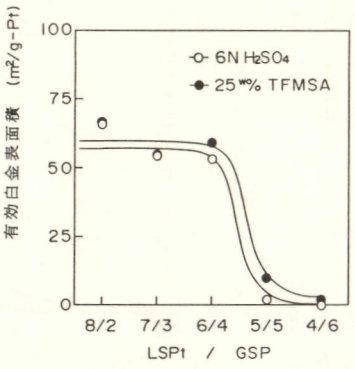


図2

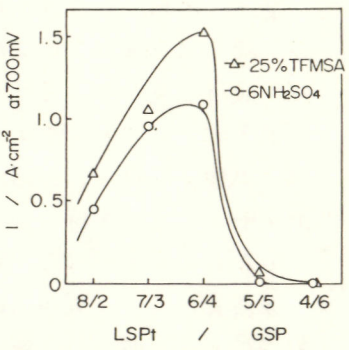


図3

M. Watanabe, M. Tozawa, S. Motoo

B 114

反応ガス分圧のガス拡散電極特性に及ぼす影響

山梨大学工学部　渡辺政広，○宇佐美浩之，本尾　哲

〔目　的〕加圧下での酸素分圧のカソード特性への影響については，詳しいデータが報告されている。しかし常圧下でその影響に関する基礎的データはあまり見られない。常圧型電池の運転条件を決定する上でも，また電極特性を更に向上させる上でもこの関係は重要である。そこで，本学で開発されたガス拡散電極を用いて，常圧下での酸素分圧の電極特性への影響を検討する。

〔方　法〕コロイド法で白金担持したカーボンブラック（CBPt）とPTFEディスパージョンとの混合物から反応層原料粉末（GSPt；CBPt／PTFE＝ 7／3 ）を調製した。それを集電網を付したガス供給層（CB／PTFE＝ 4／6 ）上にホットプレスすることによりガス拡散電極を作製した。白金担持量を0.56mg／cm^2とした。N_2，Heで希釈した種々の酸素分圧下で，電極特性を半電池試験により測定した。ガスの流量は一定とした。

〔結　果〕図1 に電位と酸素分圧の関係を示した。0.2atm以上では 138mVの分圧依存性を示すことがわかった。これは，加圧下におけると同じ依存性を示している。しかし空気に相当する分圧（0.2atm）以下では，313mVとなり圧力依存性が異なることがわかった。

図2 に，Tafel 勾配と酸素分圧の関係を示した。分圧が高い所では，それは82mVで特性は活性化支配である。0.2atm以下の分圧では急激に勾配は増大する。これは電解液中のO_2拡散が特性を支配するようになったためである。図1 で見出されたカソード電位の圧力依存性は，このように電極特性が活性化支配から物質拡散支配に変わったことに対応するものと考えられる。

図3 に，分極曲線の活性化支配電位，限界電流電位，及びその中間領域電位における電流密度の酸素分圧の依存性を示した。限界電流はP_{O_2}に比例して変化し，空気組成に比べ，純酸素では約 5倍となる。しかし，活性化支配である 800mVにおいては，それが約10倍となり，酸素分圧依存性が大きいことがわかった。通常の電極では後者においても約 5倍と報告されている。この領域での高いP_{O_2}依存性は，本電極を特徴ずけるもので，加圧あるいは，酸素富化膜などの採用によりその利点が発揮できるものと考えられる。P_{O_2}＜0.2atmの電解液中のO_2拡散支配の領域では通常の電極と同様の依存性を示した。

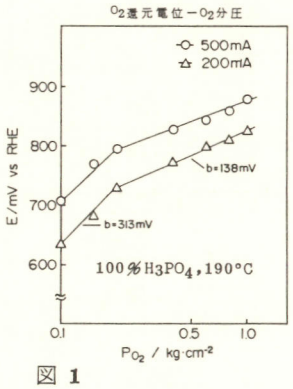


図 1

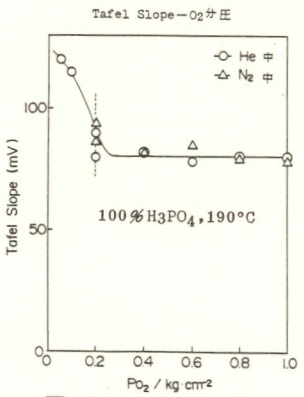


図 2

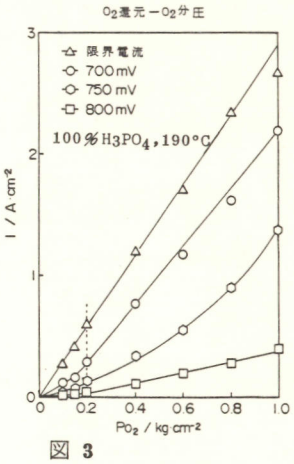


図 3

M. Watanabe,　H. Usami,　S. Motoo

B 115

ガス拡散電極用ガス供給層に対する フッ化グラファイト添加の効果

山梨大学工学部　渡辺政広，○蒔田一之，本尾　哲

〔目　的〕ガス供給層には，低い電気抵抗と高いガス供給能が求められる。PTFE結着カーボンガス供給層のガス供給能の低下は，その撥水性の低下によって起こる。フッ化カーボンは，優れた撥水剤として用いられているPTFEより，更に撥水性が強い。そこで，種々の粒径のフッ化カーボンをPTFEと置き換え，ガス供給層の性能への影響を検討した。

〔方　法〕フッ化カーボンとしてCefbon（粒径12μm，3μm，0.2μm ：セントラル硝子）を用いた。それぞれについて，CB（40w%），PTFE（60－ x w%），$(C_2F)_n$ 又は $(CF)_n$（x w%）の分散混合粉末を作製した。この粉末（30mg／cm²）を50Kg／cm²でプレス後，360℃でシンターし，円板状の試料を作製した。この試料のガス透過能，電気抵抗，耐水圧を測定し，従来のガス供給層と比較検討した。

〔結　果〕図1 に組成とO_2ガス透過能の関係を示す。フッ化カーボンの添加により，ガス透過能はわずかながら向上する。フッ化カーボンの粒径の違いによる影響はほとんどみられない。図2 に組成と電気抵抗の関係を示す。フッ化カーボンの添加による電気抵抗のわずかな増大がみられた。また，各組成の抵抗値に，粒径による差が認められた。図3 に組成と耐水圧との関係を示す。フッ化カーボンの粒径により，耐水圧への影響が異なる。粒径の大きい12μm では，フッ化カーボンを添加することにより，耐水圧は低下するが，粒径の小さい 0.2μm では，かなりの耐水圧の向上がみられた。すなわち，40%添加により10Kg／cm²の耐水圧が得られる。また，これらは，ロールで混練した場合，20Kg／cm²以上もの耐水圧を示した。これはフッ化カーボン添加の効果に加え，PTFE の繊維化の効果が加わったことによる。

かくして，フッ化カーボンの添加により，ガス透過能，電導性をほとんど損なうことなくガス供給層の撥水性を改善し得ることがわかった。

京都大学の渡辺信淳先生にはフッ化カーボンの性質に関して有益なお教えを頂きましたことを感謝致します。

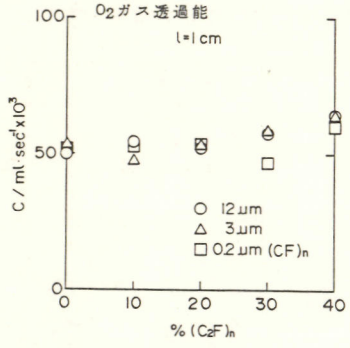


図 1

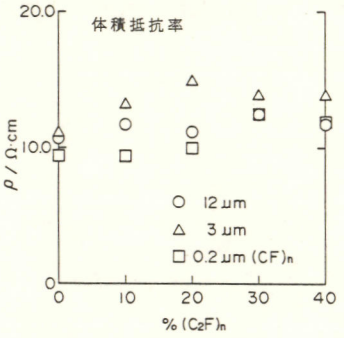


図 2

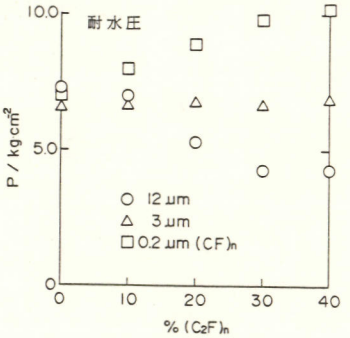


図 3

M. Watanabe, K. Makita, S. Motoo

B116

アルカリ型燃料電池用酸素電極触媒

九州大学総合理工学研究科
○堀内　甫・三浦　則雄・山添　昇

1．目的　酸素の電気化学的還元反応を有効に行なわせる触媒の探索を含め、高性能酸素電極の作製は、特にH_2-O_2燃料電池の開発において重要である。本研究では、主に遷移金属窒化物をアルカリ水溶液中での酸素還元用電極触媒として取りあげ、それらの触媒の作用機構、ガス拡散型カーボン電極に用いた場合の電極特性、及び電極の状態分析などについての検討を行った。

2．方法　窒化物としてはMn_4N、Fe_2N、CrNを調製し、各試料はXRDにより同定した。まず、これらの触媒(80wt%)とカーボンとの混合ペーストを用いて回転リング・ディスク電極(RRDE)法による酸素還元機構の解析を行った。ガス拡散電極は本尾らの方法[1]を参考にし、ガス供給層として炭素とテフロン(30wt%)、反応層として炭素、テフロン(15wt%)及び窒化物触媒の混合粉末を用い、これら二層をNiメッシュ上にホットプレス(370°C, 640kg/cm^2)することにより作製した。分極特性は、9M-NaOH中、80°C、酸素流通下でHg/HgO参照極を用いて測定した。また、XRD, XPSにより使用前後の電極の分析を行った。

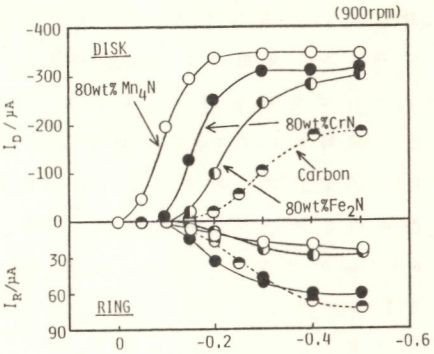


Fig.1　Rotating ring-disk currents for O_2 reduction　(1 mol/dm^3-NaOH, 25°C)

3．結果　図1に各窒化物のRRDE測定結果を示す。Mn_4Nの場合がディスク電流の立ち上がりが最も貴であり、限界ディスク電流値も大きい。またHO_2^-の生成量を示すリング電流値も最も小さい。解析の結果Mn_4Nの場合の反応電子数(n)は3.9であり、また酸素の4電子還元反応に対する速度定数(k_1)は、3.9×10^{-3}cm・s^{-1}とFe_2Nの場合より約40倍大きいことがわかった。次に各窒化物を60wt% 用いたガス拡散電極の分極特性を図2に示すが、この場合もMn_4Nを用いた電極が最も高活性を示した。ただし、その添加量には最適値があり、20wt% 及び60wt% 添加の時に性能に極大値が現れた。特に、後者の場合には-125mV(800mV vs. RHE)において2400mA・cm^{-2}という高電流密度が得られた(この時の電極抵抗は20mΩ)。この電流値はカーボン単独の場合の約22倍であった。また図3に示す様に300mA・cm^{-2}における短期連続電解試験の結果、カーボン単独の場合は12時間で性能は大幅に低下したが、Mn_4Nを添加した電極では30時間まで多少性能低下が見られたものの、その後は測定を続けた50時間ほぼ安定に作動した。ところで、連続電解前後のXRD測定ではMn_4Nの回折パターンにはほとんど差は認められなかったが、XPS測定の結果からはMn_4Nの表面は酸化物層で覆われていることが確認された。従って本触媒の実際の活性点は表面酸化物である可能性も考えられる。

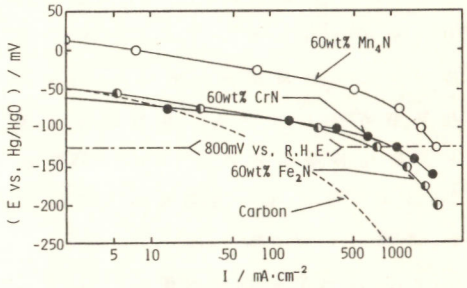


Fig.2 Polarization curves for O_2 reduction, (9 mol/dm^3-NaOH, 80°C)

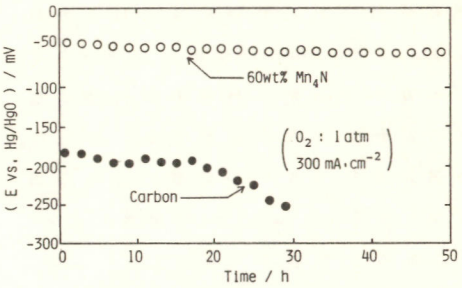


Fig.3 Short-term stability test of gas diffusion electrodes for O_2 reduction (9mol/dm^3-NaOH, 80°C).

1) S. Motoo, M.Watanabe and N. Furuya, J. Electroanal. Chem., 160, 351 (1984).

H. Horiuchi, N. Miura, N. Yamazoe

B117

溶融炭酸塩形燃料電池の開発(4)

溶融炭酸塩形燃料電池長時間運転における部材の腐食

三菱電機㈱　中央研究所
○藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明
材料研究所　西浦久和

＜目的＞　溶融炭酸塩形燃料電池において、セルコンポーネント支持材料の腐食は、電解質の消耗，接触抵抗の増大，ガス流分布への腐食生成物による影響などを起こし、長期運転中の電池特性の劣下の一因となる。今回6000時間運転した電池中のフレームの劣下，腐食について報告する。

＜方法＞　電池フレーム材料としてSUS316Lを用い、燃料極側には50～150μmのNiコーティング処理を行なった。セルコンポーネントは本大会B-119での報告と同じものを用いた。燃料として45℃で加湿した80％$H_2$20％CO_2混合ガス，酸化剤として70％空気，30％CO_2の混合ガスを使用し、650℃において6000時間運転を行なった。150mA/cm²の負荷電流密度のときのガス利用率が、燃料，酸化剤ともに40％となる流量を流し、約1500時間150mA/cm²の負荷をとった。この電池材料について、XD，XMA，IMAなどによって分析を行なった。

＜結果＞

a．アノード側フレーム

Fig.1に示すように、表面のNi処理層とステンレス鋼とのNi，Crの拡散により、界面よりステンレス側にはNi富化層が生じ、処理層との間にCr主体の酸化物層が生じている。放物線則によると、酸化物層の厚みは30000時間後で25μm程度になると考えられる。

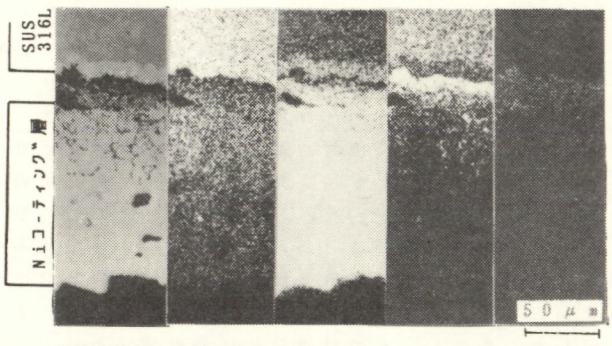


Fig.1　燃料極側フレームXMA像

b．カソード側フレーム

Fig.2に示すように内側にCrに富んだ酸化物の層がNiの多い金属相を残しながら形成され、外側にはIMAの結果よりLi-Fe-O系の酸化物が形成されることがわかった。外側の酸化物は電解質の消耗に大きく影響する。また材料の損耗量はスケール発達が放物線則に従うとすると、30000時間後に約70μmであると予想される。

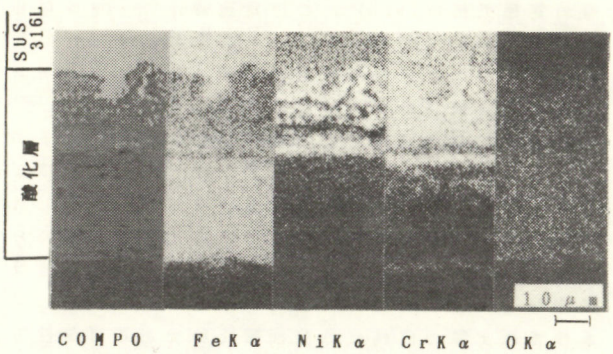


Fig.2　酸化剤側フレームXMA像

Y.Fujita, H.Urushibata, K.Sato, T.Murahashi, H.Nishiura

B118　溶融炭酸塩形燃料電池の開発(5)

溶融炭酸塩形燃料電池5セルスタックの特性

三菱電機㈱　中央研究所

○岡田達典，藤田洋司，松村光家，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明

1．目的　溶融炭酸塩形燃料電池の開発の一環として、当社において、100W級5セルスタックの試験を行なった。今回の試験の目的は、小型スタックでの長期運転を実証し、62年度に予定されている10kWスタックへのワンステップとして、部材の開発および運転条件の確立を行なうものである。

2．方法　表1に5セルスタックの諸元および運転条件等を示す。

表1　5セルスタックの概要

セル数	5セル
有効電極面積	180㎠ (120x150m/m)
動作温度	650℃
動作圧力	1気圧
マトリックス	ホットプレスタイル
マニホールド	外部マニホールド シール圧4.2kg/㎠　空気圧加圧
スタック締付け	面圧2.1kg/㎠　空気圧加圧
シール	ウェットシール

3．結果　運転概要　650℃に昇温後、マニホールドを0.7kg/㎠から4.2kg/㎠まで加圧することによって、ガスリークを16%から3.5%まで減少することができ、以後運転終了までこの状態を保った。運転時間2300hrs頃までは、内部抵抗の漸増にもかかわらず、スタック出力は平均0.7V(150mA/㎠)を越える値で安定していた。しかし、2600hrsの測定で内部抵抗の急増、出力の大幅な低下およびクロスオーバ（以下ウエットシールリークを含む）が認められたので、この時をもって運転を終了した。

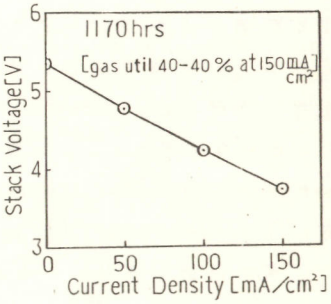


図1　V－I特性

電池特性　図1に1170hrs経過後のV－I特性を示す。電流密度150mA/㎠で電圧3.72V（平均セル電圧0.744V）を記録した。この頃が電池として最も特性の良かった頃である。この時と初期の430hrs，終期に近い2230hrs経過後の各セル電圧を図2に示す。負荷150mA/㎠の時、両端のセル電圧の低下が他のセルと比べてかなり大きく、スタックのトータル出力を下げている一つの要因である。この現象はUTCの20セルスタックでも報告されており、スタックの性能向上のための開発課題の一つといえる。また、クロスオーバが原因と思われる開放電圧の低下がNo.1セルについて認められた。ちなみに、330hrs経過後0.16%であったクロスオーバが1180hrsでは1.00%，2250hrsでは、2.36%と増大してきた。No.1セルでこの現象がおこりやすいのは、電解質移動によりマトリックス中の電解質量が減少するためと考えられる。

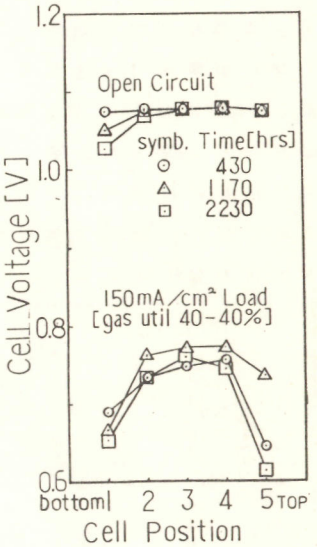


図2　セル特性

最後に、今回の試験では、2000hrsを経過しても比較的安定した出力が得られ、初期の目的を十分達成することができた。

T.Okada, Y.Fujita, M.Matsumura, H.Urushibata, K.Sato, T.Murahashi

B119　溶融炭酸塩形燃料電池の開発(6)

溶融炭酸塩形燃料電池の分極特性

三菱電機㈱　中央研究所　○漆畑広明，村橋俊明

＜目的＞　燃料電池の特性評価は、主に電解質層をはさんで、アノードとカソードを対向させた単セルによって行なわれてきた。しかし、この方法で測定されるセル電圧は、アノード過電圧とカソード過電圧両方の寄与を含み、セル特性の変化をアノードとカソードに分離して検討することはできない。一方、ハーフセル法によれば、電極の分極特性を個々に評価することはできるが、実際の電池運転状態と同一の状態をハーフセルにおいて再現することはむつかしい。そこで、完全な単セルに参照電極を内蔵させ、アノード電位とカソード電位を分離して測定し、セル特性との関連を検討することが望まれる。本報では、この様な考えに基づき、参照電極内蔵形単セルを試作し、溶融炭酸塩形燃料電池の分極特性を評価した結果について報告する。

＜方法＞　参照電極コンパートメントは二重のアルミナチューブからなり、ウェットシール部に設置した。この中に、70％Air-CO_2 ガスを供給し、NiO 電極上における酸素電極電位を参照電極電位とした。電解質層には、Li/KCO_3 を電解質とし $LiALO_2$ を電解質保持材に使ったホットプレスタイルを用いた。アノードには、$LiALO_2$ を含浸したNi粉末焼結体，カソードには、Ni粉末焼結体のin situ 酸化によって形成されたNiO 多孔体を用いた。基本的運転条件は、温度 650℃，燃料ガス80％H_2-CO_2（加湿），酸化剤ガス70％Air-CO_2 であった。

＜結果＞　最初に、参照電極の動作を確認するために、燃料，酸化剤ガスの組成，流量に対する分極曲線の依存性を検討した結果、参照電極電位はアノード，カソードの状態変化に対し無関係で一定値を示している事がわかった。図1には、定利用率下での分極曲線を示した。これらの分極曲線の電流ゼロへの外そう値をネルンストロスとすれば150mA/cm²においてアノード過電圧の70％はネルンストロスであり、カソード過電圧の90％は活性化過電圧と拡散過電圧であることがわかった。また、図2には、分極特性に対する温度の効果を示した。図中の温度範囲で、セル特性変化の70％はカソード過電圧変化に起因していることが確かめられた。

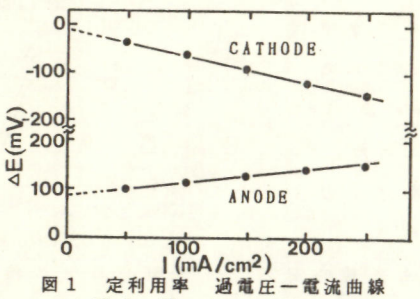


図1　定利用率　過電圧ー電流曲線
アノード，カソード利用率40％

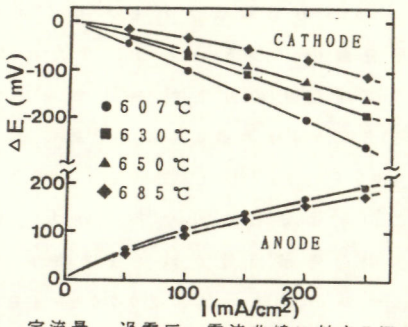


図2　定流量　過電圧ー電流曲線に対する温度の効果
アノード，カソード利用率40％（150mA/cm²）

H.Urushibata,　T.Murahashi

B 120

内部改質型溶融炭酸塩燃料電池の特性

㈱東芝　総合研究所　　山下慶次郎　　村田謙二

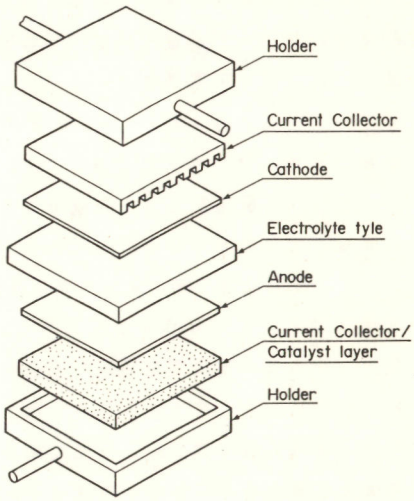
1　諸　言

天然ガスを直接燃料とする内部改質型溶融炭酸塩燃料電池プラントは、コンパクトでしかも熱効率が高いという特長を有しているが、この特長を活かした積層化を行なうためには、薄くてかつ組立の容易な構造の燃料改質触媒が必要となる。

ここでは、燃料改質触媒を、集電板とガス流通路の機能を兼ね備えた多孔質体とし、これを用いて内部改質型溶融炭酸塩燃料電池を構成し、発電実験を行なったので、その結果を報告する。

2．セル構成

本実験で用いたセルの構成を図１に示す。セルの有効面積は10cm²であり、気孔率95%のNiの多孔体の表面にNiO／A $\ell_2 O_2$ を形成させた、厚さ 1.5mmの燃料改質触媒が、アノード下部に設けられている。なお触媒の環元は、CH_4 の流通に先だち、H_2／CO_2 混合ガスを流通させることにより行なった。

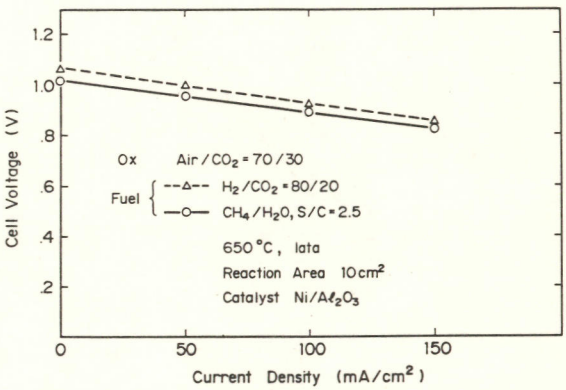


Internal reforming cell configuration

図　1

3．結　果

カソード側にAir／CO_2=70／30混合ガスを、アノード側に、S／C = 2.5となるように加湿されたCH_4 ガスを、それぞれ一定の流量で供給した際のＩ－Ｖ特性を、図２の実線に示す。図中の破線は、同一セルのアノード側に、CH_4 の改質ガスを模擬した、H_2／CO_2 =80／20混合ガスを供給した際の特性を示したものであるが、両者の比較から本実験の内部改質型溶融炭酸塩燃料電池は、模擬改質ガスを燃料とした場合とほぼ同等の十分良好な特性を有していることがわかる。アノード出口ガスの組成からも、CH_4 が十分にH_2 に改質されていることは確認された。なお、図２において内部改質の場合の方が少し特性が低いのは、加湿水蒸気により、改質ガス中のH_2 分圧が低くなったことによるものと考えられる。



Initial performance of cell with CH_4/H_2O internal reforming

図　2

K.Yamashita　K.Murata

B121

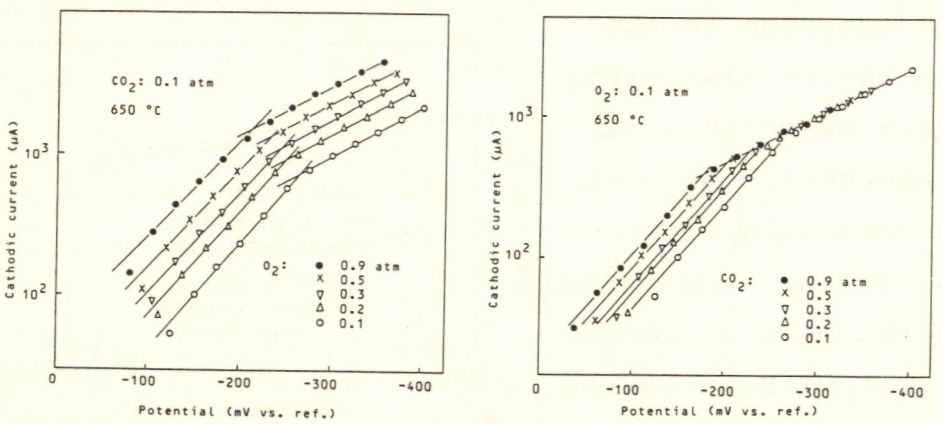
金メニスカス電極上における溶融炭酸塩中での酸素還元反応

（鈴鹿高専）　小倉弘幸、　伊藤八十四
（東芝総研）　村田謙二、　城上　保

目的：　溶融炭酸塩中でのＡｕ電極上における酸素還元反応については、溶融塩中への完全浸漬、または部分浸漬した電極に関する研究例が多く、これまでに多くの不明確な点が明らかにされてきた。一方、溶融炭酸塩型燃料電池のカソード極では、気液固相の三相界面で酸素還元反応が進行する。このことから、燃料電池カソード極での反応機構を明らかにするための一つの手段として、この三相界面を模擬的に実現できるメニスカス電極を構成し、この上での反応について検討することが必要となる。ここではＡｕメニスカス電極を構成し、電池の通常動作時で分極されると考えられる３００ｍＶ程度までのカソード過電圧領域内での酸素還元反応について考察した。

方法：　メニスカス電極はＡｕメッシュ（１００メッシュ、８ｍｍφ）を電解質タイル（K_2CO_3：Li_2CO_3：$LiAlO_2$＝３２：２８：４０ｗｔ％）上に密着させ、その表面に反応ガスを吹付ける形態とした。反応ガスにはO_2-CO_2系にバランスガスとしてN_2を用い、総流量を１００ｍｌ／ｍｉｎとし、流量比をもって各成分ガスの分圧比とした。対極、参照電極にはＡｕメッシュをタイル上に配し、その表面にCO_2：O_2＝０．６７：０．３３ａｔｍの混合ガスを通じた。このようなセルについて、電位規制下で、メニスカス電極のアドミタンス軌跡、および定常電流値の測定を行なった。測定温度はすべて６５０±１℃とした。

結果：　得られた電流電位曲線を下図に示す。これらはＴａｆｅｌの式に従い、ほぼ－２００ｍＶを境にその形状を異にする。－２００ｍＶより低電位側では、電流値にはO_2およびCO_2分圧依存性があり、高電位域ではCO_2分圧に依存しない。これより、約－２００ｍＶの電位の前後で、その反応機構に差異のあることが示唆される。一方、アドミタンス軌跡を解析しC_{dl}を求め、この既報値[1]を用い反応面積を概算し、電流電位曲線で過電圧→０に外挿してえられたi_0値はＡｐｐｌｅｂｙら[2]の報告値に近い値となった。これらの知見を考慮しながら酸素還元反応機構について考察した。



１）内田、麦倉、仁科、板谷、第２５回電池討論会要旨集、１Ａ１０（１９８４）
２）Appleby,Nicholson,J.Electroanal.Chem.,83,309 (1977)
H.Ogura, Y.Ito, K.Murata and T.Shirogami

B 122

低圧成形電解質板を用いたＭＣＦＣの開発

㈱東芝　総合研究所

宗内篤夫，　村田謙二

1．はじめに

低温低圧成形電解質板（フレッキシブルペースト）を用いると大形の溶融炭酸塩燃料電池の構成が可能であることを見い出して前報[1)]に報告した。この方式の電解質板は、従来の成形方式であるホットプレス電解質板と同じ組成では、反応ガスの交差混合量が多く、良好な電池特性が得られないことが示唆された。本報では、この点につき検討した結果を述べる。

2．実験方法

低温低圧成形電解質板は、アルカリ炭酸塩粉末とその保持材としてセラミック粉末、フィラーとしてのアルミナ繊維から成る混合粉末に、有機ポリマーのバインターを加え、低温（ 160℃）、低圧（ 100kg／cm²）の条件で成形したものである。この際ハンドリングに耐え得る電解質板とするためには、有機ポリマー17W %，アルミナ繊維 4W %の添加が必要であったので、これらの添加量は一定とした。炭酸塩と保持材の重量比を変えることにより、炭酸塩含有率の異なる電解質板を製作した。これを用いて、前報と同様な方法にて、セル特性を測定し、電解質板組成を評価した。

3．実験結果

Ｆｉｇ．１に炭酸塩含有率の異なる電解質板を用いたセルの開路電圧とクロスリーク量（アノート出口ガスに含まれる窒素量）を示す。なお炭酸塩含有率は、有機ポリマーを除いた時の含有率で示してある。炭酸塩含有率55W %までは、クロスリークが多く、セルの回路電圧は、 理論電圧（ 1.091V)より低いが、60w %以上ではクロスリーク量も少なく理論電圧に近い電圧となった。Ｆｉｇ．２には、セル電圧（150mA ／cm²における）への影響を示す。60W %までは、セル電圧は高くなるが、70W %ではかえって低い値となった。これは、70W %の電解質板では電解質層内に炭酸塩を保持できなくなり、これが、電極を濡らしすぎたためと推定される。

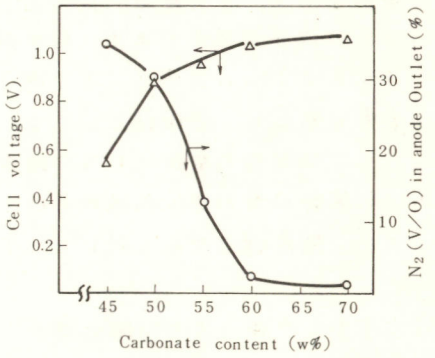


Fig.1　Effect of carbonate on O.C.V. and cross leakage

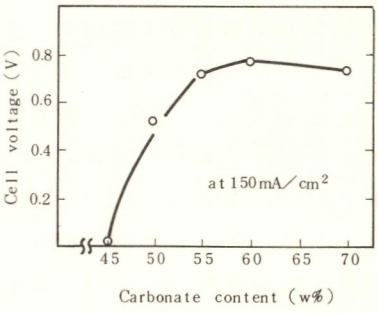


Fig.2　Effect of carbonate on cell voltage

本研究は、ムーンライト計画の一環として、ＮＥＤＯの委託により実施された。

1)　宗内、村田、第52 回電気化学大会講演予稿集
A.SOUNAI,　K.MURATA

B 123

溶融炭酸塩型燃料電池系のガス電極反応
*** 酸素還元反応の反応機構 ***

（東北大工） °仁科 辰夫、 内田 勇

〈目的〉溶融炭酸塩中での酸素還元反応は、融体中に生成したO_2^-及びO_2^{2-}イオンが反応活性種であると考えられているが、その還元挙動が複雑であること、融体中の反応活性種の熱力学的安定性が未知である等の理由により、反応機構は十分に検討されていない。しかし、電位－pO^{2-}図を用いてO_2^-, O_2^{2-}の熱力学的安定性を検討する手法(1)を用いることにより、この反応の複雑な挙動や反応機構を推定することが可能となる。そこで、JANAFのデータから、電位－pO^{2-}図を作製し、O_2^-, O_2^{2-}の熱力学的安定性と、反応機構を検討した。
〈方法〉電位－pO^{2-}図は、JANAFのデータから(1)式，(2)式の反応の750°Cに於ける生成自由エネルギーを求め、$E^\circ_{O_2^-/O^{2-}}$, $E^\circ_{O_2^-/O^{2-}}$, $E^\circ_{O_2^{2-}/O^{2-}}$を計算して作製した。JANAFのデータでは、$LiO_2$のデータがないが、これは電位掃引法による金電極上での測定結果から推定した。電位は全て$E_{O_2/O^{2-}}$規準である。

$$M_2O_2 = M_2O + 1/2\ O_2 \quad (1), \qquad 2MO_2 = M_2O + 3/2\ O_2 \quad (2)$$

〈結果〉表1に、各融体組成に対して得られた標準電極電位を，また電位－pO^{2-}図の一例として、Li-K系の場合を図1に示す。図中斜線の内側は、ガス全圧が1 atmの場合により得る領域であり、一番貴な電位が、参照極として用いられる(1:2 O_2/CO_2)/Au電極の電位である。酸素極としては、図中斜線部の貴な電位領域が使用されている。これより、酸素還元反応に対して以下に示すことがわかった。

Table. Standard electrode potential for oxygen reduction in carbonate melts at 750°C.

Salt Mixture	$E^\circ_{O_2^{2-}/O^{2-}}$ / V	$E^\circ_{O_2^-/O^{2-}}$ / V	$E^\circ_{O_2^-/O_2^{2-}}$ / V
Li_2CO_3	0.253	0.471	0.908
Na_2CO_3	-0.082	0.056	0.332
K_2CO_3	-0.257	-0.166	0.016
52 Li_2CO_3 + 48 Na_2CO_3	0.093	0.272	0.631
43 Li_2CO_3 + 57 K_2CO_3	-0.037	0.108	0.399
56 Na_2CO_3 + 44 K_2CO_3	-0.159	-0.041	0.193
43.5 Li_2CO_3 + 31.5 Na_2CO_3 + 25.0 K_2CO_3	0.020	0.181	0.503

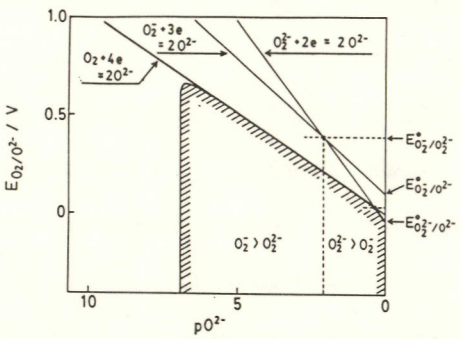


Fig. Potential - pO^{2-} diagram for oxygen reduction in (43:57) Li-K/CO_3 eutectic melt at 750°C.

1). カチオン半径の大きい融体ほど，各反応のE°は卑になり，O_2^-, O_2^{2-}は安定となる。(表1参照)
2). Na系，K系，Li-K系，Na-K系では、$E^\circ_{O_2^-/O_2^{2-}}$が通常使用される酸素極の電位よりも卑な位置にあり，O_2^{2-}よりもO_2^-が安定となる。(図1参照)
3). Li-Na-K系では、$E^\circ_{O_2^-/O_2^{2-}}$が酸素極電位とほぼ等しく，$[O_2^-] \fallingdotseq [O_2^{2-}]$となる。
4). Li系，Li-Na系では、$E^\circ_{O_2^-/O_2^{2-}}$が酸素極電位よりも貴となり，O_2^-よりもO_2^{2-}が安定となる。
5). Li-K系，Na-K系の$E^\circ_{O_2^-/O_2^{2-}}$は、電位掃引法より得られた第2波の$E_{\frac{1}{2}}$とほぼ一致し，反応機構を合理的に説明できる。

Ref: 1). 高橋正雄，第17回溶融塩化学討論会要旨集，P. 61 (1984).

Tatsuo Nishina, Isamu Uchida.

B 124　溶融炭酸塩型燃料電池における電極材料の高温耐食性について
——Ni系材料について

(大阪工業技術試験所) ○柳田昌宏，宮崎義憲，棚瀬繁雄，谷本一美，
児玉皓雄
(東邦金属株式会社)　仲田公夫

1．目的

溶融炭酸塩は，融点が400～800℃と高温であり，また非常に腐食性が強いという性状はよく知られている。私たちは，この溶融炭酸塩を電解質として用いる第二世代の燃料電池といわれる溶融炭酸塩型燃料電池（MCFC）の新規電池材料の探索を含め，研究・開発を行っている。MCFCを実際に作動させる場合，電極，電解質保持材料及びセパレータ等の構造材料の多くは，溶融炭酸塩と直接に触れたり，またはその雰囲気にさらされるため，耐熱・耐食性が要求される。そのため，構造材料の探索・研究開発がMCFCの開発の重点の一つになっている。

本報告では，構造材料として最も重要な要素と考えられる耐食性という点から，市販されているいくつかのニッケル基合金について，検討を行った結果を報告する。

2．方法

試料作成：耐食試験には市販のニッケル基合金を角棒に切断し，平面研磨を行い，試料寸法を約3×4×25(mm)としたものを用いた。

実験方法：すでに報告した[1]浸漬試験装置を用い，高純度アルミナるつぼに入れた混合炭酸塩（Li_2CO_3：K_2CO_3＝62：38）を650℃に昇温・融解した後，試料を入れ，100時間単純浸漬を行った。その後，水洗，乾燥して，浸漬前後の重量変化および表面状態の観察を行った。

3．結果

耐食性については，次式を用いて侵食度を算出した。

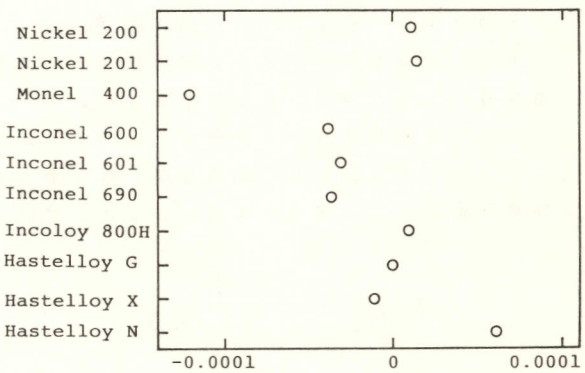
$$p' = x / (d \cdot S)$$

ここで，p'：侵食度(cm)，x：減量(g)

d：密度(g/cm³)，S：表面積(cm²)

である。右図に，その結果を示す。

浸漬後，Nickel 200，201は金属光沢を残し，他の合金は，一様に黒褐色の腐食生成物におおわれ，侵食度にも差異が認められた。またX線回折の結果から，これらの腐食生成物はNi，Crの酸化物からなることがわかった。



Corrosion test of nickel alloys in molten carbonate (Li_2CO_3,62mol% : K_2CO_3,38mol%)

[1] 児玉，柳田，宮崎，谷沢，仲田，第48回日化秋季大会(1983)

M. Yanagida, Y. Miyazaki, S. Tanase, K. Tanimoto, T. Kodama, K. Nakada

B125　溶融炭酸塩型燃料電池のカソードとしての複合フェライト

横浜国立大学工学部　　○大内　孝夫、神谷　信行、太田　健一郎

1．目的　溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)は、高い発電効率及び燃料ガスの多様さ等から、リン酸型に続く、次世代の燃料電池として期待されている。　電池構成材のうち、カソード材は現在NiO(lithiated NiO)が用いられているが、NiOは強度的に弱く、更に電解質中へ溶出するとされており、このことが電池の長期安定性に影響している。

ニッケルフェライトを始めとする複合フェライトは、水溶液電解のアノードとして実用化しており、本研究ではNiOに代わる材料として、伝導性酸化物であるこの複合フェライトを取りあげ、溶融塩中における溶解度に注目し、カソード材としての安定性を評価することを目的とした。

2．方法　用いた炭酸塩は、Li-Na-Kの三元系共晶塩で、ドライボックス中で100g秤り取った後、常法によって精製した。試料は、TDK（株）社製の複合フェライト（5mmφ）で、今回は溶融塩中において安定性が期待される、ニッケルフェライト($Ni_{0.85}Fe_{2.15}O_4$)を中心にして測定を行った。

この複合フェライトを所定の温度及び雰囲気(flow rate=50cm^3/min.)にセットした、溶融塩中に自然浸積させ、溶解した鉄、あるいはニッケルの量を測定した。具体的には、溶融塩をアルミナ管を用いて分取し、塩酸水溶液に溶解させ、原子吸光法で定量した。

3．結果　Fig.1及び2に、ニッケルフェライト($Ni_{0.85}Fe_{2.15}O_4$)に関する溶解曲線を示した。Fig.1には溶解の起こった例を示す。雰囲気がCO_2の場合で、Ni^{2+}及びFe^{3+}イオン共溶出量は時間に対してほぼリニアに増加し、80時間経過時点でも飽和溶解度に達していなかった。Ni^{2+}イオンの溶出速度は、0.34×10^{-2}mg·cm^{-2}·h^{-1}と算出され、Fe^{3+}イオンとの溶出速度の比は、フェライトの組成比に近い値と思われる。Fig.2には、同じニッケルフェライトについて、P_{CO_2}=0.1atm、P_{O_2}=0.9atmの酸素雰囲気に設定した場合の結果を示した。Ni^{2+}及びFe^{3+}イオン共溶出は認められず、約170時間経過した時点でも、それらの濃度はバックグラウンド以下であった。

これらの結果より、ニッケルフェライトはある特定な条件下においては不安定であり、Ni^{2+}、Fe^{3+}イオンとして溶融塩中へ溶出するが、MCFCのカソード雰囲気では、表面の酸化物層が安定化し、溶出が抑えられることがわかった。

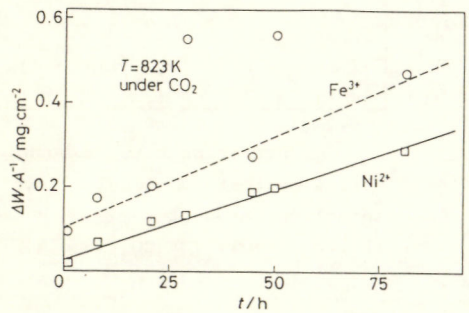


Fig. 1　Dissolution of $Ni_{0.85}Fe_{2.15}O_4$ in carbonate melt.

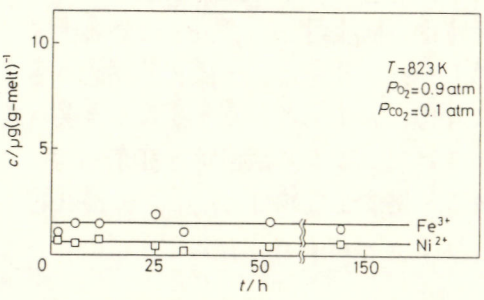


Fig. 2　Dissolution of $Ni_{0.85}Fe_{2.15}O_4$ in carbonate melt.

T.Oouchi, N.Kamiya, K.Ota

B 202

焼結法によるPbおよびCuのChevrel化合物の合成と電気物性

東工大 資源研　井上 徹，山瀬利博

◆ Chevrel化合物は $M_xMo_6X_8$（M：Cu, Pb, Sn…, X：S, Se）で表わされる三元モリブデンカルコゲナイドであり，Mo_6の八面体クラスターを有しており，基本的な結晶構造はFig.1に示される。最近，M＝Pb, Cuの Chevrel化合物は比較的高い超伝導転移温度（~14K），高い上部臨界磁場（~600kG）を持つことが知られ，注目されている。本研究では，焼結法によるCu, Pbの Chevrel化合物の合成を行い，これらの電極材料への応用を行うための基本的な特性について検討した。

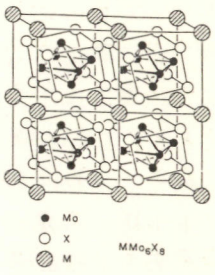


Fig.1 Chevrel化合物の基本構造

◆ Chevrel化合物は次の様にして合成した。純度4Nの MoS_2, Mo, PbS. および CuSの粉末を任意の量論比で混合し，300 kg/cm²の圧力で $10^{\phi}\times 2^{t}$ に成型したものを石英チューブに入れ真空脱気（$\sim 10^{-3}$ torr）した。これを加熱し，400℃で再度真空脱気した後1000～1100℃まで昇温し，100～200 hrの間焼成した。焼成後は水中に入れ急冷却し試料を取り出した。試料を研磨して，Agペーストで Cuリードを取り電極として，電極特性等を調べた。

◆ Chevrel化合物の原料は半導体（MoS_2, PbS. CuS）と金属（Mo）の混合体であり，成型ペレットの抵抗は10kΩ程度であるが，焼成するにつれて抵抗は下り1Ω以下となる。(Fig.2) 焼成時間が50 hrでは，抵抗は低いがX線回折の結果からはChevrel化合物と未反応物の共存状態にある。焼成時間が100 hr以上では，ほぼ100% Chevrel化合物となっていることがX線回折結果より確認された。(Fig.3) 焼成前後のペレットの抵抗の温度依存性の測定からも，半導体から良導体に変化していることが確認された。また，1MKCl溶液中での酸化還元電解において，インタカレーション挙動が見られ，この詳細について検討している。(Fig.4)

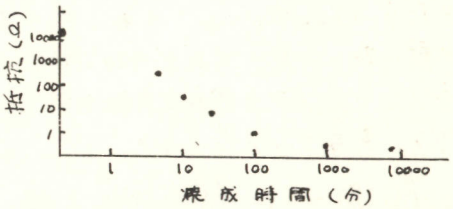


Fig.2. $Cu_2Mo_6S_{7.8}$ の1050℃での焼成時間と抵抗の関係.



Fig.3. 粉末X線回折図. (Cu Kα, Ni filter).

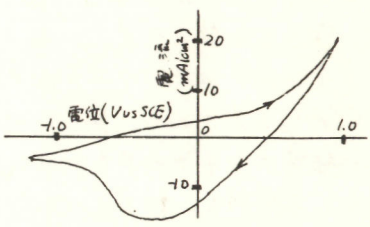


Fig.4 $Cu_2Mo_6S_{7.8}$ 電極の1MKCl溶液中での電流-電位特性.

T. Inoue, T. Yamase

B 203

モリブデンクラスター硫化物の不定比領域および超伝導特性

(東京工業大学工学部) ○脇原将孝, 山本聡, 谷口雅男

1. シェブレル相といわれるモリブデンクラスター硫化物 ($M_xMo_6S_{8-y}$) は金属Mおよび硫黄Sに不定比領域を有し, 組成変化とともに超伝導臨界温度Tcも変化する。本研究では最近確立した銅および鉛シェブレル相の不定比領域[1]とTcの関係から, 各金属および硫黄の酸化数および不飽和共有結合性 (Unsaturated Covalency; U.C.(%)) とTcの相対的関係を明らかにすることである。

2. 銅シェブレル相の構造を図1に示す。銅の占め得るサイトは12個あるが, イオン半径の制約により, 実際に入る数はそれより少ない。図2に銅シェブレル相の不定比領域を示す。$Cu_{4.0}Mo_6S_{8.0}$ から $Cu_{2.0}Mo_6S_{7.75}$ までの固溶体を形成する。Cu, Mo, Sの酸化数を +1, +2, −2 と仮定すれば $Cu_{4.0}Mo_6S_{8.0}$ がイオン結晶100%となり, $Cu_{2.0}Mo_6S_{7.75}$ ではもし陽イオンの酸化数を一定とすればSは0.75だけ余分になり, これが不飽和共有結合性 U.C.(%) に寄与すると考えると,

$$U.C.(\%) = \left\{1 - \frac{(2n_{Mo}+n_{Cu})}{2n_S}\right\} \times 100$$

と表わされる。但し n_S, n_{Mo}, n_{Cu} は硫黄, モリブデン, 銅のモル数を示す。

3. 表1に図2の矢印中の6個の組成についてのTcおよびU.C.の値をまとめる。図3にU.C.とTcの関係を示す。この結果から不飽和共有結合性が増加すると, Tcが増加することが判る。鉛シェブレル相の不定比領域は狭いが, 同様の結果が得られている。

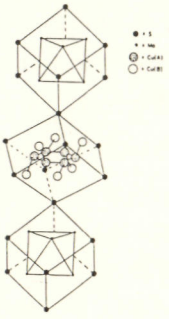


図 1.

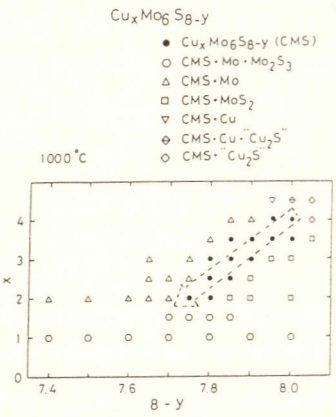


図 2.

Composition	Tc(K) ON	Tc(K) END	U.C.(%)
$Cu_4Mo_6S_{8.0}$	less than 4.2		0
$Cu_{3.5}Mo_6S_{7.90}$	4.5	4.3	1.90
$Cu_{3.5}Mo_6S_{7.95}$	4.5	4.3	2.52
$Cu_{3.0}Mo_6S_{7.85}$	4.7	4.5	4.46
$Cu_{2.5}Mo_6S_{7.80}$	10.3	9.8	7.05
$Cu_{2.0}Mo_6S_{7.75}$	10.4	8.8	9.68

表 1.

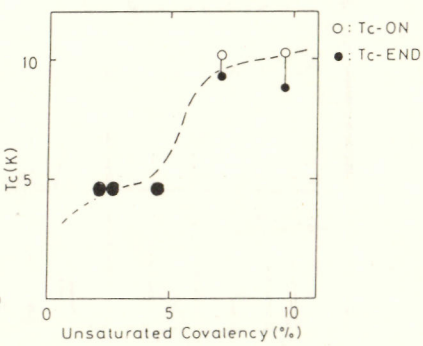


図 3.

1) S. Yamamoto, K. Matsui, M. Wakihara, T. Taniguchi; Mat. Res. Bull., 18,1311 (1983).

Wakihara Masataka, Yamamoto Satoshi, Taniguchi Masao

B 204

高温固体電解質燃料電池用ペロブスカイト系酸素極の分極特性

（三重大工） 野田宗良，菅野了次，武田保雄，山本治

1）目的：第３世代の燃料電池として注目される高温固体電解質燃料電池は，多くの利点を持つ反面技術的にまだまだ問題点がある．酸素極の開発もその１つである．我々は酸素極としてペロブスカイト型酸化物に注目し，Ｒｆスパッタ法によってそれらの薄膜を制作し，その基本的な電極特性を測定，報告してきた．今回はさらに詳細に分極特性を測定したので，その結果を報告する．

2）方法：電極作成には高周波スパッタ装置ＵＬＶＡＣ－１１０４型を使用した．ターゲット用試料は焼成試料を粉砕し，直径１０㎝のターゲット板上に広げたものを用いた．なお，スパッタ条件はターゲット組成に近い薄膜が得られるＡｒ圧１０$^{-2}$Torr，２００ｗでおこなった．電解質には安定化ジルコニア焼結体を用いた．薄膜の導電率測定は薄膜の両端に白金ペーストを焼きつけ電極とし，直流法で測定した．又，電極特性の測定には対極に多孔性白金電極を，参照電極には対極と同じ側に塗った多孔性白金極を用いた．カソード分極は空気中６００℃～８００℃の温度範囲でインターラプター法によって抵抗分極を除いた値を測定した．

3）結果：まず高温で加熱した際の電極物質の変化について検討した結果を表１に示す．９００℃ではいずれも安定であるが１０００℃，１１００℃では，基板のＹＳＺと反応し，そのため分極特性が悪くなることがわかった．したがって測定は１０００℃以下で行うことにした．

Table 1 Phases obserbed by anealing sputtered samples for one day.

	900°C	1000°C	1100°C
$La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_3$	---	---	Sr_2ZrO_4
$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	---	---	Sr_2ZrO_4
$La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_3$	---	---	Sr_2ZrO_4
$La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$	---	Sr_2ZrO_4	
$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$	---	Sr_2ZrO_4	
$LaCoO_3$	---	$La_2Zr_2O_7$	

導電率は８００℃で，いずれも約１０～１０^{3}Ｓｃｍ$^{-1}$の高い値を示した．すべての酸化物のカソード分極はその膜厚に依存しており，分極の極小値を示した膜においてはＳＥＭにより理想的な多孔性が観測されている．それらの膜厚における分極特性を図１に示す．$La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_{3-z}$を除きいずれも良い電極特性を示した．特に$LaCoO_{3-z}$は最も良い値を示した．

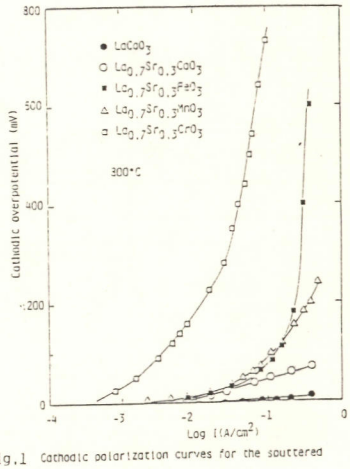


Fig.1 Cathodic polarization curves for the sputtered electrode .(in air)

この酸素還元に対する触媒活性原因を調べるため，Da Yu Wangらと同様の方法で温度に対する交換電流密度の変化から酸素還元の活性化エネルギーを測定した．最も良い電極特性をしめす$LaCoO_{3-z}$においては，約２００kjoul／molでPt（約１００kjoul／mol）とくらべると，およそ２倍の高い値であり，Ptより$LaCoO_{3-z}$電極の方が過電圧の絶対値が低いことを考えると$LaCoO_{3-z}$電極はPt電極より反応有効面積が相当広いと考えることができる．

MUNEYOSHI NODA, RYOJI KANNO, YASUO TAKEDA, OSAMU YAMAMOTO

B 205

銅フタロシアニン系粒子分散型太陽電池

茨城大学工学部　長沼整子 長坂秀雄 竹内学

1．目的

銅フタロシアニン(CuPc)と電子受容性物質間の相互作用を利用して、Al/CuPc·PVDF/ITOサンドイッチ型光起電力素子の性能改善を試みた。本報告では、電子受容性物質が光起電力素子の基本特性に与える影響について検討する。

2．実験

バインダーであるポリふっ化ビニリデン(PVDF)をN,N-ジメチルアセトアミドに溶かした溶液中に、CuPcおよび電子受容性物質であるポリクロロ銅フタロシアニン(ポリ·CuClPc)を分散させる。また、もう一つの電子受容性物質クロラニルとPVDFをN,N-ジメチルアセトアミドに溶かした溶液中にCuPcを分散させる。これらの塗料をITO膜上にスピンコートし薄膜を形成した。これを100℃の真空中で乾燥させた後、Alを半透明に蒸着する。測定は真空中で行い、光源には150Wタングステンランプを用いた。

3．結果

表1に各素子の特性の測定結果を示した。CuPc:ポリCuClPc=7:3の場合、暗電流が約10倍になった。このことからCuPcとポリCuClPc間に相互作用が働き、CuPc中の正孔濃度が増加した可能性があると思われる。しかし、ポリCuClPc粒子の内部抵抗がCuPcより大きいことが影響し、CuPc:ポリCuClPc=5:5の場合、暗電流が増加しなかった。全体に見られる整流性の悪化は、Alと障壁を形成しないポリCuClPcの添加によると考えられる。

クロラニルを添加した場合、(1)クロラニルの重量比が0.4になると、CuPcとの相互作用が有効に働き、正孔濃度が増加して暗電流が増加する。しかし、(2)クロラニルの重量比の増加は、PVDFの割合の減少を意味し、電荷分離に有効な双極子モーメントによるミクロな電場が減少する。以上2つの効果の重なりのため、表1に見られるようなクロラニルの重量比と開放光起電圧の大小関係が得られたと思われる。

表1. 各素子の基本特性

電子受容性物質	CuPc : PVDF : 電子受容性物質	J_d^{+5V} [A/cm²]	整流比(±5V)	Jsc.p [A/cm²]	Voc.p [mV]
	3 : 2 : 0	9.7×10^{-5}	∞	1.3×10^{-7}	570
ポリ·CuClPc	2.7 : 2 : 0.3	1.5×10^{-4}	20.7	1.5×10^{-7}	390
	2.1 : 2 : 0.9	1.4×10^{-3}	8.7	1.2×10^{-7}	230
	1.5 : 2 : 1.5	2.4×10^{-4}	2.2	7.6×10^{-7}	90
クロラニル	3 : 2 : 0.2	8.6×10^{-5}	∞	1.5×10^{-7}	440
	3 : 2 : 0.4	7.1×10^{-4}	∞	2.2×10^{-7}	540

入射光強度 = 0.5[mW/cm²], Alの透過率 : 0.5～1[%], 膜厚 : 4～6[μm]

J_d^{+5V} : 順バイアス5V時の暗電流, Jsc.p : 短絡光起電流, Voc.p : 開放光起電圧

S.Naganuma　H.Nagasaka　M.Takeuchi

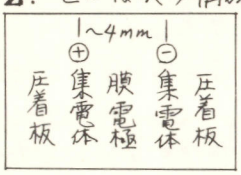
B 206

SPE型水素・空気燃料電池の試作 ―液なしセル用電極の性能向上

室蘭工業大学・○冨士川計吉，村田昌則，山本義明，藤田裕文，
吉田隆光
北大理学部・喜多英明

1. Solid-Polymer-Electrolyte (SPE)膜の両面に触媒電極を展開保持させた膜電極は各面の電極を独立に電池あるいは電解の正、負極として作動させるなら、「液なしセル」を初め種々の応用可能性がある。本報ではSPEの一つであるNafion膜に白金をメッキし、水素・空気燃料電池を構成し、液なし電池としての作動特性向上につながる電極調製法を試み、かつ、電池以外の技術への応用について検討する。

2. セルは次の構成の、厚さ数mmの積層物に気体供給のための空間を付属したものである。



SPE膜としてNafion 324および117を使用した。これに無電解メッキ（基本的には竹中・鳥養の方法）により0.85 mg/cm² 以下の白金を析出させ電極とした。見掛表面積14.5 cm² である。集電体にはカーボン布（東洋紡製、BNF-036）を用いた。これは電極面全体を覆う構造になっている。圧着板は多数の気孔をあけた塩ビ板である。電極の調製時に異種金属の予備析出を行い電極性能の向上を目指した。

3. SPE膜上に保持した白金が触媒電極として有効に使われるために、(1). 白金の利用率を高め、(2). SPE膜内への白金の埋込み部分の制御等が必要である。これらに効果のある方法として、白金メッキに先立ちSPEに異種金属の予備結晶核を導入する方法を見出した。Fig. 1. および 2. はこの方法で調製した電極による電池出力の例である。破線は以前に調製した電極から得た結果である。以前の電極は白金メッキ量が少くとも今回の2倍である。また、予備核の導入量は今回より少い。従って今回の成果をまとめると、

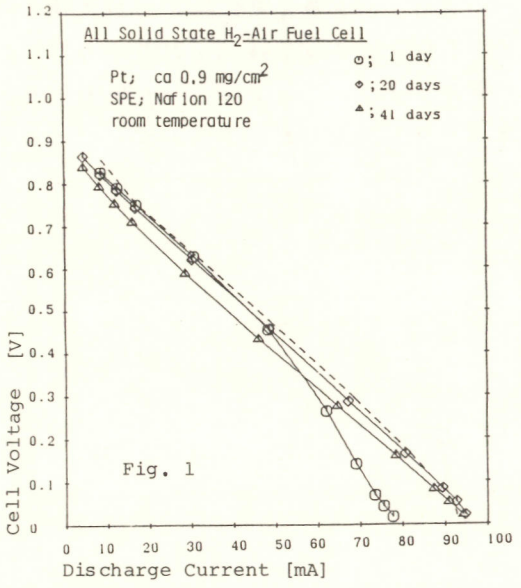


Fig. 1

(1). 白金の使用量を半分にしたにもかかわらず前回の良好な結果に匹敵する成績をおさめた。

(2). 出力の安定、継続性に関して，Fig. 2 の点線は一部室温の変動による影響を含んでいるが、特に初期と35日以降に改善が認められる。

他の応用可能性に関する検討を当日報告したい。

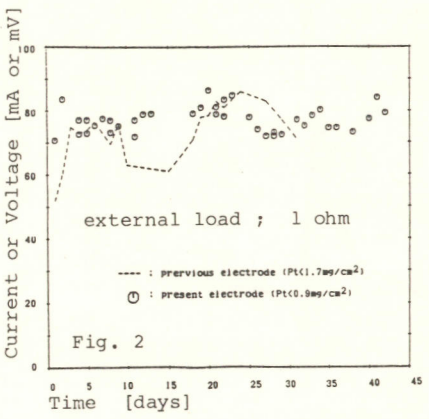


Fig. 2

Fujikawa Keikichi, Murata Masanori, Yamamoto Yoshiaki, Fujita Hirofumi
Yoshida Takamitsu, Kita Hideaki

B 207

SPE膜電極の挙動(18) 白金付SPE膜電極上のメタノール電解酸化

室蘭工業大学・ ○石橋 孝伸，畠山 討吉
北大理学部・ 中島 弘司，喜多 英明

1．メタノールの電解酸化反応は燃料電池の燃料極や電解製造における対極の反応として有望とされている。現実には高活性な触媒が高価な白金であること、及び反応中に自己被毒による活性低下ないしは部分酸化が支配的になることなどの問題がある。荒又ら(Electrochim. Acta 28, 777, '83)はSPE膜に少量の白金を担持した電極上で同反応を行い、活性の持続性を通常の白金電極上のそれと比較した。その結果白金付SPE膜電極は著しく活性の持続性が優れていることを見出した。本報は同様な特性を更に広い実験条件下で検討し、同反応におけるSPE膜電極の挙動を検討する。

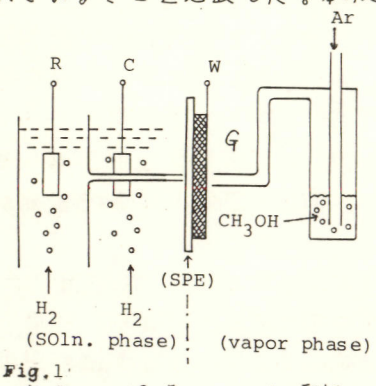


Fig.1

2．セルは図1のようにPt-SPE膜電極のある気相室Gにメタノール蒸気(約1cmHg, 10^{-3} mol·dm^{3}の析，アルゴンキャリアー，1 atm)を送入し、生成した気体をG室から放出する構造をもつ。電極は、Nafion膜等の表面にPtを無電解メッキ(竹中・島養の方法)して調製されており、これがセルのガラスフランジに固定されている。見掛表面積 0.28 cm^2 である。反応温度は室温である。

3．溶液中に浸漬したPt板電極上で得られるメタノール共存下のボルタモグラムは図2の実線のようである。特徴は(1)アノーデックスイープにおける約0.77 Vにピークのある酸化電流と(2)カソーデックスイープにおける、O(a)還元後の酸化電流等である。
図3の1点鎖線はPt-Nafion 120上のボルタモグラムである。SPE膜の電気抵抗の推定値と同図破線の低抗値が一致し、酸化電流がSPE膜抵抗に支配される電位領域の存在することが分る。SPE膜抵抗がオーミックであることから、電位のオーミックドロップを消去するように修正した結果が図3の実線である。O(a)の生成がなく、少くとも3段のピークがある。

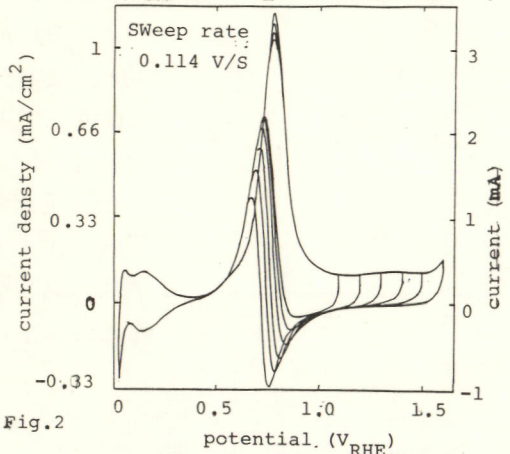


Fig.2

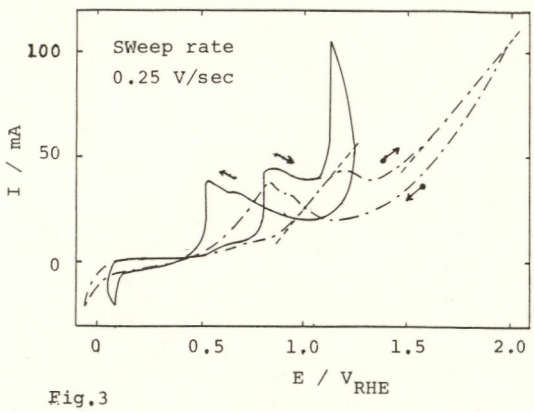


Fig.3

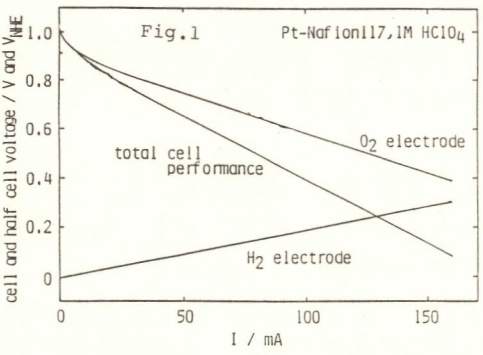
Ishibashi Takanobu, Fujikawa Keikichi, Nakajima Hiroshi, Kita Hideaki

B 208

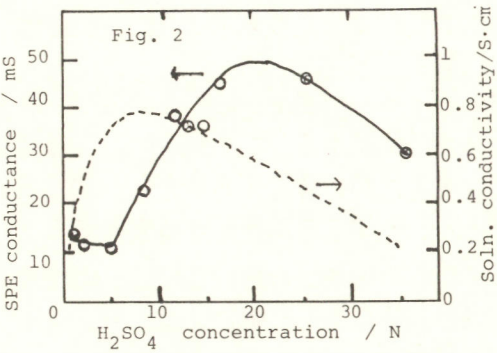
SPE膜電極の挙動(19) SPE膜の改質の影響

室蘭工業大学．○山中厚、届土川計吉
北大理学部．中島弘司、喜多英明

1. SPE膜の利用技術は増々拡大している。その中にはSPE膜を種々の溶液と接触させた形で用いる場合が多い。従って，SPEの性質が溶液との接触によってどの様な影響を受けるかが問題である。一方、燃料電池技術においてFig.1に示すように電流電位曲線の広い範囲でオーム抵抗支配となることから、SPE膜内に形成されるイオン伝導性を良くする工夫が必要である。本報においてこれらの問題を実験的に検討した結果について報告する。

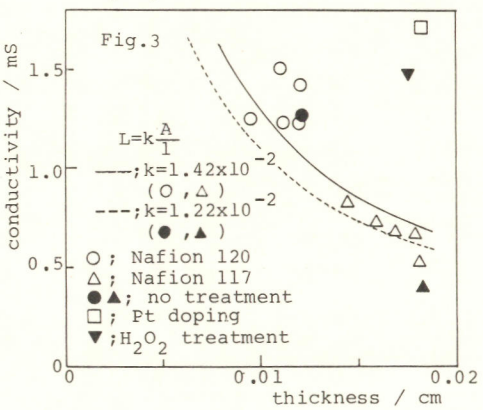


2. SPE膜としてNafion 117および120を主に使用した。予め熱水処理したSPE膜を種々の濃度の酸（主にH_2SO_4）に浸漬し平衡化した後，電導性，伸縮率および重量変化率を求めた。また、浸漬後の膜からの酸の溶出も調べた。SPE膜の改質法としていくつかの試みを行ったが，ここではH_2O_2処理をしたSPE膜の測定結果を示す。



3. (1) 酸性溶液と接触した膜の電導性；Nafion 117を種々の濃度の硫酸と接触後電導性を求めた結果をFig.2に示す。SPE膜の電導性（実線）は溶液のそれ（点線）に比べると，特定の濃度に極大を有する特徴的な結果となる。特に14N～20Nの電導性は大きい。この電導性は，SPE膜を空気中に放置すると減少し2時間後にはほぼ他の値に等しいレベルに落ちた。

(2). 物理，化学的な膜の加工，処理の影響；Fig.3の○,△印は膜の研磨によって得た結果である。この結果は未加工の結果を(●,▲)を用いて計算した実線の値とほぼ一致する。即ち，SPE膜の研磨によって膜厚を減じたために，電導性が良くなった。一方、同図の▼はH_2O_2液中，40℃で12日間処理した膜からの結果である。明らかに膜厚のみによる電導性の向上とはいえない。



(3). 改質したSPE膜の電導性；H_2O_2処理したNafion 117の場合次の結果を与えた。未処理膜に対する電導性増加率30%(1M)および8%(15M)、膜厚減少率13%等であった。これらに関して検討する。

Yamanaka Atsushi, Fujikawa Keikichi, Nakajima Hiroshi, Kita Hideaki

B 209

鉄イオンの酸化還元を利用した電力貯蔵と燃料電池

化学技術研究所
°水田 進，近藤和吉

〔目的〕 以下に示す様な鉄イオンの酸化還元反応（E：理論電圧／V）は，過剰塩酸の

$$2FeCl_2(aq) + 2HCl(aq) \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftharpoons}} 2FeCl_3(aq) + H_2(g) \quad \cdots(1)$$

$$E = +0.77 + 0.059 \log \left\{ (a_{FeCl_3} \cdot \sqrt{P_{H_2}}) / (a_{FeCl_2} \cdot a_{HCl}) \right\} \quad \cdots(2)$$

影響を強く受ける事を既に報告した。[1] 即ち塩酸濃度の高い状態ではEは低く，一方塩酸濃度の低い状態ではEは高くなる。そこでFig. 1に示す如く，高塩酸濃度下で充電（電解）し，低塩酸濃度下で放電（発電）を行なえば，高効率の電力貯蔵が可能であると考えた。電解液の濃縮には100℃前後の低レベルの廃熱を利用する事ができる。

〔実験と結果〕 所謂リン酸型燃料電池タイプのセルを使用し，隔膜としてイオン交換膜（Neosepta C-66-5T）を用いた。電極は黒鉛のネットを使用し，水素の発生（あるいは導入）極側には塩化白金酸の熱分解により，白金を2 mg/cm² 担持した。電解液の鉄イオン濃度0.6 mol $FeCl_2$／kg H_2O，0.6 mol $FeCl_3$／kg H_2O；液送入速度 30 cc/min；温度70℃の時の充放電特性の塩酸濃度依存性をFig. 2に示す。この結果から例えば電流密度50 mA/cm² の時，塩酸濃度を2.0から7.0 mol／kg H_2Oまで変動させれば，充放電電圧共に0.55Vとなり，貯蔵効率100%となる事がわかる。（文献1．電気化学 52, 693）

又，(2)式の放電反応と酸素あるいは空気による鉄イオンの酸化（$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$）とを組み合わせれば，酸水素系燃料電池として用いる事が可能である。この場合には，電解液側の電極には貴金属触媒は不要であるし，又酸素水素を同時に導入する事もないので安全性が向上する上，電解液による冷却効果も期待できる。化学反応再生型燃料電池の考え方は新しいものではないが，本法の場合これに更に廃熱の利用を組み合わせれば，低塩酸濃度下で発電し，高塩酸濃度下で再生反応を円滑に進行させる事も可能となる。

Fig. 1

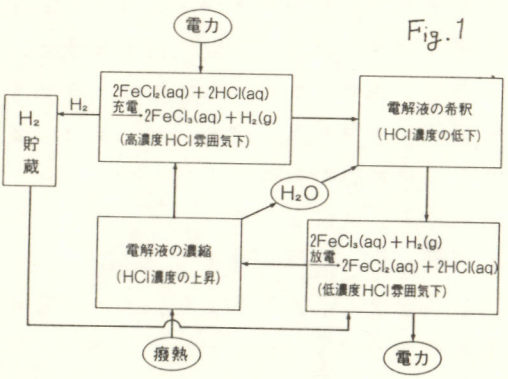
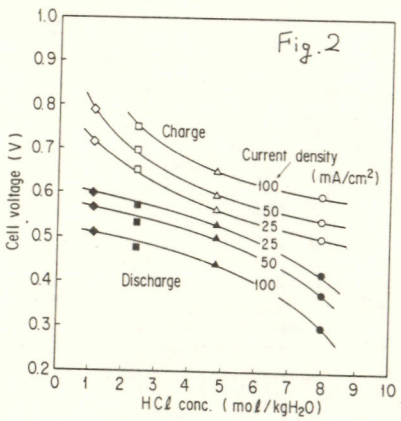


Fig. 2



S. Mizuta, W. Kondo

B211

Mg－S－I系熱化学サイクルによる水素製造
― 固体輸送型反応装置の運転

化学技術研究所
°熊谷俊弥，水田 進

1 Mg－S－I系熱化学サイクルは以下のように表わされる。（前報：電化52, 839('84)）

$$I_2(c) + SO_2(aq\ or\ g) + 2H_2O(l) \xrightarrow{70°C} H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \quad (1-1)$$

$$2MgO(c) + H_2SO_4(aq) + 2HI(aq) \xrightarrow{70°C} MgSO_4(aq) + MgI_2(aq) \quad (1-2)$$

$$MgI_2(aq) \xrightarrow{<400°C} MgO(c) + 2HI(g) + nH_2O(g) \quad (2)$$

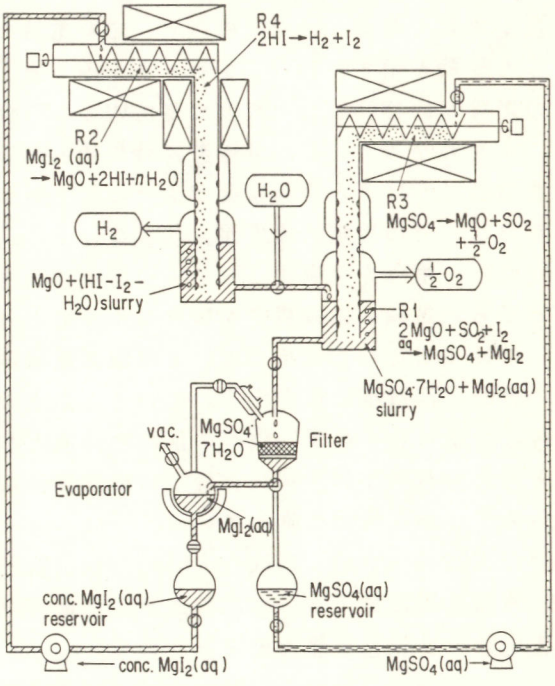
$$MgSO_4(c) \xrightarrow{995°C} MgO(c) + SO_2(g) + (1/2)O_2(g) \quad (3)$$

$$2HI(g) \xrightarrow{995°C} H_2(g) + I_2(g) \quad (4)$$

本講演では，熱効率の向上および大型化可能な装置の開発を目標として(i)サイクルの循環水量削減の検討ならびに(ii)固体輸送型反応装置の製作と運転を行なったので報告する。

2 溶媒である水の量を減らす場合には，好ましくない副反応を避けるため反応(1−1)，(1−2)を同時に行なわせ，酸濃度を低く保持することが不可欠である。反応(4)の生成物である$HI-I_2-H_2O$混合溶液にMgOを加え，$MgSO_4$の熱分解で生成したSO_2-O_2混合ガスを吹込み，反応(1-1)，(1-2)を同時に行なわせたところ，溶液の濃度が高くなるにつれて$MgSO_4\cdot 7H_2O$が析出し，$MgI_2(aq)$とよく分離されることが明らかとなった。

3 従来の研究結果と2で得られた知見をもとにして図に示すような固体輸送型反応装置を製作した。反応器は石英製（R2，R3，R4）ならびにパイレックス製（R1，凝縮器，固液分離器）であり，それぞれ一定温度に保持されている。本装置では固体を含むすべてのサイクル物質が連続的に輸送・循環され（固体輸送は石英製スパイラルをモーターで回転させることにより行なわれる）H_2，O_2が連続的に製造される。即ち，MgI_2濃厚溶液を約700℃に保った反応器（R2）に滴下蒸発させ，固体を移動させながら反応(2)を行なわせる。発生したHIはR4（約1000℃）で分解しH_2を生ずる。一方，$MgSO_4$溶液も滴下蒸発させ，R3（約1000℃）通過の間に反応(3)を行なわせる。発生したSO_2-O_2混合ガスは$MgO+(HI-I_2-H_2O)$スラリー中に吹込まれ，反応(1)によりO_2が分離され，次に$MgSO_4\cdot 7H_2O$と$MgI_2(aq)$を固液分離する。尚，今回は$MgI_2(aq)$を蒸発濃縮し発生した水を用いて$MgSO_4\cdot 7H_2O$を再溶解させ，$MgSO_4(aq)$を循環する方法を採用した。



T. KUMAGAI , S. MIZUTA

B212 水素製造ハイブリッドサイクルにおける SO_2 電解の高効率化 (III)

(東京大学工学部) ○川田達也 岸尾光二 山内 繁 笛木和雄

1．目的　我々は水素製造硫酸系ハイブリッドサイクルにおけるSO_2の電解酸化反応

$$SO_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2$$

について、アノードにガス拡散電極を使用する方法を検討してきた。この方法によれば、SO_2を電解液に溶解させて供給する方式に比べ (1)高い電流密度が得られる (2)電解液中に溶解するSO_2を制限でき、カソードの被毒を抑えることができる などの利点がある。今回は、さらに高い効率を得るためにアノード分極の詳細について検討した。

2．方法　分極特性のSO_2分圧、温度、硫酸濃度、電解液流速等による影響を検討した。電解液・電極内部の抵抗による電圧降下についてはカレント・インタラプター法によって補正した。またSO_2の活性化過電圧の検討のために、平滑白金電極上でサイクリック・ボルタンメトリーを行った。

3．結果　SO_2のアノード反応については0.5V付近で起る反応と、0.8V付近から始まる反応の2つのピークがみられた。これはSeoら[1]の報告とも一致している。ガス拡散電極の測定に用いたセルではルギン管と電極との間に約2mm程度の間隔があるために大きなIRドロップを含んでいるが、これを補正した結果（図1）から、ここで主に観測されているのは前者の反応であると考えられる。物質移動による分極に関しては、本系では反応ガスの電解液への溶解度が大きいこと・生成物として硫酸ができ、反応点付近での硫酸濃度が大きくなることなどの点で、燃料電池の水素極・酸素極などと比較するとかなり異なった挙動を示す。Tafel プロットをみると、濃度分極の影響が約100mA/cm^2 程度の電流密度から顕著になることがわかる。また、分極測定時に約0.8V以上の電位を電極にかけると電流密度が徐々に低下しはじめる。これは、その後電流密度が回復しないこと、このとき同時に、電極を透過するSO_2の量が減少することなどから、電極の微細構造が変化したためと考えられる。

特性の安定した電極においては限界電流値はSO_2の分圧、溶解度に依存する。このことから限界電流値付近ではSO_2の反応点への供給が律速となっていると考えられるが、その依存性は単純な関係にはなっておらず、現在検討を進めている。

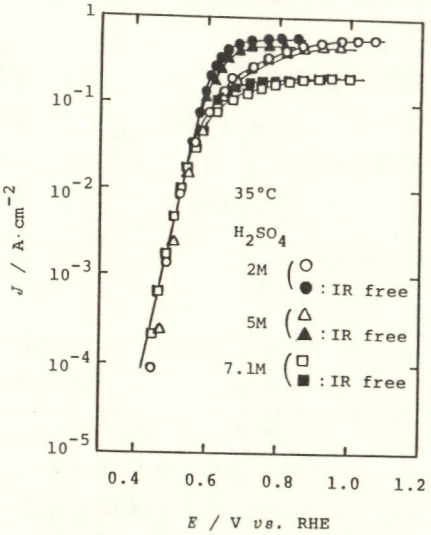


図1　ガス拡散電極によるSO_2の酸化

1) E.T.Seo et al., Electrochim.Acta, 10, 239 (1965)

電極を御提供下さった山梨大学工学部 本尾哲教授、古屋長一助教授に深く感謝致します。

T.Kawada, K.Kishio, S.Yamauchi and K.Fueki

B213　高温下におけるシール鉛蓄電池の寿命
―透湿現象からみた電池寿命の理論的考察―

NTT 武蔵野電気通信研究所
阿久戸 敬治　　市村 雅弘

1．序　シール鉛蓄電池は、充電時の電解液減少を防止したことを特徴としている。しかし、これまでの検討から、本電池においても、高温下では比較的多量の電解液が減少し、電池性能が著しく低下することが判明した。著者らは、この原因が電槽壁からの透湿現象によるものであることを見出した(1)。本報告では、透湿現象を基に電池寿命を考察し、寿命推定式を導出した。また、実測寿命と比較し、その妥当性を検討した。

2．方法　試料電池には、主に市販の1.2Ah、6V(3セル)構成の小形シール鉛蓄電池を使用した。また、減液モデル試験には、電解液中の水分のみを目的量だけ人為的に減少させて作製した電池を用いた。劣化(寿命)試験は全て定電圧トリクル充電によった。

3．結果　電解液減少量と電池容量の経時変化に着目して長期劣化試験を行い、図1に示す関係を得た。図中、破線は減液モデルに関する測定結果を示したものである。その結果、両者は良く一致した関係を示し、高温下における電池寿命は減液の影響、換言すれば、透湿速度によって決定されるものと判断された。

透湿量は、透湿材の性質の他、透湿面積や透湿厚などの影響を受け、一般には、

$$W_P=(P_i-P_o)S\cdot r_P\cdot t\cdot \ell^{-1} \qquad (1)$$

で表わされる。ここに、W_P、P_i、P_o、S、r_P、t、ℓはそれぞれ、透湿量、電池内水蒸気圧、外気水蒸気圧、電槽表面積、電槽透湿率、透湿時間、電槽厚を表すものとする。しかし、本電池のような硫酸水溶液の透湿系では、透湿の進行に伴い、硫酸濃度が変化し、電池内水蒸気圧が減少する結果、透湿速度は経時的に変化する。したがって、このような系では、透湿量の値は透湿速度を時間積分した、

$$W_P(t)=\int_0^t\{P_i(t)-P_o\}S\cdot r_P\cdot \ell^{-1}\,dt \qquad (2)$$

なる関係式で与えなければならない。ところで、電池内水蒸気圧は硫酸濃度と環境温度に支配されるが、これら3者の関係について検討した結果、40～60℃の範囲では、

$$P_i(t)=\{10.8-0.156C(t)\}10^{0.02068\theta} \qquad (3)$$

なる関係式で近似できることが判った。ただし、

$$C(t)=100C_oW_o/\{100W_o-(100-C_o)W_P(t)\} \qquad (4)$$

ここに、C、θ、W_o、C_oはそれぞれ、硫酸濃度(%)、環境温度(℃)、初期水分量(g)、硫酸初期濃度(%)を表わす。また、水蒸気圧単位はTorrとする。なお、電池寿命（容量が80%に低下するまでの時間）は、図1より、透湿量が約$0.3W_o$に達するまでの透湿時間と考えることができ、(2)～(4)式の積分方程式の解としてこれを求め、

$$t=\frac{\ell}{a\cdot S\cdot r_P}\left\{W_P(t)-\frac{d}{a\cdot b}\log\left|\frac{a\cdot b}{d-a\cdot c}W_P(t)+1\right|\right\} \qquad (5)$$

なる寿命推定式を得た。ここに、$a=10.8\cdot10^{0.02068\theta}-P_o$、$b=100-C_o$、$c=100W_o$、$d=15.6C_oW_o\cdot10^{0.02068\theta}$とする。

上記推定式を用いて算出した電池寿命を図2に実線で示した。一方、図中○は、長期劣化試験により測定した電池寿命である。図に見られるように、計算値は実測値と良く一致し、上記推定式の妥当性を示す結果が得られた。以上、高温下での電池寿命は透湿速度によって決定され、その値は(5)式を基に推定できることを確認した。

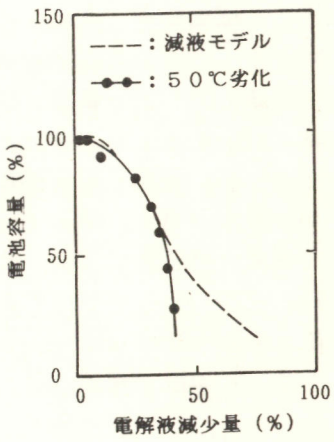


図1．　減液量と電池容量

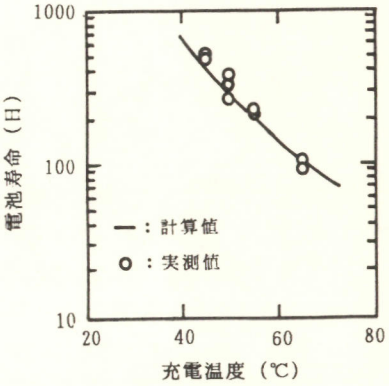


図2．　電池寿命

文献：1)阿久戸敬治，電気化学協会第52回大会講演要旨集 ，p.83(1985)

K. Akuto ,　M. Ichimura

B214

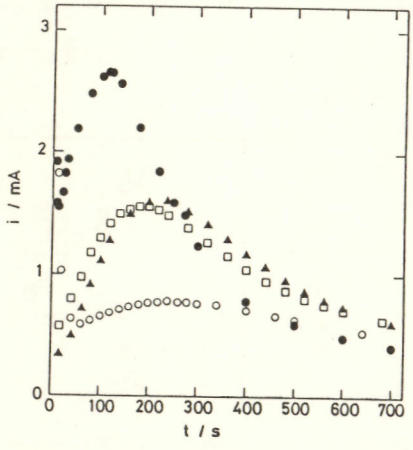
二酸化鉛成長過程に及ぼす硫酸濃度の影響

京都大学 工学部　　○金村聖志　竹原善一郎

目　的　鉛蓄電池の正極活物質の充電反応は、放電生成物である硫酸鉛が電極表面上で二酸化鉛へ変化する過程である。既に報告した様に、この過程は反応サイト面積の二次元的な増減を伴なって進行する。本研究においては、充電反応への硫酸濃度の影響を反応サイト面積の増減の様子と電荷移動反応速度の点から検討した。

方　法　金板上にβ-PbO_2を 2.5M HNO_3 + 0.03M $Pb(NO_3)_2$ の浴から 3 mA cm^{-2} で30分間電析させ、次にこれを 0.5M H_2SO_4 中で 0.1 mA cm^{-2} で放電し電極表面上に硫酸鉛皮膜を析出させた。そして、種々の濃度の硫酸中で開回路電位から 0.2V 貴な電位にポテンシャルステップすることにより硫酸鉛皮膜を酸化し、この時の酸化電流の経時変化を測定した。また、硫酸鉛層の二酸化鉛層へ変化する過程をX線回折、SEMにより観察した。

結　果　0.5M H_2SO_4 中で定電流放電(0.1 mA cm^{-2})したβ-PbO_2電極を種々の濃度の硫酸中で酸化した時の電流の経時変化を Fig. 1 に示す。電流のピークは、反応サイト面積の増減に対応すると考えられる。ピーク電流値は、0.5M H_2SO_4 中で最大、5.0M H_2SO_4 中で最小となった。充電反応の速度は、0.5M H_2SO_4 中で最も大きく、高濃度の硫酸中でかなり小さいと考えられる。Fig. 2 は、ピーク電流とその時間を用いて電流と時間を無次元化した時の電流の経時変化を示したものである。硫酸濃度は経時変化に影響を及ぼすことがわかる。特に5.0M H_2SO_4 中では電流変化が、他の硫酸中での変化に比較して小さく、反応サイト面積の増減の割合が少ないと考えられる。この様に充電時の硫酸濃度は、電荷移動速度と反応サイト面積の増減の様子に影響する。この点についてSEMとX線により確認した。



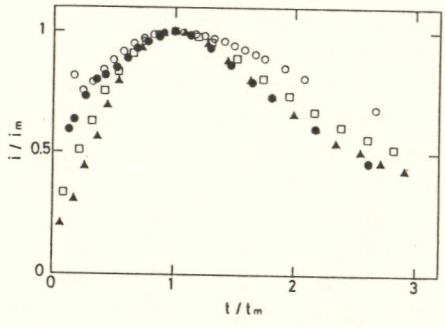


Fig.2 Dimensionless current-time transients.

Fig.1 Current-time transients during the potentiostatic oxidation of lead sulfate layer to lead dioxide layer in 0.1M (▲), 0.5M (●), 2.5M (□), 5.0M H_2SO_4 (○).

K. Kanamura　　Z. Takehara

B215

臭化亜鉛電池における臭素極の電気化学的挙動

(株)明電舎 開発本部○陣内健一郎，広田明彦，藤井利宜，
関東学院大学(工) 山下嗣人

1、目的

臭化亜鉛電池は昭和55年度からムーンライト計画の一環として新エネルギー総合開発機構の下で，電力貯蔵用新型電池として開発を進めている。昭和58年度には1KW級電池による第一次中間評価がおこなわれ，現在10KW級電池の開発を進行中である。本電池は，電解液が循環するなかで以下の電気化学反応を生じるものである。
(正極) $2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e$，(負極) $Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$，本報告は，正極で起こる臭素の酸化・還元反応を電気化学的立場から検討し，正極特性の向上を目的とした。

2、方法

電解液に1～3mol/l $ZnBr_2$ + 0～1mol/l Br_2 を用いた。平衡論的挙動は，エレクトロメータによる電位測定をおこない検討した。速度論的挙動は，ボルタンメトリー，カレントインタラプター，および交流分析法を用いた。

3、結果

図1に，$ZnBr_2$水溶液における臭素濃度の電位依存性を示した。なお，電極にはカーボンプラスチック(以下CPと略す)を用いた。これより，直線関係が得られ次式で示すネルンスト反応が確認された。

$$2Br^- \rightleftarrows Br_2 + 2e \qquad \text{——(1)}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(a_{Br_2} / a^2_{Br^-} \right) \qquad \text{——(2)}$$

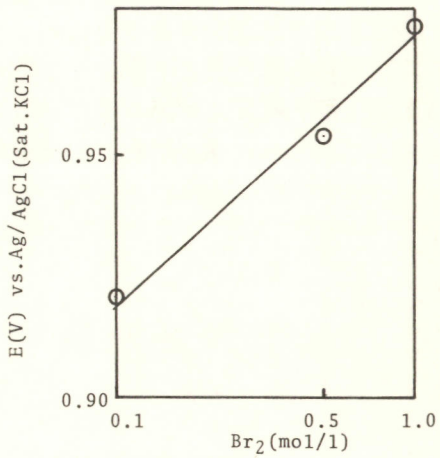


Fig.1 E－Br_2

図2は，CP電極の表面処理の影響をサイクリックボルタンメトリーによって調べたものである。掃引速度は10mV/sec，酸化方向から掃引した。表面処理した電極は，しないものに比べ著しく反応速度が増加している。この傾向は，カレントインタラプター法でも確認された。交流分析法によるCole-Cole plotから容量性半円が認められ，(1)式が示された。

以上の結果より，正極特性は臭素濃度，電極材質，電流密度に影響された。

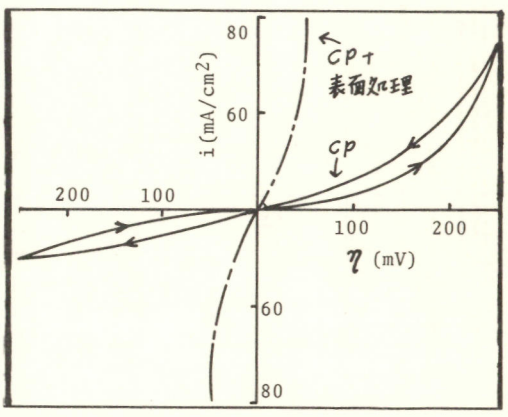


Fig.2 Cyclic voltamograms

K. JINNAI, A. HIROTA, T. FUJII, T. YAMASHITA

B 216

ナトリウム-硫黄電池の軸方向の電流密度分布

日立. 日立工場　　波東久光°, 和田元, 川本広行

1. 目的：ナトリウム-硫黄電池に用いられるβ"-アルミナ固体電解質は電流密度の集中により局部的に劣化すると考えられる。そこで,実際の電池の正極部に流れる電流密度の分布を測定する方法を検討した。

2. 方法：縦型設置したナトリウム-硫黄電池の正極容器壁に電圧測定端子を取り付け,実測した電位分布の二階微分を計算することにより,固体電解質より正極容器の方向に流れる電流密度の軸方向分布を求めた。

3. 結果：図1に定常時の電流密度分布を示す。電流密度は正極上部で小さく,この原因は重力による正極活物質の垂下の影響と考えられる。図2に固体電解質破損時の各部の電位差変化を示す。図中Aより右に向って正極下側となるが,破損直後(A)の各部電位差が減少しており,正極容器内部に下部より上部に向って流れる電流が発生しているのが分かる。これは正極上部の起電力が減少していることを意味し,上部で固体電解質管が破損したと推察される。このように,本測定系で固体電解質の破損箇所の検出を行なうことも可能である。

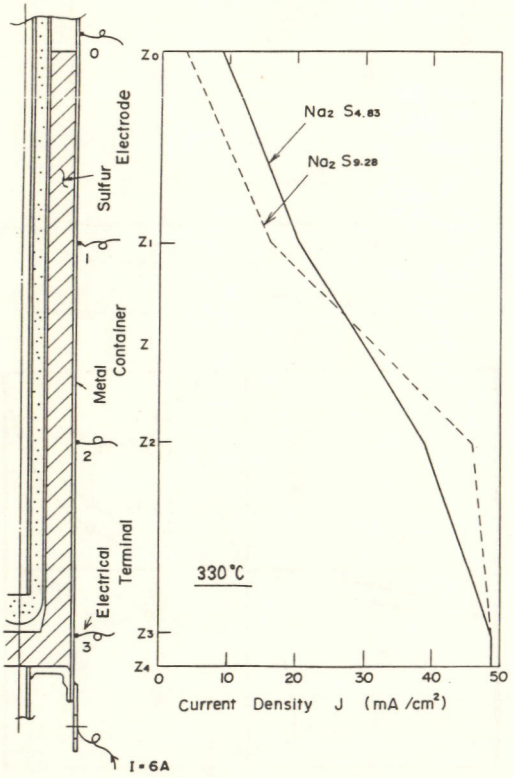


図1. 定常充電時の電流密度分布測定結果

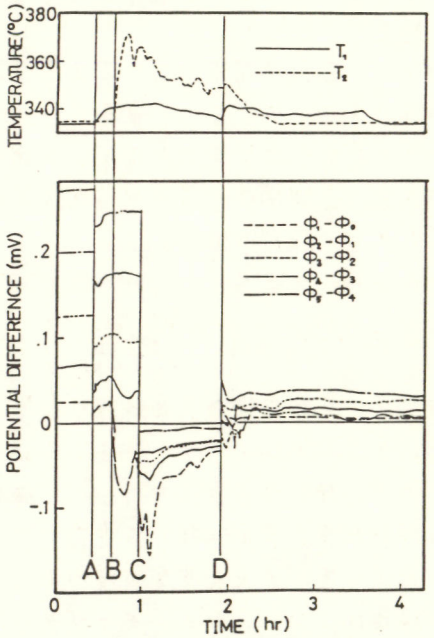


図2. 固体電解質破損時の電位変化
T_1；Na極温度　T_2；S(正)極温度
C時点で6Aの放電電流OFF。

Hatoh Hisamitsu, Wada Motoi, Kawamoto Hiroyuki

B 217

ナトリウム-硫黄電池の動作電圧のゆらぎについて

日立製作所・日立工場　○川本広行，和田　元，波東久光

ナトリウム-硫黄電池を充放電すると，動作電圧に微小なゆらぎが観測されることがある。このゆらぎは固体電解質であるβ″-アルミナの劣化・破損と関係があると思われるため，電池の作動状態に対応させて詳細に測定し，その特徴を調べた。

図1に測定装置の系統図を示す。供試電池は文献1)に報告した定格出力80 Whのものである。図2にX-tレコーダで測定した大局的なゆらぎの発生状況を，図3に電磁オシロで測定したゆらぎ波形の一例を示す。図からつぎのことがわかる。

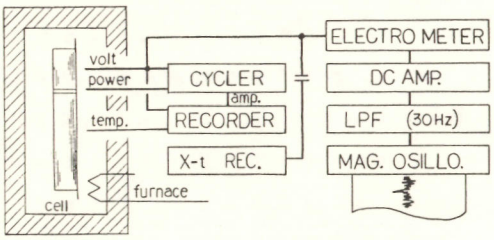


図1　ゆらぎの測定系統図

(1) 電池破損（β″-アルミナが破損して，Na-S直接反応にともなう有意な温度上昇が観測された時と定義する。）前数サイクル頃から動作電圧に微小なゆらぎが観測され，電池破損に近づくほどその振幅が大きくなり，かつ発生頻度も多くなる。

(2) 放電中にくらべて，充電中（特に充電末期）の方が顕著である。また電池破損前の開路中にはほとんど観測されない。

(3) ゆらぎ波形はパルス状であり，典型的な波形のパルス幅は約50 msecである。

(4) 電池破損後は開路状態でもβ″-アルミナのクラックに起因すると考えられる電圧変動が生じる。また図には示していないが，破損後の降温時に，活物質の凝固点付近でさらに大きな電圧変動が生じることも観測された。

現時点ではこれらの現象の生じるメカニズムは不明であるが，β″-アルミナの微小クラックの進展[2]と何らかの関係があると考えられる。また，電池の異常診断・予知に役立てることができる。

参考文献

1) H. Kawamoto, H. Hatoh, Denki Kagaku, 53, 366 (1985).

2) A. C. Buechele, L. C. DeJonghe, D. Hitchcock, J. Electrochem. Soc., 130, 1042 (1983).

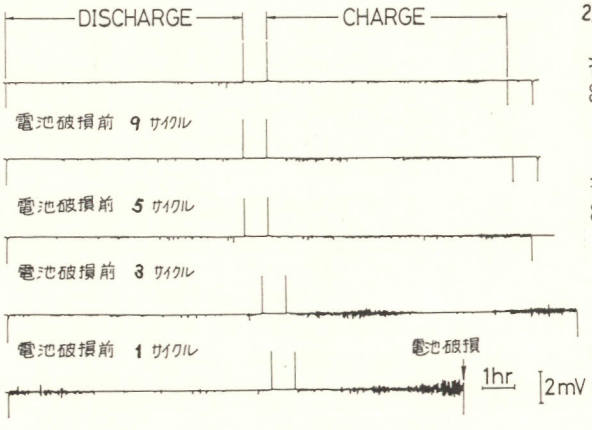


図2　動作電圧の大局的なゆらぎ

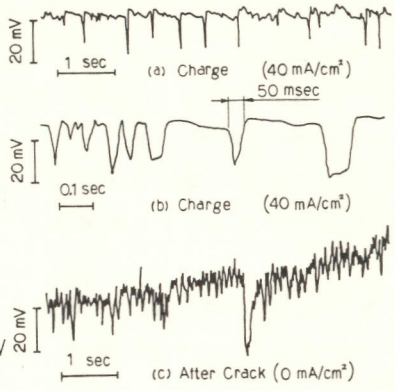


図3　ゆらぎ波形の詳細

H. Kawamoto, M. Wada, H. Hatoh

B218

Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極反応特性の浴組成依存性

東京理科大学理工学部　°高見則雄　小浦延幸

1.目的　Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極に関する研究を行っている。これまでに電池特性は溶融塩浴（主に$AlCl_3$-NaCl系溶融塩）の$AlCl_3$濃度と密接に関係していることが示された[1]。今回は正極反応特性と浴組成の関連性について調べ、浴を改良するための知見を得ようとした。

2.方法　電池の作製及び作動は前報[2]と同様とし、各浴組成中での充放電特性を観察した。また、正極のOCV測定、開回路電位の経時変化測定及びサイクリックボルタンメトリー等を行った。電位はNaCl飽和の同二元系溶融塩中に浸せきしたAl極を基準とした。

3.結果　$AlCl_3$-NaCl系溶融塩の浴中イオン種の活量は、$AlCl_3$濃度によって大きく変化し[3]、とくに$AlCl_3$濃度50-52mol%の間で著しく変化するので、このような浴組成域に注目した。Fig.1は、同二元系浴とKClを添加した三元系浴での放電曲線を示した。$AlCl_3$濃度が50mol%に近づくにつれて高電圧部の容量は減少し、その分、低電圧部の容量は増大する傾向が得られた。また、三元系浴と二元系浴を比較すると、50mol%浴で差はほとんど見られず、52mol%浴で三元系浴の方が低電圧部の容量の増大することがわかった。さらに、電池特性を比較するため、Fig.2に典型的な電池の充放電曲線を示した。50mol%浴は52mol%浴に比べてAl極の電位が約400mV卑になるため、全体として電池電圧は高くなっている。

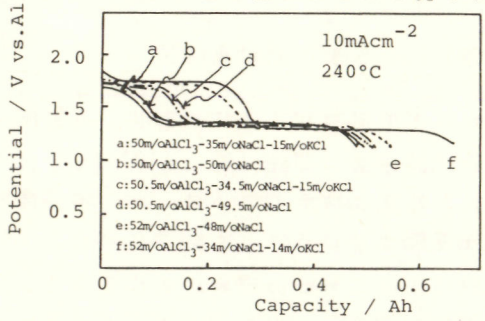


Fig.1 Discharge curves for the FeS_2 electrode in various composition melts.

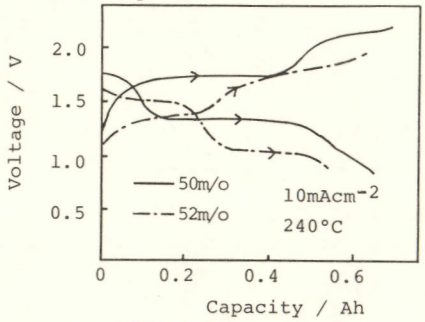


Fig.2 Charge-discharge curves for the Al/FeS_2 cell in 50$^m/_o$ and 52$^m/_o$$AlCl_3$ bath.

その結果、50mol%浴では、高電圧部（1.75V）の容量は小さい反面低電圧部（1.35V）の容量は大きく、エネルギー密度は52mol%の1.3倍に増大し、この浴組成を電池に利用することは有効と考えられた。一方、正極挙動との関係を検討するため、OCVの$AlCl_3$濃度依存性を検討した結果、52mol%浴に近づくにつれて、高電圧部は約100mV貴になり、低電圧部は逆に約150mV卑になることが示された。なお、分極特性についても比較検討中である。

1）高見，小浦，電気化学協会秋季大会講演要旨集，P235（1984）　2）小浦，井上，電気化学，49，71（1981）　3）高橋，小浦，米田，電気化学，52，244（1984）

N.Takami, N.Koura

B219　　Al/FeS_2型溶融塩二次電池の三元系電解液に関する研究

東京理科大学理工学部　○丸岡恭一，小浦延幸
日本原子力研究所　大野英雄，　日新製鋼(株)　高橋節子

1.目的　我々は、$AlCl_3$-NaCl-KCl系溶融塩を用いたAl/FeS_2型二次電池の開発を行なっており、同時に$AlCl_3$-NaCl系及び$AlCl_3$-NaCl-KCl系溶融塩の構造に関する研究を、ＭＤ法シミュレーション、溶液Ｘ線回折法などを用いて検討してきた[1]。本研究では、ラマン分光法および溶液Ｘ線回折法から$AlCl_3$-NaCl-KCl系溶融塩について、$AlCl_3$-NaCl系と同様に$AlCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$の存在を確認し、その溶液構造に関する知見を得ようとした。

2.実験　試料の溶融塩は、各塩を十分乾燥させたのち、所定量混合し、Al置換法により精製した[2]。組成比は、60mol%$AlCl_3$-30mol%NaCl-10mol%KCl、60-20-20、66-20-14とした。ラマン分光の測定は日本分光工業社Ｒ－800型レーザー・ラマン分光装置を用い、光源は波長488nmのアルゴン・イオン・レーザーを用いた。Ｘ線回折はMoKα線（λ＝71.1pm）を用い、定時法により、θ＝3°～45°の範囲で0.25°おきに測定した。

3.結果　60mol%$AlCl_3$-30mol%NaCl-10mol%KCl系、60-20-20系で、$AlCl_4^-$、$Al_2Cl_7^-$のピーク(350cm^{-1}，315cm^{-1})が大きく現われ、これらのイオン種の存在が確認された。しかし、ピーク面積の比較から、この系では$AlCl_3$-NaCl系に比べて$AlCl_4^-$の存在比が大きくなっていることがわかった。66-20-14系でも、$AlCl_4^-$の存在比が大きくなっている。以上のように、$AlCl_3$-NaCl-KCl系では、$AlCl_3$-NaCl系と同様に$AlCl_4^-$と$Al_2Cl_7^-$の存在することが確認されたが、2元系に比べると、$AlCl_4^-$の存在する割合の大きいこともわかった。また、これらの系では、温度の上昇につれて315cm^{-1}のピークの相対的強度が小さくなり、$AlCl_4^-$の存在比の大きくなることがわかった。

溶液Ｘ線回折では、アルカリ金属－塩素間の大きな寄与が現われ、ここに注目して解析を進めた。ナトリウムと塩素の距離は0.28nm、カリウムと塩素の距離は0.32nmとした。アルカリ金属に対する塩素の配位数を求めたところ、$AlCl_3$-NaCl-KCl系では、温度が高いほどアルカリ金属に対する塩素の配位数は大きくなり、また、$AlCl_3$濃度が大きくなるほどこの配位数は大きくなることがわかった。これは2元系とは逆の挙動である。このように、ラマンスペクトル及び溶液Ｘ線回折から、$AlCl_3$-NaCl系と$AlCl_3$-NaCl-KCl系では、同じイオン種が存在しているが、その存在形態は異なることがわかった。

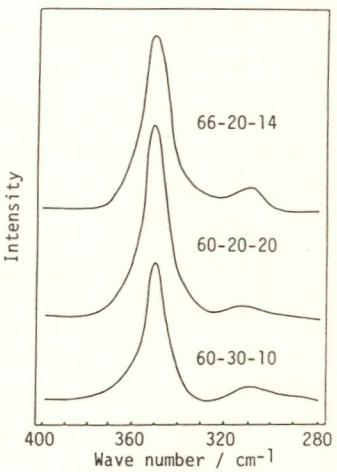


Fig.1　Raman spectra of molten $AlCl_3$-NaCl-KCl at 215°C.

1) S.Takahashi, K.Maruoka, N.Koura, H.Ohno, J.Chem.Phys., Accepted
2) S.Takahashi, N.Koura, J.Electroanal.Chem., 188, 245 (1985)
K.Maruoka, N.Koura, H.Ohno, S.Takahashi

B 220　$AlCl_3$ - BPC 系浴を使用した常温作動の Al ／ FeS_2 型二次電池に関する研究
－正極への添加と浴中イオン種－

東京理科大学理工学部　　○村瀬正典　　小浦延幸

1．目的　安価で軽量大容量な二次電池が望まれており、我々は電解液として$AlCl_3$ - n - ブチルピリジニウムクロリド（BPC）系を用いて、常温作動のAl/FeS_2型二次電池の開発をおこなっている。今回は、高電圧、大容量な電池を得ることを目標に、正極への添加剤の添加効果を検討した。また、Al、FeS_2両極の電極反応の解析を、R.R.D.E.（回転リングディスク電極）法、サイクリックボルタンメトリー法により行なった。

2．方法　電解液は、N_2雰囲気グローブボックス内で所定量の$AlCl_3$およびBPCを冷却させつつ混合溶解させたものを用いた。電極作製ならびに電池作動は前報[1]と同様とし、作動温度は室温とした。また、電極反応を解析するため、電気化学的測定を行なうとともに、FeS_2極の反応生成物を粉末X線法により同定した。

3．結果　$AlCl_3$ - BPC 系において、2:1 組成では常温で電池作動が可能であり、1:1 組成に比べて高容量が得られている[1]。そこで、2:1 組成浴において、正極への添加剤の添加を試みた（Fig. 1）。塩化物としては、KCl 400mg 添加の際、容量、電圧ともに延びたが、酸化物添加においては効果がみられなかった。

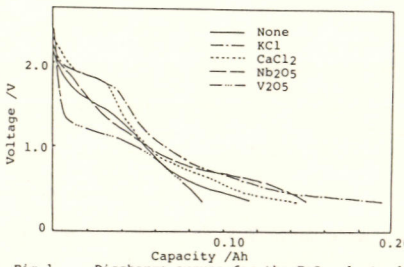


Fig.1　Discharge curves for the FeS_2 electrode with 6.8wt% various additives at room temperature and 3mA/cm^2

また、溶融塩系において、塩化物の浴中への添加が電池性能の向上をもたらすことが言われている[2]ため、KCl の浴中への添加を試みた結果、若干の改良が得られた。そこで、正極へのKCl 添加と合わせて、浴中への添加を試みた結果（Fig. 2 ）、高電圧が得られ、また、容量も約２倍と大幅に延びた。

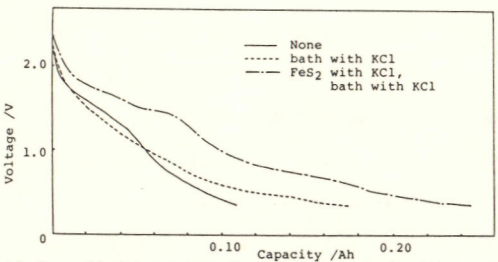


Fig.2　Discharge curves for the FeS_2 electrode with or without 6.8wt% KCl and the 2:1 $AlCl_3$-BPC with or without 0.4wt% KCl at room temperature and 3mA/cm^2

一方、電池性能向上に関与するAl、FeS_2両極の電極反応ならびに電極自体の反応性を考察するため、R.R.D.E.法、サイクリックボルタンメトリー法ならびにEMF 測定による解析を試み、検討を加えた。

1)　小浦、由井、高橋、軽金属、35(4)、203(1985)．

2)　小浦、高橋、井上、日化誌、1982、1077．

M. Murase, N. Koura

B 221

レドックス・フロー型2次電池用複合イオン交換膜の特性

(横浜国大工) 大矢晴彦・根岸洋一, (横浜国大工, 信越化学)○沢村隆重

1.目的　鉄-クロム系RF2次電池実用化のためには, 電気抵抗が低く, かつ鉄, クロムの拡散を抑えるイオン交換膜の開発が必要である。そこで, 本報では電気抵抗の低い陽イオン交換膜(陽膜)の両面に薄く陰イオン交換性能のあるポリマー[1]を導入した水素イオン選択透過性膜を試作し, 良好な結果を得たので報告する。

2.方法　Fig.1に実験装置を示した。所定塩酸濃度水溶液の塩化鉄溶液と塩化クロム溶液を, それぞれ膜を挟んだミニセルと測定セルに流入させた。ミニセルでは高電流密度・定電流充放電を行い極液の充電深度(DOC)を変え, 測定セルでは微少電流密度での定電充放電を行い, Pt電極でセル内の電位分布を測定し電気抵抗を求めた。鉄とクロムの拡散量の測定は, 一定の充電深度で極液をサンプリングし鉄とクロムを分離した後, 原子吸光光度計で行なった。

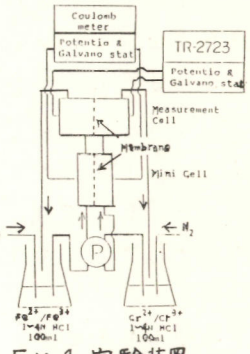


Fig.1 実験装置

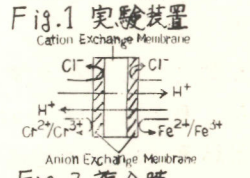


Fig.2 複合膜

複合膜の製作　Fig.2に水素イオン選択透過性膜の構造を示した。ベース膜である陽膜CMV(旭硝子)上に, 陰イオン交換性能のある4-ビニルピリジンモノマー[1]を塗布し, 紫外線照射させ重合し複合膜とした。

3.結果　4VPポリマーを作る場合に使うDVD(架橋剤)の比率を変え製膜し, それぞれの膜での鉄とクロムの拡散量に対する電荷移動量の関係をFig.3.4に示した。鉄もクロムもDVB 5[%]で最も拡散が抑えられた。Table1にACS[2], CMV[2], HIPORE-1100, CP-4(CCl4で4VPモノマー10倍希釈)の膜の電気抵抗を示した。CP-4はDOCの増加とともに電気抵抗の増大が見られた。しかし, その平均値は1.7[Ω·cm²]とCMVとほぼ等しかった。Fig.5にCP-4膜使用のミニセルの充放電特性を示した。充電開始時と定電流放電終了時以外のDOC 21, 41, 62[%]では, ミニセルの抵抗はほぼ等しい値となった。

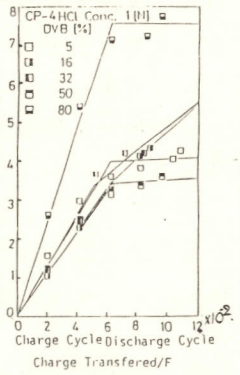


Fig.3 鉄の拡散量に対する電荷移動量の関係

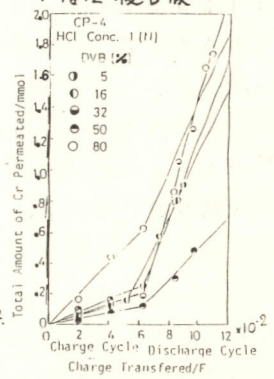


Fig.4 クロムの拡散量に対する電荷移動量の関係

Table1 ACS, CP-4, CMV, HIPORE-1100の電気抵抗

Area Resistivity [Ω·cm²]

Membrane	DOC [%]	0	21	41	62
ACS		3.7	--	--	--
CP-4		.619	1.72	1.58	3.02
CMV		1.6	--	--	--
HIPORE-1100		.225	.804	1.10	1.10

HCl Conc. 1[N]

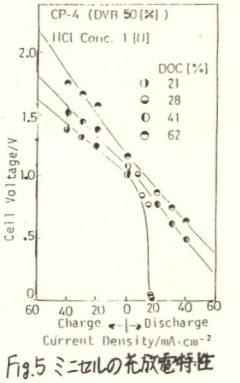


Fig.5 ミニセルの充放電特性

4.参考文献
1) S. Alexander, et al, NASA, CR-135316 (1977)
2) 大矢ら, 電気化学, 52.6, pp.341, (1984)

H. Ohya, Y. Negishi, T. Sawamura

B 222

有機電解液中での各種レドックス対の充放電挙動

山口大学工学部　°田中啓介，森田昌行，松田好晴
奈良教育大学教育学部　松村竹子

1. 目的　前報[1]において、有機電解液中で価数が連続的にかつ可逆的に変化しうる遷移金属錯体を用いて、新しい型のレドックス電池が構成できることを示した。この電池の特徴は、電池反応系が比較的簡単であることと，単電池の出力電圧が高いことにある。本報では、いくつかの実験セルを用いて、正極および負極の充放電挙動を検討した。

2. 方法　レドックス対には、主としてルテニウムの2,2'-ビピリジン錯体（$Ru(bpy)_3(BF_4)_2$）を用いた。有機溶媒には、アセトニトリル（MeCN）を用いた。電解液の電気伝導度を高めるために4級アンモニウム塩を支持電解質として用いた。正極および負極の充放電特性は、隔膜としてポリエステル／ポリ塩化ビニル微孔膜（湯浅電池，YE-US02-4B），またはアニオン交換膜（ネオセプターACH-45T）を有するH型ガラスセルを用いて測定した。電極には、グラッシーカーボンを用いた。また、フロー型セル（三井造船㈱提供）を用いて電池特性を測定した。その際、電極にはカーボンクロス，集電体にはフェノール樹脂結着板を用いた。測定は室温（～25°C）で行なった。

3. 結果　Fig.1は正極特性の一例で1.1Vの定電位でRu(II)錯体の½量をRu(III)に変換するのに相当する電気量（すなわち50%）の充電を行なったのちの放電曲線を示す。1回目の充放電では膜が安定していないため利用率は低かったが，その後のサイクルでは比較的良好な放電特性を示した。他の隔膜を用いたセルでも同様の特性が得られた。これらのことから前報で示したいくつかのレドックス反応のうち Ru(II)/Ru(III) は電池の正極反応として十分利用可能であることが確認された。

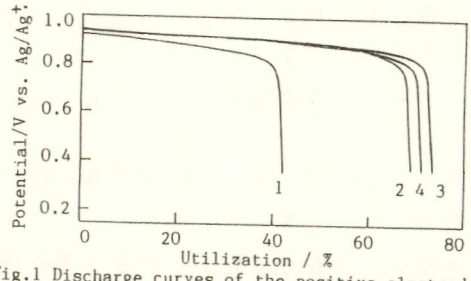


Fig.1 Discharge curves of the positive electrode, H-type cell with anion exchange membrane diaphragm, after 50% charge at constant potential(1.1V), 0.02 mol dm^{-3} $Ru(bpy)_3(BF_4)_2$, 1mA discharge.

Fig.2はフロー型セルを用いて3.0Vの定電圧で50%充電を行なった後の放電曲線である。この結果と正極および負極それぞれの単極試験の結果より、この電池の充放電特性は主に負極の特性に支配されていることがわかった。

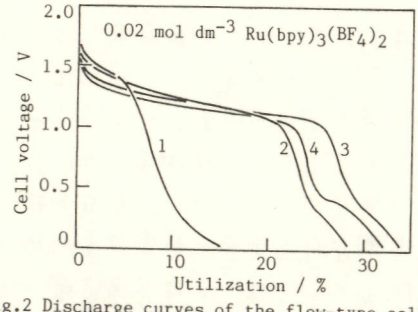


Fig.2 Discharge curves of the flow-type cell, after 50% charge at constant voltage(3.0V), 1 mA discharge.

文献

1) 松田好晴ら，電気化学協会第52回大会（山梨）講演要旨集 P.87, B207 (1985)；松田好晴ら，電気化学，53，印刷中(1985).

K. Tanaka, M. Morita, Y. Matsuda, T. Matsumura

B 223

窒化チタン薄膜電極の表面構造と Cr^{2+}/Cr^{3+} レドックス反応

大阪大学基礎工学部　東 正志・中戸義禮・松村道雄・坪村 宏

（目的）　太陽エネルギーの変換・貯蔵には太陽電池と二次電池との組み合わせが一つの有力な方法であるが，レドックスフロー型二次電池はこの目的に合ったものとして重要視されている。現在，この種の二次電池として炭素フェルト電極を用いたFe-Cr系のものが開発されてきている[1]が，負極の電極触媒能などにまだ問題がある。我々は炭素にかわる電極材料として窒化チタン（TiN）など遷移金属窒化物・炭化物について検討してきた[2]が，今回はTiN電極の表面構造と電気化学的特性について調べた結果を報告する。

（方法）　TiN薄膜は反応性スパッタ蒸着法で作製した。基板の炭素板を研磨・脱脂後，スパッタ装置内でN_2プラズマによるエッチングを行ない，この上にN_2雰囲気中でTi板をターゲットとしてスパッタ蒸着した。得られた膜の表面状態は，ESCA（島津，ESCA750），X線回折，SEM（明石，ALPHA30A）を用いて調べた。

（結果）　作製した薄膜について深さ方向の組成分布をESCAで調べたところ，図1に示すように，膜内部ではTi:N:Oの比がほぼ1:1:1となり，表面付近では酸素が多かった。Ti2pピークの化学シフトから，表面付近ではTiO_2がかなり生成しているが，膜内部ではTiNとなっており，膜内部にみられる酸素はESCA装置内の汚染酸素によるものであることが確認された。他の方法で作ったTiN（宇部興産製熱CVD膜など）も同様の結果を示した。SEM（分解能～100 Å）によると，スパッタ膜はほぼ均一で，粒子構造は見えなかった。X線回折の結果，膜はアモルファス状態であった。また，膜は10^{-6} Ω cmのオーダーの抵抗率を示した。

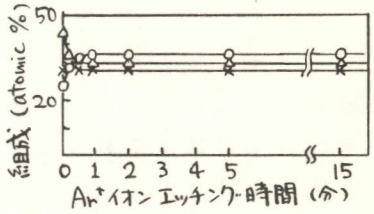


図1. ESCAによる組成分布
○:Ti, ×:N, △:O

図2に TiN上とグラッシーカーボン（GC）上での Cr^{2+}/Cr^{3+} レドックス反応のサイクリックボルタモグラムを示す。GCに比べTiN上ではアノードピークとカソードピーク間の電位差が小さく，またピーク電流が大きく，TiNが高い触媒活性を示すことがわかった。

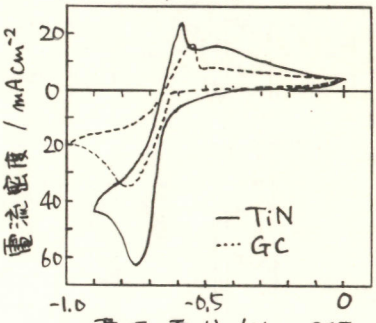


図2. Cr^{2+}/Cr^{3+} レドックス
1M $CrCl_3$ - 3M HCl, 50 mV s^{-1}

H_2発生に関しては，GCに比べTiNでの過電圧はやや小さいが，Cr^{2+}/Cr^{3+} レドックス電位付近でのH_2発生電流は小さく殆んど問題にならない。ただ，このH_2発生電流は松田ら[3]の示したように経時変化をし，立ち上がり電位が徐々にアノード方向にシフトすることが観測された。

1. 小沢丈夫ら，電化　51　189（1983）
2. 松田好晴ら，電化　50　258（1982）
3. 東正志ら，日本化学会第50春季年会 予稿集I, P.231

M. Azuma, Y. Nakato, M. Matsumura, H. Tsubomura

B301　強制循環系における気泡発生のある縦型電解槽内の電流分布解析

ペルメレック電極株式会社　東工大総合理工　　錦　善則　青木幸一，徳田耕一，松田博明

（目的）　工業電解槽において発生する気泡は、槽内に滞留、分布し、溶液抵抗の増大を招く。　静止溶液中での気泡発生に伴う縦型電解槽内の電流分布解析は、Tobiasによってなされたが、工業電解では一般に自然或いは強制循環により反応溶液を供給する為、その供給速度及び気泡率の変化に伴う流速変化を考慮する必要がある。　本報では、図1に示す平板の作用極、対極及び後者に接する隔膜から成る縦型電解槽を想定し、作用極には1次関数近似及びButler - Volmer型の過電圧を与え、強制循環条件での電流分布を解析し、気泡率とセル電圧の関係を求めた。

（方法）　図1で、電流は電極面に垂直に流れ、電極抵抗は小さく無視できるとする。　気泡率εと気泡を含む溶液の抵抗率$\rho_l(y)$との関係はBruggemannの式で与える。　気泡と溶液の上昇速度は等しくυとし、υ及びεは高さ方向yに関してのみ変化すると仮定すれば、気泡及び溶液の物質収支より（1）式を得る。

$$i = (\upsilon_0 / C)(1-\varepsilon)^{-2}(d\varepsilon/dy) \qquad (1)$$

ここでiは電流密度、υ_0は槽下端の溶液供給速度、Cは比例定数であり、理想気体で電流効率を100%とすれば、$RT/nFP\,d_1$に等しい。

（結果）　セル抵抗rは隔膜の有無、過電圧の型に依らず、（2）式で近似される。

$$r = (2/5\,\varepsilon_h)\{(1-\varepsilon_h)^{-\frac{3}{2}} - 1 + \varepsilon_h\} + \mu \qquad (2)$$

ここでε_hはセル上端でのεを示し、μは隔膜及び過電圧に相当する変数である。図2には（2）式の$r-\mu$をε_hに対し実線で、又比較の為に静止溶液中で同様に導かれる関係を破線で示した。　ε_hの増加に伴い、rは急激に増加するが、強制循環系の方が同じrの値に対しε_hが小さくなる。　又、rの最小値となる最適距離d_1が強制循環系でも存在し、その値は静止溶液系での値の約1/4に等しい。y方向の電流分布はμの値に大きく依存し、μの増加に伴い均一化する。

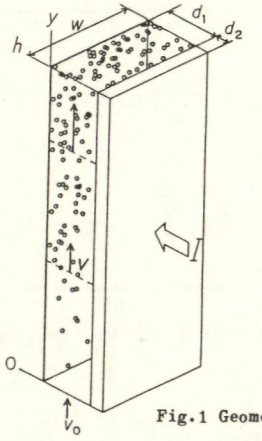


Fig.1 Geometry of the model cell.

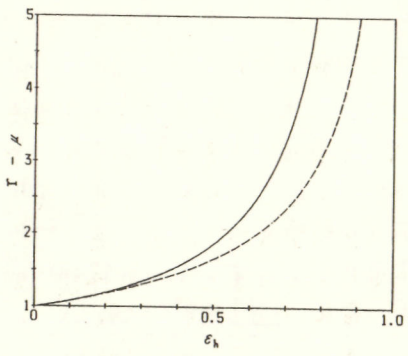


Fig.2 Variation of the cell resistance with ε_h.

Y. Nishiki, K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda

B 302

炭素繊維の水溶液電解における電極特性と黒鉛結晶性

豊橋技科大　○前田康久，川端和昭，稲垣道夫

1. 炭素繊維は出発原料，熱処理によって黒鉛結晶性が大きく変化することが知られており，電気化学的特性も結晶性に強く依存することが予想される。本研究では，炭素繊維の電極特性と黒鉛結晶性との対応を調べるために，炭素繊維／電解液界面の微分容量特性に注目し，電解に伴う微分容量の変化挙動を検討した。

2. 1500～3000 °Cの種々の温度にて熱処理されたメソフェーズピッチ系炭素繊維（呉羽化学製）を電極として用いた。白金を対極，飽和カロメル電極を参照極とした。微分容量は，定電流パルス（−2.5 mA, 巾 10 ms）を与えた際の，パルス off 直後の電位減衰の勾配より求めた。

3. 図1は 0.2M Na_2SO_4 水溶液において 0.0 V → 2.0 V → 0.0 V なるサイクリックな電解（走査速度：10 mV/s）を行った後の微分容量の変化を C/C_0 で表し，（C_1：電解後，C_0：電解前の微分容量）これを炭素繊維の熱処理温度（HTT）に対してプロットしたものである。炭素繊維ではアノード酸化によって微分容量の顕著な増加がみられた。これは CO_2 ガス発生に伴う表面積の増加によるものと思われる。また増加率はHTTの低いものほど大きくなる傾向を示しており，黒鉛結晶性の低い炭素ほど酸化されやすいことを示唆しているようにみえる。なお白金線での C/C_0 は 1.0 であった。図2は 1M KOH 水溶液において 0.0 V → 1.4 V → 0.0 V なる電解を行った後の C/C_0 と HTT の関係である。この場合もアノード酸化により微分容量の増加がおこり，黒鉛結晶性の低い炭素繊維が大きな増加率を示した。図3は 3M KBr 水溶液において 0.0 V → 1.0 V → 0.0 V なる電解を行った後の C/C_0 と HTT の関係である。2700 °C 以上の高温にて熱処理された結晶性の高い炭素繊維では電解により微分容量の減少がみられたが，これは臭素の吸着に起因するものと思われる。

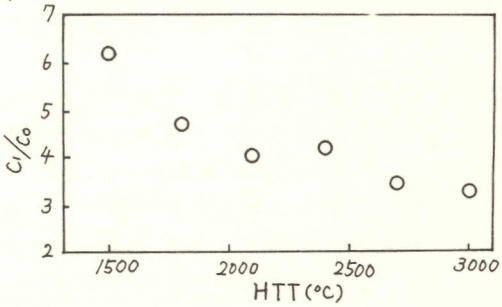


図1. Na_2SO_4 水溶液中における C/C_0 と HTT の関係

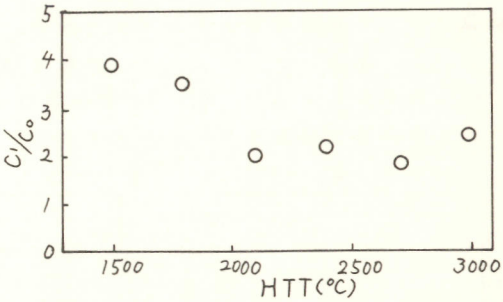


図2. KOH 水溶液中における C/C_0 と HTT の関係

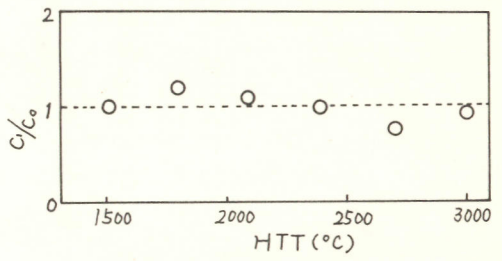


図3. KBr 水溶液中における C/C_0 と HTT の関係

Y. Maeda, K. Kawabata, M. Inagaki

B 303

水溶液電解におけるオゾンの生成（その２）

横浜国立大学　工学部　　岡田佳巳、神谷信行、○太田健一郎

１．目的　殺菌剤・漂白剤として酸化力が強く反応後無害な酸素に変化するオゾンの利用が注目されている。オゾンは工業的には無声放電によって作られており、より簡便なオゾン発生装置の開発が望まれている。本研究では電解法を見直すことを試みており、本報告では電極材料として酸素過電圧の大きな白金、電解質として硫酸を用いた時のオゾン発生の挙動を電極電位を中心に解析し、電気化学的な基礎データを得ることを目的とした。

２．方法　電極材料としては純度99.9%の1mmφの白金線を用い、テフロン製熱収縮チューブによって所定の幾何面積に規制した。電解液は4.8Mの硫酸水溶液とした。恒温槽を用いて電解液の温度を一定に保ちながら定電流密度で電解を行ない、アノードより発生したガスをガスビュレットに捕集した。オゾンの定量は、採取したガスをヨウ化カリウム溶液中を通して接触させ、オゾンによって酸化されたヨウ素を0.1Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定して行なった。電極電位の測定はカレントインタラプターを用いて行ない、参照極は予め各温度における可逆水素電極との電位差を測定した銀－塩化銀(2M KCl)電極とした。

３．結果　Fig.1に定電流電解におけるアノード発生ガス中のオゾン濃度の電流密度依存性を示す。電解液の温度が低い程オゾン濃度は高く、また電流密度が大きい程高い濃度を示す。得られたアノード発生ガス中のオゾン濃度は10～25mgdm^{-3}であった。Fig.2にはオゾン生成に要した電流値のターフェルプロットを示す。電流値はガス発生速度とオゾン濃度より、オゾン発生を６電子反応として求めた。このオゾン発生電流を得るのに必要であった全電流値における電位をカレントインタラプター法により液抵抗を補正して求め電極電位とした。電極電位を一定とした場合、温度の高い方がオゾンの発生速度は大きいことがわかる。また、ターフェルのｂ係数は90～100mVdec^{-1}で、酸素発生のｂ係数130mVdec^{-1}より小さな値となった。Fig.3は電極電位を2.75V(vs.RHE)で一定とした場合の各温度におけるオゾン発生速度をアレニウスプロットしたものである。この図の傾きから求めた活性化エネルギーは、84.2kJmol^{-1}であった。

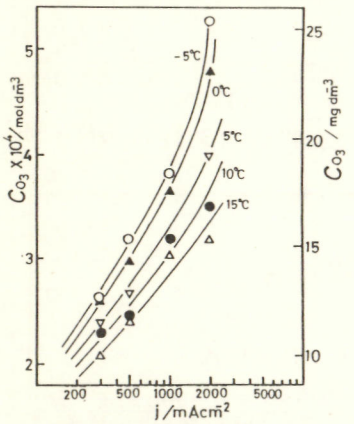


Fig.1 Dependence of ozone concentration on total current density

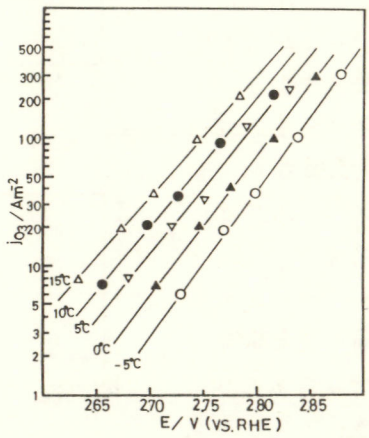


Fig.2 Tafel plot of ozone generation current

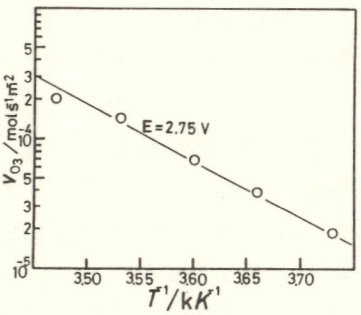


Fig.3 Arrhenius plot of ozone generation rate

Y.OKADA, N.KAMIYA, K.OTA

B 304　酸化チタンの固溶による塩水電解用酸化イリジウム系電極の高性能化

横浜国立大学 工学部　°苅込時夫、高橋正雄

目的　平衡論的に優先する酸素発生を抑え、目的とする塩素の発生を高揚させる塩水電解用高性能アノードはソーダ電解を初めとしクロレート電解、海水電解に活躍する電極材料である。本研究は白金／酸化イリジウム系材料の特徴とその電解使用による特性劣化を酸化チタンの固溶で補う方策を扱う。

方法　シュウ酸エッチングした 1.6mmφチタン線を電極基体とし白金族を熱分解被覆して試験極を調製。白金、イリジウムの塩化物のブタノール溶液（金属換算 50mg／cm^3）、チタン酸ブチルのブタノール溶液の3種を用意、所定の組成比に混合して塗布液とする。これにチタン基体を浸せき・塗布、100°C 乾燥、450°C 熱分解を1〇回繰返えし、450°C、1時間の熱処理を行って Pt／IrO_2／TiO_2系電極を調製。0.1Mの低濃度食塩水中で無隔膜電解を行い、溶液中の有効塩素を求め電解電気量とから塩素発生効率を算出。試験電極は 0.5cm^2、食塩水 200cm^3、10A／dm^2(50mAh) での1時間電解、塩素の理論生成量 1.87 m当量(332ppm) のうすい有効塩素濃度と0.04cm^2の小さい白金対極表面積とで還元による誤差を抑えた。

結果・考察　代表的な白金／酸化イリジウム(金属Ir30%)への酸化チタン固溶の効果を検討した。表1は塩素発生効率と電解中のその劣化に対する効果を示す。TiO_2を固溶しない電極の調製後電解初期の効率は A：70%であるが30時間位の回分電解を行うと A'の14%に劣化して以後はかわらない。これは酸素・塩素両過電圧およびその変化から理解できる。TiO_2を30%固溶させると B：97%で劣化した定常的な効率も B'：62%を示し効果が現われている。さらに70%もTiO_2を固溶させると C：99%で劣化しても C'：83%を長期間持続し効果は著しい。図1はこれら各電極の 0.2V～1.4V vs RHE、脱酸素、1M硫酸、25°C、0.1V／sのボルタングラムを示す。A からA'への効率低下は白金に近い表面への移行を思わせ、B からB'への変化は電解にともなう有効表面の増大を示す。70%TiO_2固溶のC は A、Bとは全くちがった表面を思わせ、長時間電解や硫酸中酸素発生による加速劣化後も(C')ボルタングラムは全く変化せず、効率低下が小さいことを裏書きする。以上、70%ものTiO_2の固溶で長期間高性能を発揮する電極となるが、酸化パラジウム系には効率、過電圧の面で及ばない。

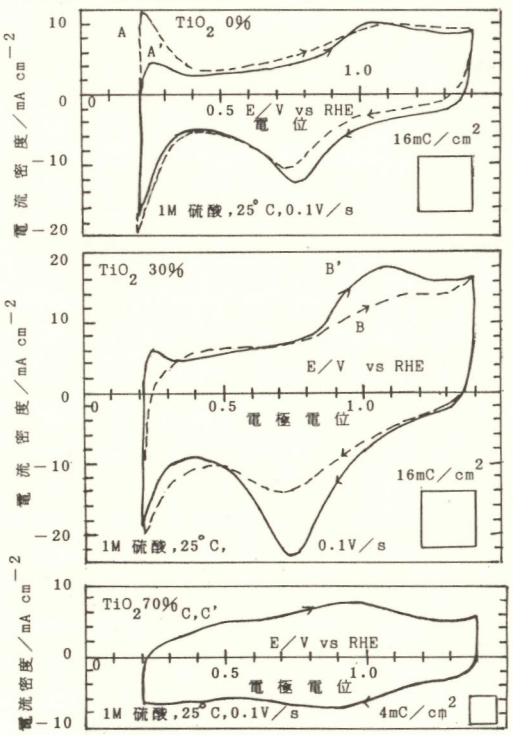


図1　白金／酸化イリジウム系電極への酸化チタン固溶の効果 [Pt (70%)／Ir (30%)] −TiO_2(x %)
A：x=0%, B：x=30%、C：x=70%(電解劣化前)
A'、B'、C' 同上（電解劣化後）

表1 白金／酸化イリジウム系電極への酸化チタンの固溶による塩素発生効率の向上、耐久性の向上、塩素・酸素過電圧特性への影響　[Pt／Ir(30%)] −TiO_2(x %)

TiO_2 (x%)		塩素発生効率(%)	η_{Cl_2} (V)	η_{O_2} (V)	△／V
0	A	70	1.28	1.65	0.37
	A'	14	1.53	1.66	0.03
30	B	97	1.26	1.65	0.39
	B'	62	1.28	1.59	0.31
70	C	99	1.30	1.65	0.35
	C'	83	1.33	1.63	0.30

塩素発生効率：0.1M 食塩水,25°C,10A／dm^2,1時間電解
塩素過電圧：同上電解条件下でのAg／AgCl,KCl飽和基準電極照合の電位、塩素発生効率補正済
酸素過電圧：1M 硫酸、10A／dm^2でのAg／AgCl電極照合の電位
△　：酸素過電圧と塩素過電圧(上記) の差

T.Karikomi , M.Takahashi

B 305　硫酸系酸素発生用白金族被覆チタン電極の損傷と基体チタンの責任

横浜国立大学 工学部　°苅込時夫、高橋正雄

目的　金属の電解採取、メッキや有機電解など、カソードでの還元反応を目的とする電解プロセスを構成するための対極アノード反応として硫酸などの酸性電解液での酸素発生反応がえらばれることが多い。この場合の不溶性電極は鉛系が用いられるが、これでは満足できないときに白金族の金属や酸化物・複合酸化物をチタン基体に薄くミクロン単位に被覆した複合電極に性能と経済の両面から強い期待がかけられる。既に酸化イリジウム系被覆チタン電極は耐久性と低過電圧の両特性がよろこばれ、1M硫酸、40°C、1A／cm^{2}の電解での損耗は金属Ir換算 0.03μg／Ahに過ぎず、1mg／cm^2(10g／m^2)、0.5μ担持させた電極は上記条件の電解で3万3千時間(4年弱)も使用可能が見込まれる。しかし、硫酸濃度が2M以上となったり、電解液に有機物が含まれると損耗は加速されて実用には耐えない。ここで有機物は白金族被覆の問題であるが、酸濃度上昇による異常損耗は基体チタンの問題である。上記の1M硫酸中でも初期損耗から0.03μg／Ahが見込まれ、3万3千時間の稼動が期待されるのに実際には8千時間で電解不能となり、4M硫酸では1千時間で白金族被覆を残存して使用不能となる。これらは基体チタンの責任である。

方法　電極の損耗は白金族被覆と基体の使用環境下の安定性と両者の接合部の安定性で左右される。一般には腐食性がはげしい塩酸よりチタンは硫酸が苦手であり、特に高濃度での耐食性は劣る。しかし、空気中での熱分解コーテイングで白金族を被覆する場合にはチタン基体表面には安定な酸化チタン(ルチル)の被膜が生成し、特に白金族が被覆されなかったピンホール部では厚く成長して安定性を向上する優れた資質をもつ。これらを明らかにするため、白金族被覆バルクの損耗特性が明らかな白金金属被覆チタン電極で検討する。シュウ酸エッチングした 1.6mmφ純チタン線を基体とし、塩化白金酸のブタノール溶液(金属Pt 50mg／cm^3)に基体を浸せき塗布、100°C 10分間乾燥、300°C 10分間熱分解を10回繰返し、約1mg／cm^{2}担持のチタン 300°C酸化処理の試料電極を多数製造する。これを 300°C～650°Cの各温度で1時間酸化処理し接合部の安定化処理のちがう電極を調製、耐久性向上と1Mから4Mへの硫酸濃度上昇による損耗加速を明らかにする。白金担持量はケイ光 X線微小部膜厚計で測定、50～100Ah電解後の損耗を求める。

結果・考察　図1は白金被覆の熱分解温度を300°Cにして調製したものを650°Cまでの各温度で1時間酸化処理した同一条件の試験電極各4本の40°C、1A／cm^{2}での酸素発生電解を1M硫酸で100時間(Ah)、4M硫酸で50時間(Ah)行った場合の白金担持量の減少を求めAh当りの損耗原単位(平均値)として示している。1M硫酸中の白金バルクの損耗は5μg／Ahの点線であるが、300°C処理電極は6.5μg／Ahで少し大きい。高温で酸化処理すれば約4μg／Ahとなり白金バルクの損耗となり少し小さい。この使用条件(濃度、温度、時間)ではチタン基体は完全で白金被覆の耐久性で左右される。しかし硫酸を4M とすると、白金バルクの損耗は4μg／Ahと却って小さくなるのに、300°C電極では白金線の3倍以上の14μg／Ahの損耗をを示し、チタン基体接合部の損傷による担持白金の損耗が支配的となる。酸化処理温度を上げれば接合部は安定化され白金バルクの損耗に近づくが、約2倍の損耗を示す。4M硫酸中では純チタンを基体とする限り酸化処理で白金被覆の耐久性を充分に発揮することはできない。また、600°C以上で熱処理すると担持白金の相当部分はチタンと合金化、拡散するためか50Ah間の損耗は少いのに、予期した電解寿命は達成されず、約3割の白金を残存担持しながら電解不能となる不都合がある。

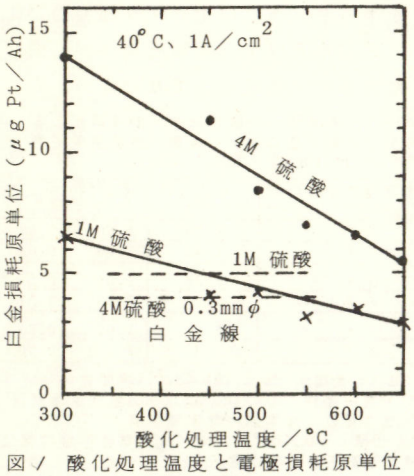


図1　酸化処理温度と電極損耗原単位

T.Karikomi, M.Takahashi

B 306

ガス拡散電極による酸素発生

山梨大学工学部　本尾　哲，○平田芳樹，古屋長一

【目的】　ガスの発生する電解槽では、電解液中に発生する気泡によるバブルエフェクトが高電流密度、低過電圧化を妨げる。しかし、ガス拡散電極は優れた気液分離能を持つため、ガスを気室側に１００％発生させることができ、高電流密度、低過電圧で電解が行なえる。これまで、ガス拡散電極を用いた水電解法（ＧＡＤＥ法）を行ないその効果を実証した。今回は比較的特性の良かった、アルカリ電解液における酸素発生極のみの電位経時変化を調べることを目的とした。

【方法】　使用したガス拡散電極は、カーボンブラックをＰＴＦＥではっ水処理したガス通過層（ＧＳＬ）と　触媒を担持した親水性の反応層（ＲＬ）の二重構造となっている。触媒にはＮｉ超微粒子を用い、7.96mg/cm^2 担持した。反応層の面積は12.56cm^2 、極間1.0mm 、電解液側を約 1.0kg/cm^2 に加圧し、電解液流通型セルを用いて、定電流密度で電解を行ない浴電圧、水素極基準の単極電位を測定した。

【結果】　図１に電流密度 1 A/cm^2 、図２には 0.5 A/cm^2 および0.25 A/cm^2 のときの電極電位の経時変化を示した。1 A/cm^{2}では、約50時間の電解で酸素発生極電位は約2.0 V になり、この時の直線の傾斜は 4.1 mV/h である。 0.5A/cm^{2}の時は、約 700時間の電解で酸素発生極の電位は約 2.0V となり、直線の傾斜は0.34mV／h である。　0.25A/cm^{2}では 800時間で酸素発生極電位が1900mVとなった。傾斜は0.25mV/hであった。

時間の経過と共に電解液側にガスが発生し始めるが、その量は全発生量の 0.1％以下であり問題とするに足りない。また、ＲＬの剥離、ＧＳＬの耐水性の減少は見られなかった。

間欠運転を行なうと、電流密度　1 A/cm^{2}では、電解の休止により電位は回復しなかった。しかし、電流密度0.25A/cm^{2}では酸素極電位が1900mV以下の場合、休止させると電位が回復する。６時間の休止の後に電解を行なうと、約50時間で酸素極電位が1900mVに上昇する。この時の傾斜は1.2mV/h である。これを数回繰り返して 200時間以上電解を行なったが電位の傾斜に変化が起こらない事がわかった。

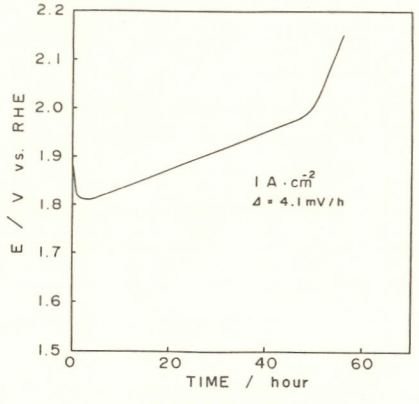


図 1

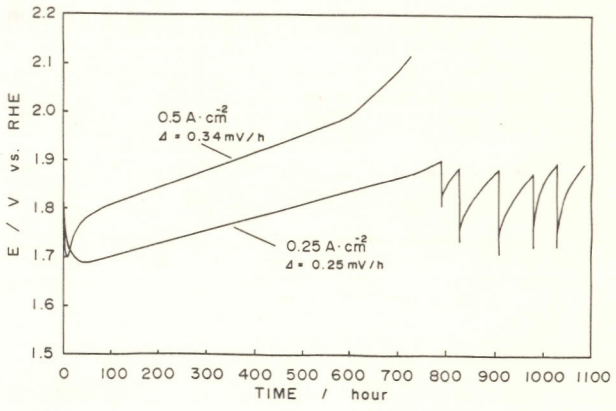


図 2

S. Motoo,　Y. Hirata,　N. Furuya

B 307

ガス拡散電極によるメタノール酸化（その3）

山梨大学工学部　本尾　哲，○青木　譲，古屋長一

〔目　的〕硫酸水溶液中のメタノールをガス拡散電極で酸化すると生成CO_2 は気泡として電解液側に発生することなく気室側に排出される。即ち，バブルエフェクトがなく電流密度を従来の電極より高くすることが可能であることを既に報告した。

本報告ではPt触媒および Ru-Pt触媒を用いたガス拡散電極でのメタノール酸化に対する特徴，および亜鉛イオンのメタノール酸化に対する影響，また長時間安定性を測定し，亜鉛電解用に用いることの可能性を検討した。

〔方　法〕ガス拡散電極は従来法(1)で作った。触媒はカーボンブラックにPtを0.56mg／㎠，或いは，Pt 1mg／㎠，Ru 0.33 mg／㎠担持したものを用いた。電解液は10 vol%のメタノール硫酸溶液に硫酸亜鉛を添加し，硫酸と硫酸亜鉛の濃度比を変化させた。電解液は，一定流速（2.4ml ／min ）で供給した。電流密度は10mA～ 100mA／㎠の間で変化させた。電位は RHE基準とした。測定は50℃で行った。

〔結　果〕図1にメタノール酸化電位の経時変化を示す。補助変数は電流密度である。触媒はPtを0.56 mg／㎠，測定時間は10分とした。測定時間内の経時変化は，殆ど認められない。またメタノール濃度一定で硫酸濃度を変えても，電極電位は同様に安定であった。硫酸濃度は低い程分極値は小さい。図2に10%メタノール 0.5M H_2SO_4 に硫酸亜鉛を加え亜鉛イオンの影響を調べた結果を示す。亜鉛イオンの存在しても分極値に大きい変化はみられない。

Ru-Pt 系触媒（Pt 1mg／㎠，Ru 0.33 mg／㎠）を用いることにより，Pt単味触媒を用いた場合より，約100mV 分極が低下した。この場合にも，亜鉛イオンの存在しても分極値に大きい変化はみられない。図3はPt単味触媒を用いた場合の電位の経時変化を示す。電解液は，通常亜鉛電解収得に用いられる組成のものにメタノールを10vol %添加して用いた。電流密度は 100mA／㎠である。電位は初期の変化を除けば，2日間にわたりほぼ一定であった。すなわち，触媒の被毒による分極の増加は見られなかった。平面電極と異なり，ガス拡散電極の場合は被毒があまり進行せず安定な電位でメタノール酸化反応が進行するものと思われる。また，亜鉛の電析状態は，10vol %のメタノールの存在によって良好になる。

(1)本尾，青木，古屋，電気化学協会1984年秋季大会，E128，1984

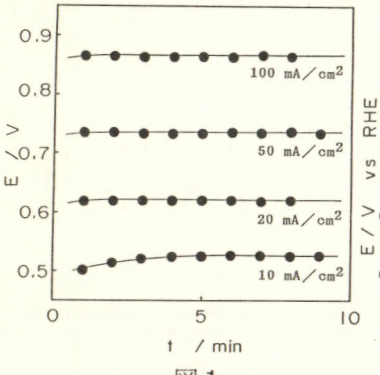


図1

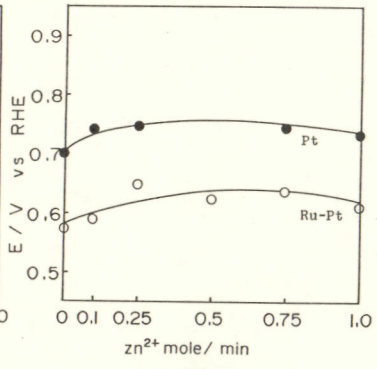


図2

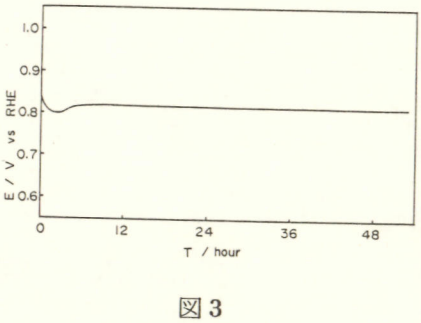


図3

S. Motoo,　M. Aoki,　N. Furuya

B 308

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６報）　カスケード方式による電解

北海道大学工学部　○佐々木　健、　石川達雄

目　的

著者等は、希薄溶液から重金属を回収するために、標記電解槽を考案し、主として希薄硫酸銅溶液の電解に適用してその性能を調べてきた。希薄溶液の電解の場合には、電解速度と電流効率の向上のために、物質移動を促進したり電解槽の単位体積あたりの電極面積を大きくするなどの方策が必要になる。更に、電解の進行に従って注目する金属イオンの濃度が低下すると共に、溶液のＰＨ変化と相俟って、電気伝導度の変化も起こるため、電解条件を変えなければならない。

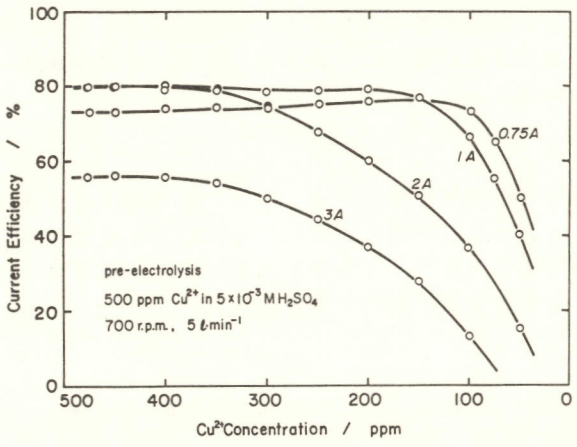
前者に対して、ヒレつき電極を回転し、しかも二重電極機能にして積層させることによってほぼ満足のゆく結果を得て既に報告している。後者の問題に対して、濃度の低下と共に電解電流を段階的に低下させるカスケード方式による電解法が考えられる。本報告では、種々の電流値で500 から10 ppmまで電解を試み、濃度に対応した最も適切な電流値を選定し、その電流値で電解した場合の各種槽特性を求めた。

方　法

電解槽は内径 6cm　の円筒であって、５個の回転電極を４個の静止電極と極間3 mmで交互に積層し、上下に端子電極を配した構造をしており、溶液は下部から流入し、上部でオーバーフローする。尚、１個の電極の機能面積は約21 cm^2である。電解に先だって、500 ppm の銅溶液中でおよそ－250 mV（Ａｇ／ＡｇＣｌ電極照合），10000 クーロンの予備電解を施した。30ｌの100 または500 ppm の銅溶液を5 ｌ・min^{-1} で循環させながら、前者は10 ppmまで、後者は100 ppm まで定電流電解をし、銅濃度、槽電圧の時間変化を調べた。電流は0.15から3Aの範囲で変化させた。

結　果

一般に高電流で電解すると電解所用時間は極めて短くなる。しかし、濃度が低下すると電流効率が低下し、電解の平均電流効率は低くなる。　図に種々の電流値で電解した場合、濃度が500 から100 ppm まで低下する間の電流効率の変化を示した。図から、濃度低下の過程で最も高い電流効率を与える電流値が存在することがわかる。すなわち、500 から300 ppm まで2A、300 から150 ppm まで1A、150 から100 ppm までは0.75A である。



この電流値で30ｌ溶液を500 から100 ppm まで電解するのに要する時間は61分、平均電流効率は79.1％、エネルギー消費は5,1 kwh·kg^{-1} となる。　100 から10 ppmまでも同様に段階的に電流値を下げる電解では、それぞれ、78分、71.7％、3.0 kwh·kg^{-1} を示した。高電流電解に比較して、電解所用時間は少々長くなるけれども他は好結果を示した。

T. Sasaki ,　T.Ishikawa

B309　二重電極電解槽によるアルミニウム電解プロセスの開発

（第８報）、管積層型槽壁構造の問題点とその対策

北海道大学工学部　西村和雄、近田昭一、成田敏夫、○石川達雄

目　的

塩化物系溶融塩から工業的にアルミニウムを溶融状態で電解採取する際、省電力のため二重電極電解槽型式を採る必要がある。しかし、それが故に予め配慮すべき諸問題が存在する。就中、最も重要なものとして、槽壁構造の如何が上げられる。即ち、常温で構築された多孔質の槽壁は、浴温が７００°～８００℃の操業温度に達すると、室温との温度差を支えて、電解浴の一部は、その状態図に応じた温度域まで槽壁内へ浸透する。その結果、槽壁内の熱伝導が大幅に増大するとともに、端子付電極間の短絡電流も増加するので、二重電極電解槽としての性能すなわち槽効率は、予想外に低下する。

著者等は、この浴浸透槽壁に関わる性能低下を極力抑制するため、最内壁としての再結晶アルミナ・タイルの耐浴性を実験的に確認するとともに、中間壁構造として、粒子充填型の実験的検討を経て、一端封じの管を多数積層していく構造の所謂、管積層型を考案した。この槽壁構造の有用性は、浴浸透時の伝熱特性から十分に確認されたけれども、その後、５区画３００Ａ電解槽による電解実験準備中に、電解浴が流出するという再三の教訓を通じて、この構造におけるスケールアップ時の問題点が明かになり、その対応策の確立が急務になった。本報は、それらの問題点と対策をまとめたものである。

問　題　点

①．昇温時の熱膨張；例えば、電極の横断面が一辺１ｍの正方形とする。このグラファイト電極（Ｇ）を取り囲むように、再結晶アルミナ・タイル（Ａ）が最内壁を形成し、これに10cm厚さの石英管積層部（Ｑ）が中間壁を構成する。これら材料の熱膨張係数（$\times 10^{-6}$／℃）は、Ｇ：2.5，Ａ：8.1，Ｑ：0.5 である。常温で構築された各部は、電解槽の作動中、Ｇ：750，Ａ：700，Ｑ：600 ～200 ℃の温度域に保持され、中心から最外壁へＧ：0.91，Ａ：2.73，Ｑ：0.02mm，合計3.7 mm程度膨張する。　②．Ｔ形コーナの空隙；一端封じの石英管は、コーナにおいて、隣辺の管とＴ形で接する。前記各部の熱膨張により、この接触点は3.6 mmの間隔で離れるので、最外壁に通ずる連続的空隙を生じ、電解浴注入に際し致命的な流出路を与える。

③．管積層壁の熱容量；通常の肉厚（径比1.3 程度）を有する中空の管を積層させると、槽壁全体の熱容量は空気の比熱を無視して、石英壁の約37％になる。また、中空の管壁が破損した場合には、開放端に向かって浴の流出路を与える。

対　策

①．最外壁あるいは支持具の間に耐熱性の膨張吸収層を挿入する。　②．最外露出部を高温時に、石英粒子と飽和食塩水とから成るペーストで封じ内側の空隙部に食塩粒子を充填させたのち、電解浴の注入を行なう。　③．管の中空部に食塩粒子を充填させる。なお、積層管内に熱電対を配し、槽壁内の温度分布を看視することが安全のため有効であった。

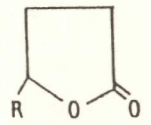
K.Nishimura , S.Konda , T.Narita, T.Ishikawa

B 311

リチウム二次電池用γ-ラクトン系電解液の特性

NTT 茨城電気通信研究所　　○鷲島真一，山木準一

1. 目的 Li二次電池への適用を目的にγ-ラクトン類(図1)を溶媒に用いた電解液の特性を検討した。γ-ラクトンとしてγ-ブチロラクトン(BL)，バレロラクトン(VL)およびオクタノイックラクトン(OL)を用いた。溶質には$LiClO_4$を使用した。



R=H, BL
R=CH_3, VL
R=n-C_4H_9, OL

図1. γ-ラクトン類の構造式

2. 方法 電解液は蒸留溶媒に溶質を溶解させたものを用いた。Liの充放電効率(E_a)は作用極としてPt極を，対極および参照極としてLiを用いたセルを作製し，Pt極に予め一定量のLiを析出させた(2.4C/cm²)後，その一部(0.6C/cm²)を0.5mA/cm²の定電流で充放電させ式(1)より求めた[1]。式(1)においてQexはサイクル開始時のLi過剰量，Qpsは充放電容量，nは見掛け上100%の効率を示すサイクル数である。

$$E_a = (Q_{ps} - Q_{ex}/n) / Q_{ps} \times 100 \quad (\%) \quad (1)$$

3. 結果 $LiClO_4$-γ-ラクトンの導電率(K)は分子体積が小さく粘度が低いラクトンほど高かった(BL>VL>OL)。低粘度エーテルであるテトラヒドロフラン(THF)を混合するとKはγ-ラクトン単独に比較して向上し1.2~4.0倍の値を示した(図2)。BL/THFの場合，混合による誘電率の減少により$LiClO_4$の解離度は小さくなるが，Li^+イオンの移動性は向上し極限Li^+イオン導電率は15.3(BL)から30.5(BL/THF) S cm² mol⁻¹に増加した。$LiClO_4$-γ-ラクトン中におけるE_aと溶媒の酸化電位(E_{ox})の関係を図3に示す。E_{ox}から予想したLiに対する耐還元性[1]が高いラクトンほど高いE_a値を示した(VL>BL>OL)。THFを混合するとE_aはγ-ラクトン単独に比較して向上し，特にBLの場合，最もE_a向上の度合が高く(約10%)THF単独の値に近かった。また，BL/THF混合系におけるLiの析出形態はBL単独より平滑性が良好でありTHF単独の析出形態に類似していた。測定の結果をまとめると導電率はBL/THF>BL>VL/THF>VL>OL/THF>THF>OLであり，Liの充放電効率はBL/THF≈THF>VL≈VL/THF>OL/THF>BL>OLであり，BL/THF混合系が良好な電解液特性を示した。

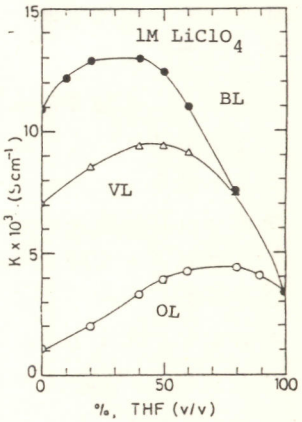


図2. $LiClO_4$-γ-ラクトン/THFの導電率(K)

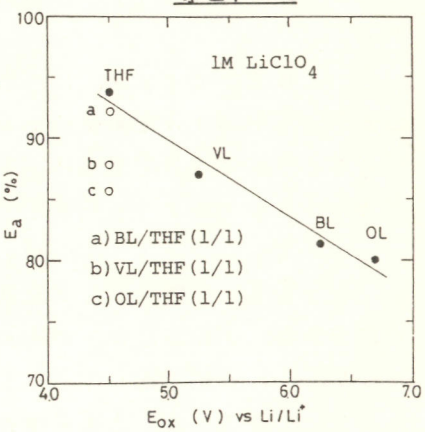


図3. $LiClO_4$-γ-ラクトン系電解液中でのLiの充放電効率(E_a)

1) V.R.Koch: J.Power Sources, 6, 357 (1981)

S.Tobishima, J.Yamaki

B 312

Li／TiS_2電池特性に及ぼす電解液へのクラウンエーテルの添加効果

山口大学工学部　°林田浩孝，森田昌行，松田好晴

1．目的　常温型リチウム二次電池の開発をめざして種々の電解質塩－有機溶媒の組合せが提案されている。Li^+イオンと強く配位するクラウンエーテルを電解液に添加した場合のリチウム極の充放電特性に及ぼす影響なども検討されているが、電解液組成の正極特性に及ぼす影響については不明な点が多い。本研究ではTiS_2極の充放電特性に及ぼすクラウンエーテルの添加効果について検討した。

2．方法　電解液溶媒にはプロピレンカーボネート(PC)または、これにテトラヒドロフラン(THF)を混合した溶媒を用い、添加剤として12クラウン4(12C4)および15クラウン5(15C5)を使用した。電解質塩には過塩素酸リチウム($LiClO_4$)を1 mol dm^{-3} の濃度で用いた。正極活物質にはTiS_2を用い、TiS_2 50mg、黒鉛粉末10mg、テフロン粉末5mgを混合し、プレスすることによって正極合剤を得た。試験セルはテフロン樹脂製の2極式セルを用いた。負極にはニッケル網にリチウム箔を圧着したものを用い、正極と負極の短絡を防ぐためポリプロピレン不織布をセパレーターとして使用した。充放電は0.5 mA cm^{-2} の定電流下で行ない端子電圧が1.0Vに達するまで放電し、続いて同じ電流密度で3.5Vまで充電する操作をくり返した。これらの実験はすべてAr置換されたドライボックス内で行なった。

3．結果　Fig.1 はPCに12C4および15C5を添加したときの電気伝導度の変化を示したものである。12C4および15C5とも1 mol dm^{-3} 添加したとき、伝導度は極大を示した。これはクラウンエーテルがLi^+イオンに強く配位し、これにより電解質の解離が促進され、また、イオンの溶媒和半径が小さくなることによりイオンの移動度が大きくなるためと思われる。

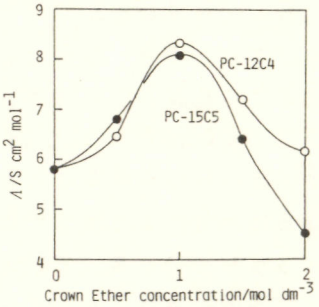


Fig.1 Molar conductivity(Λ) of $PC/LiClO_4$(1 mol dm^{-3}) solution containing the crown ether.

Fig.2 はPCおよびPCに12C4を添加した電解液系での Li／TiS_2電池の充放電曲線である。PC単独系の場合、5回目のサイクルで充放電容量は低下したが、12C4を添加することによって充放電特性は向上した。TiS_2の放電反応が1電子反応であると仮定すると、その質量から計算した理論放電容量は約18時間である。PCに12C4を添加した系においてはサイクルを繰り返しても充放電容量はほとんど変化しなかった。充放電後の正極の化学分析およびX線回折などの結果から、クラウンエーテルの添加効果を考察した。

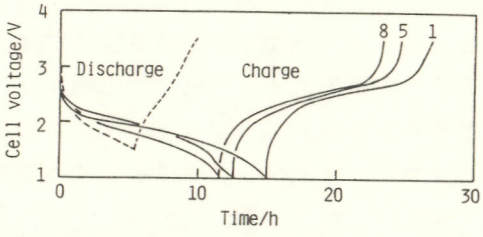


Fig.2 Charge-discharge curves of the Li/TiS_2 cell, i = 0.5 mA cm^{-2},
—:$PC/LiClO_4$(1 mol dm^{-3})+12C4(1 mol dm^{-3}),
----:$PC/LiClO_4$(1 mol dm^{-3}) (the 5th cycle).

H. Hayashida, M. Morita, Y. Matsuda

B313

フッ化グラファイト正極の放電特性と結晶性

京都大学工学部　○中島 剛，萩原理加，渡辺信淳

1．目的

リチウムーフッ化グラファイト電池の放電反応はLiイオンのフッ化グラファイト正極へのインターカレーションによって進行するので．フッ化グラファイトの結晶性はLiイオンのインターカレーション即ち電池の放電特性に大きな影響を及ぼす．そこで本研究では結晶性の異なるフッ化グラファイトの放電曲線から，結晶性と正極過電圧，電位平坦性，利用率などの関連性を考察し，放電特性の改良を試みた結果について報告する．

2．方法

天然グラファイト，石油コークス，熱処理によりグラファイト化した石油コークスを300～600℃でフッ素化してフッ化グラファイトを合成し，Liを対極とした有機溶媒電池を組み，フッ化グラファイト正極の放電曲線を求めた．出発炭素材の結晶性はX線回折で，またフッ化グラファイトのX線回折，^{19}F-NMR，ESR測定を行って，放電特性と結晶性の関連を調べた．

3．結果

a．同じ炭素材から合成された2種のフッ化グラファイト$(CF)_n$，$(C_2F)_n$のOCVは同じである．天然グラファイトから合成された$(CF)_n$，$(C_2F)_n$相はPC中でLi参照極に対し3.2～3.3Vを示す。

b．過電圧は$(C_2F)_n$が小さい。$(C_2F)_n$は低温でのみ生成するため格子欠陥とみなされる極微量の未反応炭素を含み，Liイオンの拡散が容易になると考えられる。

c．$(C_2F)_n$は高結晶性の炭素材から低温フッ素化反応によってのみ生成するので，結晶性の異なった$(C_2F)_n$をつくることは困難であるが，$(CF)_n$は炭素材，反応温度を変えることにより結晶性の異なるものを合成しうる．C軸方向の厚みの薄いものほどLiイオンの拡散が容易で過電圧が小さい。

d．a軸方向の結晶子サイズが大きくなると電位平坦性が向上し，利用率も上昇する。

e．放電容量は下含有量の多いものほど大きくなる．従って$(C_2F)_n$より$(CF)_n$の方が容量が大きい。

以上より，結晶子サイズがC軸方向に小さく，a軸方向では一定の長さを持つような$(CF)_n$を格子欠陥を含むように比較的低温で合成すれば，過電圧が小さく，利用率，電位平坦性も良好なフッ化グラファイト電池が得られるであろう。このような目的を達成するためにイオン結合性，共有結合性層間化合物を熱分解し，残留炭素を再フッ素化して新たにフッ化グラファイトを合成した．その結果共有結合性層間化合物を用いるのが良いことがわかった。

NAKAJIHA Tsuyoshi, Hagiwara Rika, WATANABE Nobatsu

B 314

ヨウ素二次電池の正極特性

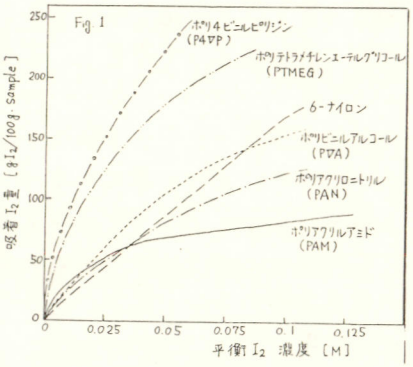
三井東圧化学㈱　杉本 宏次　与田 幸広　須川 浩
東京工業大学資源化学研究所　山本 隆一　山本 明夫

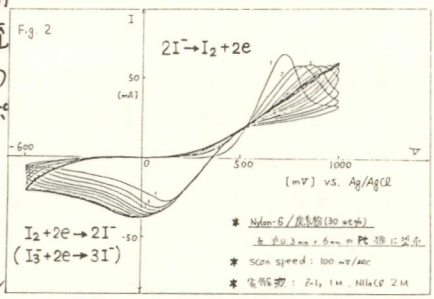
1. 目的

亜鉛/ヨウ素二次電池の正極にはヨウ素保持能力を有する汎用性ポリマーに炭素粉を混入した電極を使用するが，二次電池に適した正極を選択するため各種ポリマーによる正極特性を調べた。

2. 方法（正極特性の評価）

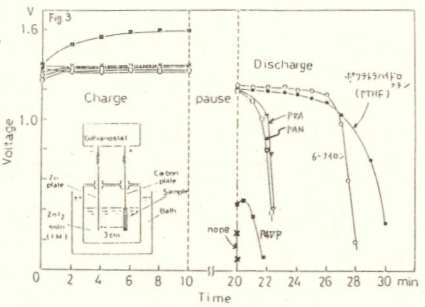
①ヨウ素吸着能試験：ヨウ素濃度既知の溶液にポリマー粉を入れ，溶液中のヨウ素濃度を測定することにより各種ポリマーの吸着量を測定した。②サイクリックボルタムメトリー：白金上にポリマー/炭素粉複合体を塗布した電極を基準電極(Ag/AgCl)に対して-600 mVから+1000 mVまで100 mV/secで掃引したときの $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$ ($3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e$)という酸化還元反応を調べた。電解液は ZnI_2-NH_4Cl 系を使用した。③亜鉛/ヨウ素電池における電析ヨウ素保持能力試験：負極に亜鉛板，正極に炭素繊維板上にポリマー/炭素粉を被覆したものを使用し極間を3 cm，ZnI_2 1 M電解液を25 ℃に保つ。5 mA定電流で10分間充電し正極にヨウ素を電析させ，10分間の休止後5 mA定電流放電させる。放電時間の長短よりポリマー電極の ZnI_2 からの電析ヨウ素保持能力を調べた。





3. 結果

図1に各種ポリマーのヨウ素吸着量の結果を示すが，PTMEG, P4VPなどは特に吸着量が多い。図2に6-ナイロン/炭素粉電極上での $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$ 反応に関するサイクリックボルタムグラフを示す。何回か掃引を繰返すと同じ軌跡をたどる様になり数百回後もほとんど変化せず再現性良く酸化還元反応が繰返される。図3に電析ヨウ素保持能力試験の結果を示す。PTHF，6-ナイロンは放電時間が長く電析ヨウ素の固定化能に優れた正極であると言える。一方，P4VPはヨウ素吸着量は多いが電池正極としてうまく機能しなかった。以上まとめると，電極反応が活性に行われヨウ素保持能力に優れた正極としてポリエーテルやポリアミドが好ましいことがわかった。



H. Sugimoto, Y. Yoda, H. Sukawa, T. Yamamoto, A. Yamamoto

B 315

汎用性ポリマーを正極に用いたヨウ素二次電池

三井東圧化学(株)　須川 浩　与田 幸広　杉本 宏次
東京工業大学資源化学研究所　山本 隆一　山本 明夫

1 目的

ヨウ素を正極活物質とする電池はすでに固体電解質電池（リチウム一次電池）として企業化され実用に供せられている。今回，我々は前報にも述べたようにヨウ素と各種ポリマーからなる電荷移動錯体を正極とする亜鉛／ヨウ素二次電池について検討したので報告する。ポリマーは工業的に大量生産されている非共役の汎用性ポリマーが使用可能であり，今回はこの中よりポリアミドを正極に用いた二次電池について報告する。

2 方法

正極にはナイロン－6，炭素粉，炭素繊維などを用い，種々の組成比で作成し，ディスク状に成形して用いた。また負極には亜鉛板を用い，電解液としてはヨウ化亜鉛，塩化アンモニウムを用いた。組み立てた電池の構造を図1に示す。①はポリマーを用いた正極，②は亜鉛負極板　③は電解液を含浸したガラス繊維不織布　④は陽イオン交換膜　⑤はリード線である。ヨウ素電池の充放電サイクル寿命テストは定電流の条件下，25℃で行ない，1.5Vまでの充電，10分間の開放電圧下での休止，その後，0.9Vまでの放電で終わる図2に示す実験モードで行なった。

図1

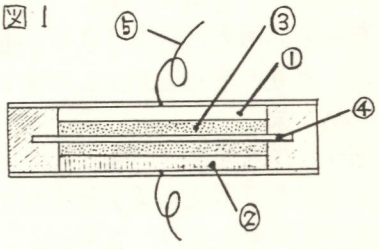
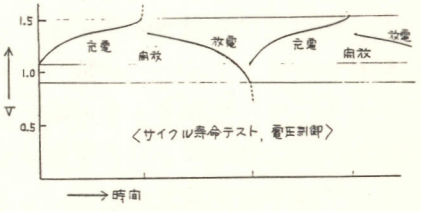


図2



3 結果

図1に示すような平板型電池（ボタン電池相当品）を数百個作製し，二次電池としての性能評価を行なった。作製した電池の開放電圧は約1.35Vであり，体積は2.5～3 cm^3，初期の電気容量は80～170 mAHと種々の容量の電池を検討した。

放電深度ほぼ100％に於けるサイクル寿命テストは最良に組み立てられた電池では200～300サイクルの寿命であった。約6カ月の連続テストを注水なしで行なうことが可能であった。このようにヨウ素を正極活物質とする Zn‖ZnI_2/NH4Cl‖I_2 二次電池では正極自身に正極活物質を固定化できるため，従来の金属ハロゲン電池，亜鉛／塩素，亜鉛／臭素二次電池とは違うコンパクトな二次電池になる可能性を示唆している。また広汎なポリマーの合成技術，樹脂加工技術を応用できるため，種々の形状をもった電池を作製できる利点も考えられる。

H. Sukawa, Y. Yoda, H. Sugimoto, T. Yamamoto, A. Yamamoto

B 316

ヨウ素二次電池の分極特性

三井東圧化学(株)　与田幸広　杉本宏次　須川浩
東京工業大学資源化学研究所　山本隆一

1. 目的

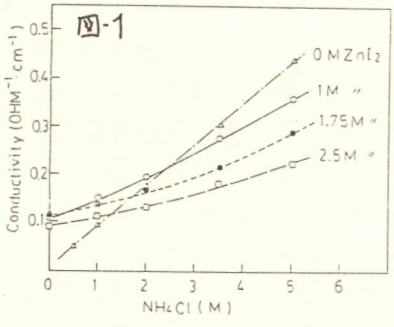
ヨウ素と各種ポリマーとからなる電荷移動錯体を正極とする亜鉛ヨウ素二次電池においては、電解液組成やセパレータの選択が電池性能に大きく影響を及ぼす。本研究では、セパレータとして数種の陽イオン交換膜を選びその特性（面積抵抗，I_3^-イオン透過速度，水の移動など）を調べ、電池性能との関係について検討した。

2. 方法

電解液はNH_4Cl-ZnI_2-H_2O系を、セパレータとしては5種類の陽イオン交換膜（A,B,C,D,E）を検討した。陽イオン交換膜の面積抵抗は、ガラスセルを用い陽イオン交換膜をはさんだ電解液の通電中の分極を測定することによって求めた。I_3^-イオン透過速度は、陽イオン交換膜により隔てられたガラスセルの片方にI_3^-を含む電解液を、他方にI_3^-を含まない電解液を入れ、所定時間後のI_3^-濃度の変化を測定して求めた。

3. 結果

図-1に現在亜鉛ヨウ素二次電池で使用しているNH_4Cl-ZnI_2-H_2O系電解液の電気伝導度を示す。ZnI_2は特異な挙動を示す溶質であり、濃度が高くなるに従がい電気伝導度は減少する。これは亜鉛錯イオンの形成が原因しているものと考えられる。なお、支持電解質としてのNH_4Clの添加は電気伝導度の増大に大きく寄与することがわかった。図-2には5種類の陽イオン交換膜の面積抵抗の測定結果を示す。イオン交換膜により大きな差があることがわかる。又、使用する電解液の組成とイオン交換膜の面積抵抗には相関があり、電解液の電気伝導度が増せばイオン交換膜の面積抵抗は減少する。次に、電池の自己放電と密接な関係にある陽イオン交換膜のI_3^-イオン透過速度の測定結果を表-1に示す。I_3^-イオン透過速度はE＜D＜B≦C＜Aの順に大きくなり、面積抵抗とは逆の序列となった。以上の結果を基に、これらの電解液やセパレータを用いた亜鉛ヨウ素二次電池を作り電池性能についても検討したので報告する。



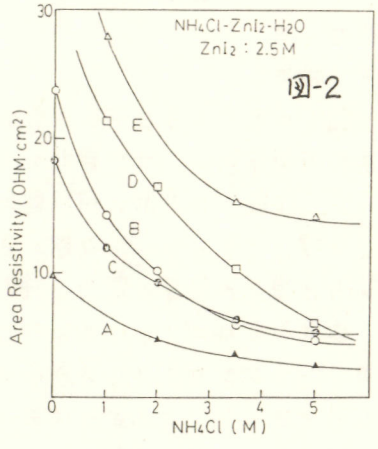


表-1

イオン交換膜	A	B	C	D	E
I_3^-透過速度	1.1×10^{-1}	4.1×10^{-2}	4.2×10^{-2}	1.7×10^{-2}	5.0×10^{-3}

単位：$mgI_2/hr\cdot cm^2$

Y. Yoda , H. Sugimoto , H. Sukawa , T. Yamamoto

B317

ポリピロール正極の充放電挙動

（株）豊田中央研究所　○岡林克明　後藤文夫　兵頭志明　阿部勝司　吉田　仰

1．目的　ポリピロールなどの導電性高分子を非水二次電池用正極として用いる研究が活発に行われている。我々は既に、高電流密度で合成したポリピロール膜は表面積が大きく粗な構造を持ち、良好な充放電特性を示すことを報告している。(1)　充放電特性は膜内ドーパントの拡散速度によって大きく支配されていると考えているが、その充放電機構については未だ不明な点が多く、ドーパントの素性及び挙動も明らかにされていない。そこでこのポリピロール正極の充放電反応に伴う正極の重量変化を、in-situ な系で調べることにより、ポリピロール膜の充放電反応機構を推察した。

2．方法　2-1 電極：0.2 M ピロール−0.2 M $LiClO_4$／プロピレンカーボネイト(PC)溶液を電析液とし、Pt板上(8 cm^2) に電流密度7 mA/cm^2、通電量20 C/cm^2でポリピロール膜を合成した。

2-2 重量変化測定：2-1 で合成したポリピロール正極を 1 M　又は 0.2 M　の$LiClO_4$／PC溶液中で充放電させ、電解液中での重量変化を測定した。電極は島津製直示天秤（感量0.1mg)の秤量部に直結した。又、充放電時の電流密度は、0.5 mA/cm^2とし、6ｸｰﾛﾝ ずつ充放電を繰り返し行なった。

3．結果

（1）　ポリピロール正極は、$LiClO_4$／PC電解液中において充電時には増量し、放電時には減量する。（図1）

（2）　この現象は、ドーパントのイオン種が、膜の酸化還元に伴って膜内外へ移動する為と考えらえる。

（3）　移動するイオン種は、アニオンであり、ClO_4^- 1分子当たり4分子のＰＣを配位した状態であることが、実験結果と計算により推察された。

（4）　一般にClO_4^-アニオンとＰＣ溶媒とは、強い相互作用を持たないとされているが、$LiClO_4$／PC溶液中におけるClO_4^-のν_1 ラマンスペクトルの偏光解消度の測定及び解析によりClO_4^-イオン周辺の局所構造の存在が明らかになった。これらの結果は、（3）の結果を支持するものである。

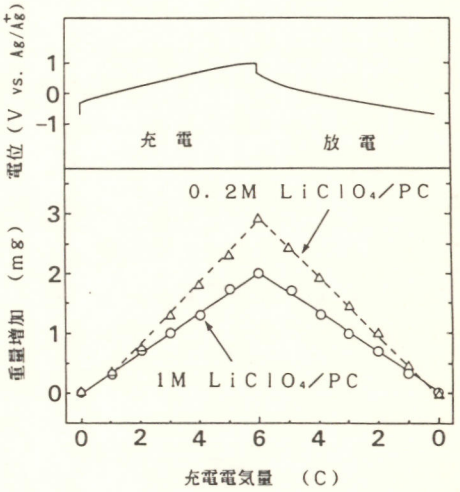


図1　ポリピロール正極の充放電に伴う重量変化

* 文献(1) 第25回電池討論会講演要旨集(1985) p.260,p.264

K. Okabayashi, F. Goto, S. Hyodo, K. Abe, T. Yoshida

B318　Li|LiX (X=ClO_4^-, BF_4^-)|複素5員環ポリマー二次電池の充放電特性

(東京工業大学資源化学研究所)
山本隆一, 座間正信, 山本明夫

1　Li電池は大きなエネルギー密度を持つ電池として現在広範に使用されている。そして, 最近ではLi電池を二次電池化する試みが活発に行なわれている。このような試みの一つとして, 正極電極材料としてポリ(2,5-チエニレン) **1** やポリ(2,5-ピロリレン) **2**, ポリアセチレン等の共役系ポリマーを用いるLi二次電池の開発が検討されている。このうち, ポリアセチレンを正極電極材料とする二次電池については多くの報告がなされているが, 複素5員環ポリマーである **1**, **2** を正極電極材料とするLi二次電池の繰返し充放電特性については報告がない。今回我々は **1**, **2** を正極電極材料とするLi二次電池の繰返し充放電特性について報告する。

2　**1**, **2** は電解重合法により調製した。図1に二次電池の構造を示す。電解液としては1Mの$LiClO_4$又は$LiBF_4$溶液(溶媒はプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの1:4混合物)を用いた。充放電は手製の充放電装置により行なった。通常0.2mAの定電流で60分間充電した後, 120分間の休止時間を置き, ついで0.2mAの定電流で開路電圧が1.0 Vになるまで放電させた。電極面積は正負極共, 片面1cm^2である。

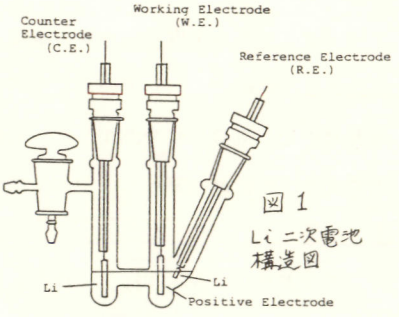


図1　Li二次電池構造図

3　図2にLi|$LiBF_4$|**2** 二次電池の比較的初期(9サイクル目)の充放電特性を示す。図**2**の例では91%の電流効率と70%のエネルギー効率を有する二次電池が得られており, この二次電池はポリアセチレンを用いる同様のLi二次電池よりも優れた充放電特性を示す。これらのLi二次電池の性能は充放電サイクル数が増加するにつれて劣化する。図3に, 各種Li二次電池の充放電サイクル数の増加に伴なう放電時間の低下を示す。以上のように, **1**, **2** を正極電極材料とするLi二次電池は比較的自己放電の少ない高エネルギー密度を有する二次電池としての可能性を有することが判った。

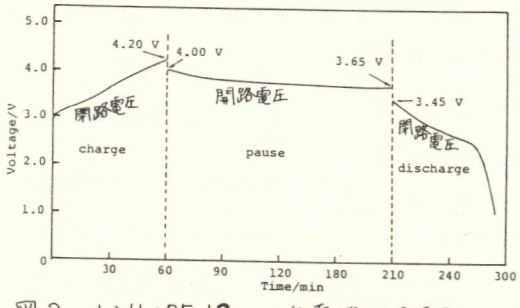


図2　Li|$LiBF_4$|**2** 二次電池の9回目の充放電サイクル

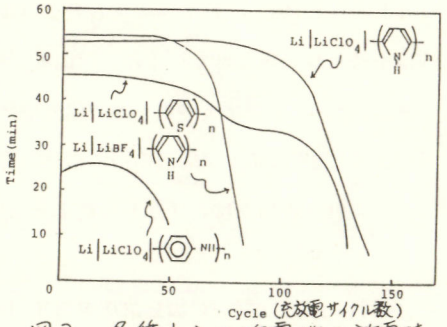


図3　各種Li二次電池の放電時間の変化

T. Yamamoto, M. Zama, A. Yamamoto

B319　電極に導電性ポリアニリン粉末を用いた二次電池の開発

東京理科大学理工学部　小浦延幸，○木島　健

1．目的　導電性ポリマーにおける電気化学的ドープ、脱ドープ過程を利用して、導電性ポリマーを二次電池の電極材として用いる研究がさかんに行われてきた。その中でも、ポリアニリンは、電解重合により手軽に合成でき、しかも自己放電が非常に少ないということから、現在当研究室では正極活物質に導電性ポリアニリン粉末を用いたプラスチック二次電池の開発を進めている。

2．方法　ポリアニリン粉末は、0.1Mアニリン、0.1M硫酸を含む電解溶液中で定電位電解（0.9V vs.SCE）により、グラファイト電極または白金電極上で合成し、これを真空乾燥して使用した。このようにして得られたポリアニリン粉末を正極活物質とし、以下の三種類の形状の電極を作製して用いた。(a)ポリアニリンパウダーをグラファイト粉末と共にNiメッシュで覆ったもの、(b)ポリアニリンパウダーとグラファイト粉末をグラファイトの筒に詰め込んだもの、(c)ポリアニリン、グラファイト粉末にバインダーとしてテトロン繊維を加えたものを型に入れ、上から圧力をかけて圧着してペレット状にしたもの。それぞれの対極には亜鉛板、電解液には1M$ZnSO_4$を用いた。充放電試験は、5mAの定電流で行ない、データはパーソナルコンピューターに取り込んで、プリンターに出力した。

3．結果　放電特性はFig.1のように得られた。(a)の電極は電圧も低く(1.1V)、容量も小さかった(80mAh)。この原因としては、この電極はポリアニリンがパウダー状のままのため、導電不良を起こしていることによるものと思われる。ただし、サイクル数による性能の低下はあまり見られなかった。(b)の電極は、(a)に比べると電圧は高くなった(1.3V)が、容量の増大は小さかった(110mAh)。この電極の場合、活物質が電解液に触れるのは底部のみであり、そのため容量が余り延びなかったのであろう。しかし、粒子同士の密着は良いため、電圧・容量はともに上昇した。(c)の電極では電圧は1.4V、容量は270mAhと、ともに最も良い値を示した。以上の結果は、グラファイト電極上で合成したポリアニリンの場合であるが、Pt板上で合成したポリアニリンの場合は、電圧は低いが容量は延びるなど、異なる挙動を示した。これら二種類のポリアニリンの性質の違いについては、現在検討中である。以上より、(c)のペレット状のものが電極として最適と思われる。しかしこの電極の場合、サイクル性能に問題があるため、これを向上させることが今後の大きな課題である。

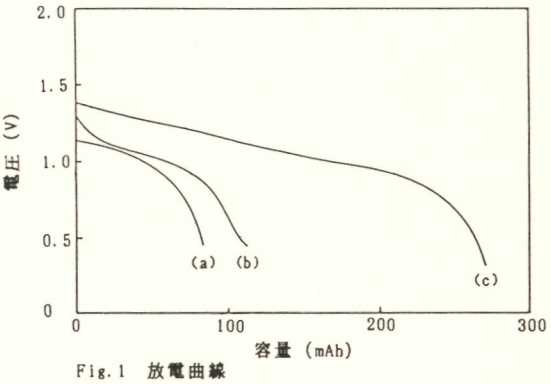


Fig.1　放電曲線

N.Koura, T.Kijima

表示素子

C 111～C 120

C 会場

C111

全固体型ECD用対向電極材料の探索

名古屋大学工学部 桑原勝美°市川彰一，杉山幸三

1. 目的　全固体型ＥＣＤは、液体型と違って電解液の漏れや凍結、WO_3膜の溶解といった問題がなく、組み立て及び操作の容易な表示素子として期待され、誘電体系、有機電解質系及び無機電解質系について広範な研究が進められている。しかしその特性は、特に応答速度特性などの点で液体型と比較して劣っており、改善する必要がある。ＥＣＤの特性が対向電極によって影響を受けることは、最近注目されて来ており、本研究では、無機イオン交換体を固体電解質として用いた全固体型ＥＣＤにおいて、各種酸化物を対向電極材料として用いることによる特性の向上、特に応答速度特性の改善を目的とする。

2. 方法　発色体であるWO_3をITOコートされたガラス基板上に真空蒸着した。固体電解質として、東亜合成化学工業製の$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$をスプレー法により塗布した。対向電極材料としては、表１に示す酸化物をグラファイト板上にスプレーして用いた。ＥＣＤの構成は、ITO / WO_3 / $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ / 酸化物 / グラファイト、のようであった。

3. 結果　表１には、各種酸化物を対向電極材料として用いたＥＣＤについて、注入電荷量(Q)－光学密度変化(ΔO.D.)特性、印加電圧(Va)－ΔO.D.特性、応答速度特性、メモリー特性及び繰返し寿命特性試験の結果を、酸化物を用いずにグラファイト板のみを対向電極としたＥＣＤと比較して、特性の向上したものには○、大幅に向上したものには◎をつけて示してある。どの特性も向上し、特に応答速度特性の改善のみられたものはVO_2である。図１から、VO_2を対向電極に用いることによって、グラファイト板のみを対向電極としたＥＣＤと比較して、３Ｖ印加での応答速度が0.16ΔO.D./sから0.37ΔO.D./sへと、着色初期においては、２倍以上の向上が認められる。この一因としては、酸化物中の金属原子の価数変化が関与しているものと考えられる。

表１　対向電極材料とＥＣＤ特性のまとめ

oxides	Q-ΔO.D.	Va-ΔO.D.	response	memory	lifetime
NiO				○	○
SnO					◎
CoO	○			○	
Co_3O_4	○			◎	
Fe_3O_4	○				○
EMD	◎	○	○		
CMD	○	○	○	○	
VO_2	○	◎	◎	○	◎
V_2O_3					○
Ir_2O_3	○	○	○	○	◎

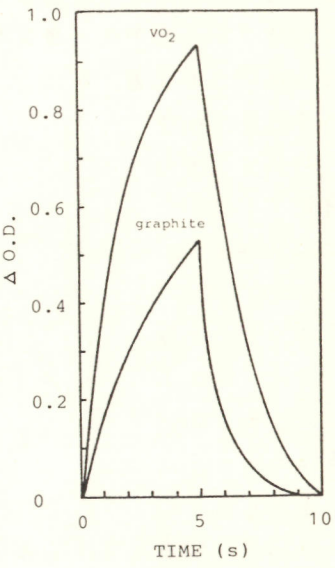


図１　応答速度特性

Katsumi KUWABARA, Syoichi ICHIKAWA, Kohzo SUGIYAMA

C112

高分子薄膜電解質を用いたエレクトロクロミックディスプレイ

東大生研

○西村直樹，倉川義寛，鋤柄光則

1.緒言　イオン導電性高分子は成形性にすぐれ薄膜化が容易であり，イオンの移動度も常温で無機系に劣らないため，エレクトロクロミック表示（ＥＣＤ）素子のイオン導電体として有望である。本研究では高分子固体電解質を用いてWO_3・ＥＣＤ素子を作製し，インピーダンス解析によりセル各部の導電機構を検討した。

2.実験　WO_3薄膜は基板にSnO_2コートガラスを用いて，真空蒸着法（真空度7×10^{-5}torr，堆積速度60Å/sec）により作製した。膜厚は約1μmとなるようにした。作製したWO_3薄膜上にアルコール中に溶かしたNafion溶液を塗布し，溶媒除去後に互いに重ね合わせ対称セルを作製した。セル面積は1cm²でNafion薄膜は約3μmである。またスペーサーを用いてNafion膜厚を変化させた。電極はSnO_2よりInでとり０～３Ｖの直流バイアス下での素子のインピーダンス及びステップ電圧に対する電流応答を測定した。

3.結果及び考察　セルにバイアスをかけない場合のCole-Coleプロットを図１に示す。図は２つの半円を持つがNafion膜の厚みを変えたところ高周波側の円は大きくなり，低周波側の円はその大きさに変化はなかった。よって高周波側の円はNafionのバルクに，低周波側の円はWO_3のバルクに対応すると考えられる。次にこの系に直流バイアスを加えるとWO_3円はバイアスを大きくするにつれて小さくなったが，Nafion円には変化はなかった（図２）。この直流バイアスを加えた際の通過電気量からH_xWO_3の化学量論数xを求めて，WO_3円の径より求めたWO_3の導電率σとプロットしたのが図３である。σは0<x<0.1の範囲でxと直線関係にあり，これよりWO_3の導電率σは

$$\sigma(S\cdot cm^{-1}) = 4.6\times10^{-7}\cdot\exp(1.2\times10^{2}\cdot x)$$

と求められ，文献値[2]とよい一致を示した。またイオン導電体に高分子薄膜を用いることによりWO₃膜の顕著な劣化[2]はみられなくなった。

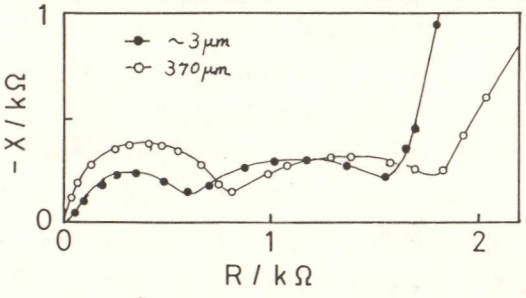


図１．Nafion膜厚を変えた場合（Bias＝0V）

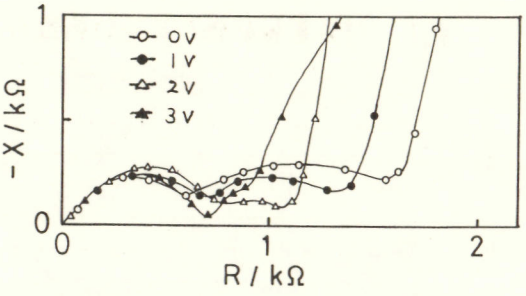


図２．Biasを変えた場合（Nafion膜厚~3μm）

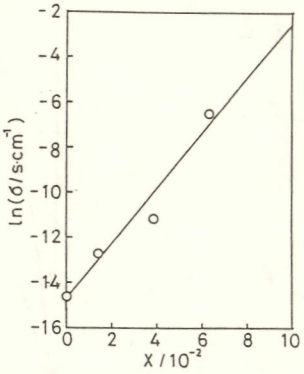


図３．xとlnσの関係

文献 1) R.S. Crandall and B.W. Faughnan, Phys Rev. Lett., 39, 232 (1977). 2) Y. Aikawa, N. Nishimura and M. Sukigara, Denki Kagaku, 52, 853 (1984).

Naoki Nishimura, Yoshihiro Aikawa, Mitsunori Sukigara

C113　エレクトロクロミズムを示すタングステンアノード酸化物皮膜の分光学的研究

（北海道大学工学部）　後藤登、°大塚俊明、佐藤教男
（北海道大学触媒研究所）　国松敬二

1．目的　タングステン上に生成するアノード酸化物皮膜は、電極電位を制御することにより消、着色を示す。ここでは、この所謂”エレクトロクロミズム”の機構を検討するために、ラマン分光法、赤外反射分光法、および可視光反射解析法で消、着色時の組成変化ならびにその応答性を測定した。

2．実験　タングステン酸化物皮膜は、0.1 V硫酸中で1.0 V(vs.RHE)で定電位アノード酸化により生成させた。この生成時の膜厚変化はエリプソメトリーで追跡した（光波長632.8 nm、光入射角 60.0°）。また、可視光反射強度変化は、同様にエリプソメーターを用いて測定した。ラマン分光装置は日本分光工業製R-800Tであり、励起光は514.5nmのアルゴンレーザー光である。測定は光学窓付電解セルで、in-situ条件下でなされた。

3．結果　図1はアノード酸化時の皮膜の成長のエリプソメトリー軌跡である。図の●は1.0 Vで酸化した時の時間変化であり、実線は複素屈折率としてn=1.64-0.00iを仮定して引かれた理論線である。図の○は、種々の膜厚で、電位を着色電位(-0.1 V)にした時に得られる点であり、皮膜が着色された時には複素屈折率が消色側とは明らかに異なるものとなっている。図2は47nmまで成長した皮膜で被われた電極の電流-電位曲線と反射強度の電位依存性を示している。ここで、反射強度は、E=1.0 Vの値で基準化されている。図より、皮膜の着色が0.6 Vから起こっていることが分る。図3は皮膜を160 nm以上まで厚くした時の電極からのラマンスペクトルである。消色側(1.0 V)には670 cm^{-1}と960 cm^{-1}にピークが見られるが、着色側(-0.1 V)ではピークが消えてしまう。消色側のピーク位置は通常のタングステン酸化物（WO_3）のラマンピーク位置とは全く異なっている。これは皮膜が非常に水和されているためと考えられる。さらに赤外反射スペクトル結果をもとに皮膜内OHに関して考察する。

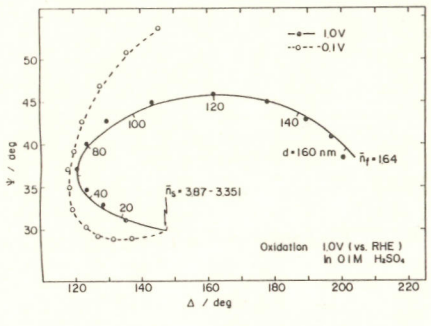


図1

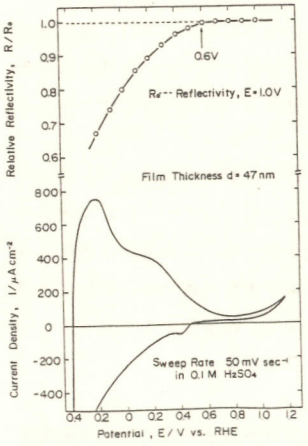


図2

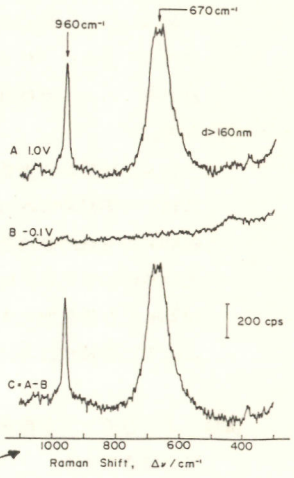


図3

Noboru GOTO, Toshiaki OHTSUKA, Norio SATO, Keiji KUNIMATSU

C 114

電着モリブデン酸化物薄膜のＥＣ特性（Ⅱ）

東京都立大学工学部　西山直樹、森崎重喜、馬場宣良

１．目的

エレクトロクロミックなモリブデン酸化物薄膜が電着法によって得られた。その作製条件の検討は第５１回大会で報告された。この薄膜は作製が容易であることから、ＥＣ材料として期待される。この薄膜のＥＣ特性を測定した。

２．方法

0.3M Li_2MoO_4 水溶液を H_2SO_4 で pH ～１に調整した浴を用いて、アノードに白金板、浴温～5 ℃、電流密度 50 μA / cm^2 で浴をかくはんしながら10分間電解を行ない、カソードのＩＴＯガラス上に青色のモリブデン酸化物薄膜を得た。（膜厚　～5000Å 、面積 2cm^2 ）この薄膜を電解液 1M $LiClO_4$ - プロピレンカーボネート、対極に白金板を用いたセルにセットして、±2.5V、0.1 Hzの矩形波電圧を印加し、そのときの着消色電流波形と 600nmにおける光学密度変化を記録した。

３．結果

得られた薄膜は、析出した時点で既に青く着色している。（600nm でO.D.約0.9 ）また、強度の着色及び消色状態にすると副反応が起こって膜のＥＣ特性に悪影響をおよぼす。（還元のしすぎによるＥＣ活性の低下、膜の剝離 etc. ）そのため、一度600nm のO.D.を0.5 まで消色させてから、±2.5V、0.1Hz の矩形波電圧を消色方向から印加した。そのときの電流波形及び、600nm でのO.D.変化をFig.1 (b) (c) に示した。

サイクルを繰り返すにつれて、色が濃い領域での濃淡の反応となる。これは着色反応に比べ、消色反応が遅いためと考えられる。また、この過程での電流波形の違いはほとんど見られない。この 5サイクル後にO.D.変化は安定して O.D. 0.65 ～0.85の変化におちついた。これは、着色濃度が大きくなるにつれて着色しにくくなって、着色の反応速度が遅くなり、消色の反応速度とつりあったためと考えられる。

以上の結果から電着モリブデン酸化物薄膜は、±2.5V、0.1Hz の矩形波電圧の印加によって△O.D.～0.2 (0.65 ～0.85) の可逆的着消色変化を示した。これは既に報告されているWO_3ＥＣＤに比べて応答速度が遅いが、これは面積が2cm^2 と比較的大きいためで、面積を小さくすることによって応答速度は上がると思われる。

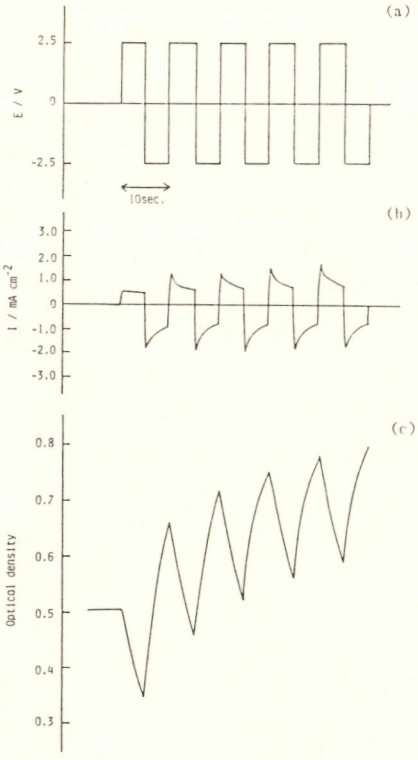


Fig.1　矩形波電圧印加時の電流波形及び光学密度変化

(a)　電圧波形
(b)　電流波形
(c)　光学密度変化

謝辞　ＩＴＯガラスを提供された日本板硝子研究所の河原秀雄氏に感謝します。

N. Nishiyama, S. Morisaki, N. Baba

C115

電着法によるイリジウム酸化物ＥＣ薄膜の生成

都立大工　○吉野隆子、府川淳一、馬場宣良

『1　目的』　酸化発色型の酸化イリジウム薄膜を電着法によって成膜した。今回は成膜の最適条件について報告する。

『2　方法』　電解液は市販の硫酸イリジウム$Ir(SO_4)_2 \cdot nH_2O$（添川理化）試薬を用いて濃度0.1-5wt/% の間で検討した。電流密度は10-80mA/cm² の各々で実験した。電解液温度は、室温、45℃,70℃，として電解時間は20分とした。イリジウム酸化物薄膜はITO ガラス上に成膜し、対極は白金板とした。熱処理は300-550℃ で行なった。

『3　結果』　ITO ガラスをカソードとし、Pt板をアノードとして電解を行なったところカソード側に黒色の薄膜が得られ、これを熱処理するとエレクトロクロッミクな挙動が現われるようになった。電解液濃度と膜厚の関係は図１に示したように3wt%が最も厚く析出した。0.1WT%では不鮮明であったが1-5WT%ではいずれもＥＣ現象は明らかであった。この場合の着色時の吸収スペクトルの測定結果を図2 に示すが、3WT%の時の膜が最も大きい吸収となり図1 の結果と対応していた。図3 によると電流密度の増加とともに膜厚は次第に増加してゆくことが分かった。イリジウム酸化物薄膜の酸化時は黒に近く、還元時は薄茶色であったが、図4 の吸収スペクトルで見ると同じ形で吸光度の大きさの違いだけであった。電解温度が室温の時、薄膜は薄くちみつで、45℃の時、ＥＣ現象が鮮明で、70℃の時、膜表面が荒れて析出が起こりにくくなつた。Ｘ線回析の結果300-500 ℃の熱処理ではアモルファスでＥＣ現象も示したが、550℃の熱処理で結晶化が始まりＥＣ現象を生じなくなった。

終わりにITO ガラスを御提供下さいました日本板ガラス（株）に感謝いたします。

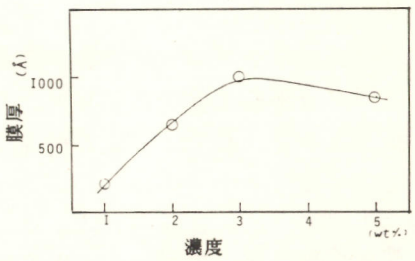


図１　電解液の濃度と膜厚の関係

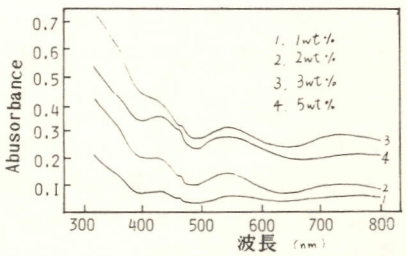


図２　各々の濃度の電解液で成膜した薄膜の吸収スペクトル

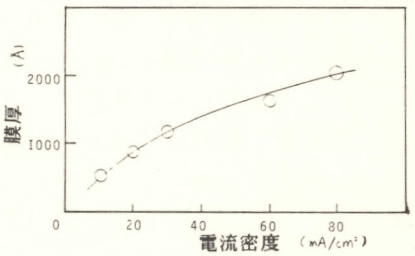


図３　電流密度と膜厚の関係

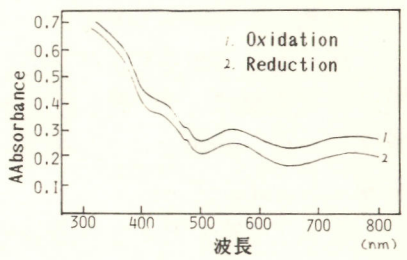


図４　酸化還元状態における吸収スペクトル

C 116

プルシアンブルー電着膜の非水溶媒中での電極反応

日産自動車(株)中央研究所　宮本文司，川合幹夫，大沢康彦
加瀬崇夫，吉本照子

1. 目的

プルシアンブルー（ＰＢ）電着膜の非水溶媒中での電極反応について検討を行い，水溶液中での挙動と異なる点より，ＰＢ電着膜の構造，電極反応のメカニズムなどについて新たな知見を得ることを目的とした。

2. 方法

ＰＢは，Pt及びGCディスク電極，またはSnO_2ネサガラス上に$10\ \mu A/cm^2$以下の定電流電解により製膜した。電着液は，20mM $FeCl_3$，20mM $K_3Fe(CN)_6$の等量混合溶液である。溶媒は，アセトニトリル，N-Nジメチルホルムアミド，テトラヒドロフラン，プロピレンカーボネート等を用い，支持塩としては，$LiClO_4$，$NaClO_4$，KPF_6等を使用した。サイクリックボルタモグラム等の測定は，グローブボックス内，アルゴン雰囲気下で行った。

3. 結果

ＰＢのハイスピン鉄イオンの酸化還元（オー波）には，結晶中へのカチオンの出入りが伴い，水溶液中では，ＰＢのゼオライト的性質のため，水和したLi^+，Na^+は出入りできないが，プロピレンカーボネート等の有機溶媒中では，これらのカチオンも出入りできるようになる。Fig. 1には，1m $NaClO_4$プロピレンカーボネート溶液中でのサイクリックボルタモグラムを示した。+0.3 V vs Ag/AgCl付近のピークは，ハイスピン鉄イオンの反応であり，ロースピン鉄イオンの反応はみられない。Fig. 2は，上記の電解液に2.0 wt%の水を添加した場合で，この条件においては，ロースピン鉄イオンの反応（オニ波）が出現する。アセトニトリル，N-Nジメチルホルムアミド等の他の有機溶媒の場合にも同様の結果が得られ，非水溶媒中のＰＢ膜の反応では，微量の水分の有無が，電子移動に伴うイオンの流入流出に著しい影響を与えている。

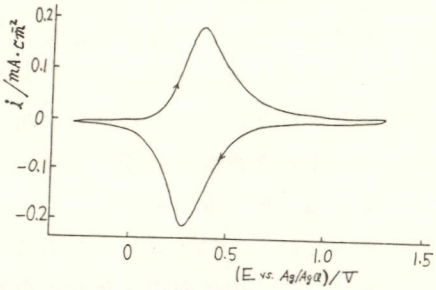


Fig.1. CV of PB in 0.1 M $NaClO_4$/PC.

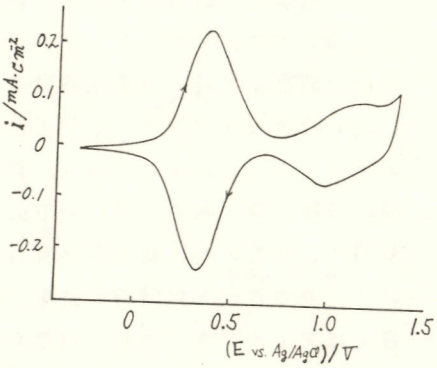


Fig. 2. CV of PB in 0.1 M $NaClO_4$/PC with 2 vol % H_2O.

これらＰＢ電着膜の非水溶媒中での挙動と，微量の水を含んだ場合の影響について，さらに詳細に検討を行った。

T. Miyamoto, M. Kawai, Y. OSawa, T. Kase, T. Yoshimoto

C 117　ポリ酸イオンを用いるEC素子(3)
ヘテロポリ酸塩薄膜の電着条件とEC特性

東工大 資源研　佐々木 洋，松沢正行，山瀬利博

1) これまでW-化合物をITO(透明電極)上に薄膜化するのに $[(C_4H_9)_4N]_4W_{10}O_{32}$ を CH_3CN 中で定電位電解し電着させる方法を提案してきた。電気化学による薄膜形成法は真空系が不要なので経済的に有利であること，多くのオキソW-化合物が使えることなどの利点が考えられる。今回はW-化合物としてヘテロ原子としてP,Si,Bを含むヘテロポリ酸塩を用い，電着条件および焼成条件の探索，EC特性の測定を行ったので報告する。

2) ヘテロポリ酸としてKeggin型構造を有する $XW_{12}O_{40}^{n-}$ (X=P,Si,B)を使用した。ヘテロポリ酸塩はすべて $(C_4H_9)_4N^+$ 塩として合成し CH_3CN 中に溶解させ過塩素酸アルカリ金属塩を電解質として加えた。参照極にAg極を用いITOを作用極に用いて定電位電解を行い薄膜が電着される電位を決定した。電着膜は空気中で所定の温度で2時間又は3時間(昇温速度100K/時)焼成した後空気中で除冷した。EC特性は1M $LiClO_4$ / プロピレンカーボネート溶液中で参照極にAg極，対極にPt極を用いて測定した。

3) ①電着条件　$XW_{12}O_{40}^{n-}$ (X=P,Si,B)はLi,Na,K,Rbのいずれの過塩素酸塩を支持電解質として用いた場合も電着可能であった。電着に要した電位は-0.8～-1.4V(v.s.Ag)で電着膜は暗青色である。図1に出発原料の $[(C_4H_9)_4N]_4SiW_{12}O_{40}$ および $KClO_4$ を電解質とした場合に得られた電着膜のIRスペクトルを示す。電着膜では $(C_4H_9)_4N^+$ の吸収ピークは消失するがポリアニオンに特徴的なW-O伸縮振動に基づく1000～700 cm^{-1} にかけての吸収ピークは残る。これは電着によりヘテロポリ酸のカチオンが K^+ に交換したことを示す。この結果から電着膜は還元されたヘテロポリ酸塩のアルカリ金属塩と考えられる。②焼成条件および EC特性　電着膜は水溶性で電解還元で発色するが消色しない。一方これを焼成した膜は白色で安定であり発消色も良好である。$PW_{12}O_{40}^{3-}$ を出発原料，$KClO_4$ を電解質として得られた電着膜を530℃で焼成した膜についてのV-i特性を図2に示す。He-Neレーザーをモニター光として±2V(v.s.Ag)の電位をかけた時の透過光の変化を図3に示す。これらの結果から電着法によってEC特性を示す薄膜を得る際にW-化合物としてイソポリ酸同様，Keggin型ヘテロポリ酸塩も利用できることが判明し，特に $PW_{12}O_{40}^{3-}$ の焼成膜が良好な結果を与えた。

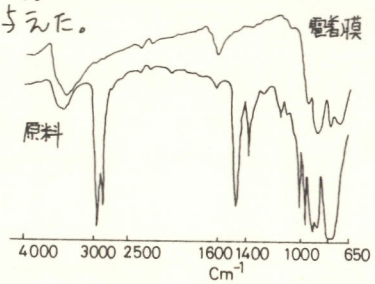


図1

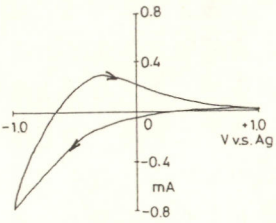


図2

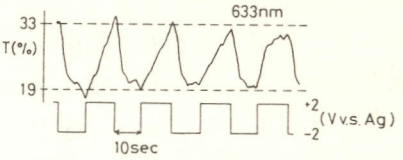


図3

Y. Sasaki　M. Matsuzawa　T. Yamase

C 118

発色現像法で形成される色素を利用したECDの可能性

千葉大学 工学部
小林裕幸, °佐々木光一, 高野浩樹, 大野隆司, 水澤伸也

(目的) エレクトロクロミズムとは電極を用いて行われた酸化還元反応により着色・消色が起こる現象で、それにより光吸収スペクトルが大きく変化するものは、原理的にエレクトロクロミック素子 (ECD) に応用できる。本研究ではカラー写真の発色現像の理論を応用したもので、色素形成反応は次のようである。またFig.1に減色法の原理を挙げる。

PPD+酸化剤→QDI	(溶液中) ①
QDI+カプラー→ロイコ色素→色素	(溶液中) ②
色素+還元剤→ロイコ色素	(溶液中) ③
ロイコ色素 (LD) $-2e \longleftrightarrow$ 色素 (D)	(電極上) ④

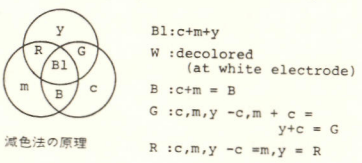


Fig.1 減色法の原理

ここでは色素・ロイコ色素間の酸化還元という電気化学的発消色を利用したカラーECDの可能性について検討することを目的とする。ただし、材料の繰り返し寿命、応答性には視点を置かず、同一電極上での電位調節のみによるカラー表示について調べる。

(方法) 上に示したようにパラフェニレンジアミン (PPD) をキノンジイミン (QDI) へ完全に酸化させた後、カプラーとカップリングさせ、ロイコ色素を経て色素を生成させる。発消色には色素自体を電極上に化学修飾させることも考えられるが、本研究では一旦還元させたロイコ色素で溶液を満たし電極反応による発消色を考えた。用いた分光電気化学セルは作用極として金をスパッターした石英がラス窓を持ち、また一方参照光も測定液および作用極と同様に金をスパッターした石英がラス窓を通過する構造である。比較電極はSCE、対極に白金電極を用い、窒素雰囲気下でこのセルをダブルビーム方式分光光度計内に置き実験を行った。

(結果) ①の酸化剤にはNickel等の報告※をもとにヨウ素を使用し、③の還元剤にアスコルビン酸を使った。Fig.2にサイクリックボルタンメトリーを行った結果を示す。Fig.3にその溶液へ3分間発色電位をかけた単独色素の分光吸収特性を示す。どの色素も発色は遅く、消色は速い。濃度を上げると③の過程で10^{-3}M程で色素が凝集しやすい。再溶解にエタノールを加えたが、発色した色素も溶解するようで、また白濁を生じ、観察もしにくい。今後、濃度を上げること、また各色素の酸化還元電位のピークがより重なり合わないようなものを見い出せれば、混色の発消色の実験観察がしやすくなり、カラーECDに利用できるものと思われる。

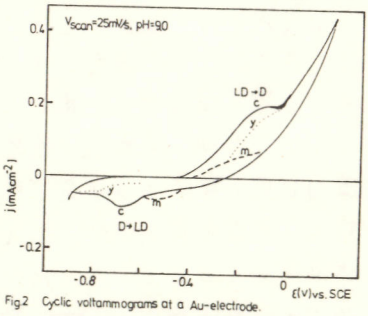


Fig.2 Cyclic voltammograms at a Au-electrode.

	Dev. Agent	Coupler
c	DEPPD	2,4Dichloro-1-naphtol
m	DEPPD	3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazoian
y	DEPPD	Acetoactanilide

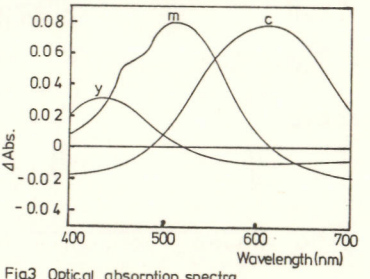


Fig.3 Optical absorption spectra.
$C_{PPD}=5\times10^{-4}$M, $C_c=5\times10^{-4}$M
$C_m=5\times10^{-4}$M, $C_y=5\times10^{-4}$M

※U.Nickel et al. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 877-884 (1979)

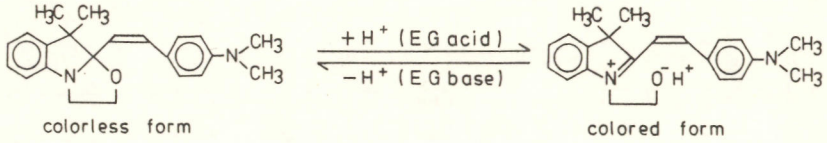
H.Kobayashi, K.Sasaki, H.Takano, T.Ohno, S.Mizusawa

C119　Styryl型色素のエレクトロクロミック機構について

岡山大薬・松下技研＊・日本感光色素研＊＊．°藤田勇三郎．小松裕明，山下暉夫＊，速水正明＊＊

目的　有機色素を用いるエレクトロクロミック表示素子は，視角依存性がないこと，分子設計により色を大幅に変えられこと，発消色のコントラストが高く，色が鮮明であることなどの優れた特性を有している．しかしながら，応答性，寿命の点でなお改善が必要である．その為には発消色の機構を明らかにしておく必要がある．今回，スチリル型化合物の１つである　3,3-Dimethyl-2-(p-Dimethylaminostyryl)-Indolino-2,1b-Oxazoline(IRPDMと略称）の電気化学的発消色機構について検討した．

方法　色素の構造式：



電気化学的特性：ＣＶ測定（色素－TBAP－AN溶液－Pt極），スペクトル測定：ＵＶ，ＮＭＲ(FT 90MHz)，ＩＲ(KBr Tablet)，ＥＳＲ(in situ Electrolysis)

結果　ＵＶ：消色状態では 300 nm，発色状態では 550 nm 付近にそれぞれ吸収ピークがあり，pH変化により可逆的に発消色する．pKa = 9.85.

ＣＶ：Fig.1 に代表的な CV を示す．0.8 V および 1.0 V 付近にそれぞれ酸化第１波および第２波が見られ，対応する還元波が少しカソード側にそれぞれ見られる．Ic/Ia =40%程度であり１部分が不可逆的に変化していることがわかる．　第１波を越した辺りから強く発色し始める．-0.9 V付近の還元波よりカソード側で消色し，発消色はほぼ可逆的に起こる．発消色スペクトル変化はpH変化によるものと全く同じである．置換基の異なる類似化合物を用いて，第１波は Styryl 側のdimethylamino 基の１電子酸化，第２波はindole環のＮの酸化によるものと同定された．

ＮＭＲ：消色型の pyrrole環の dimethyl 基は環の「ひずみ構造」のため非等価で，即ちoxazoline 環は閉環構造をとるが，発色型では等価となり「ひずみ」のとけた開環構造をとっていることがわかる．ＩＲ測定結果もこのことを支持している．

ＥＳＲ：in situ 測定により，酸化第１波でＥＳＲシグナルが観測され，hfs の解析からdimethylamino radical によるものと同定された．寿命は短く発色種とは考えられない．第２波ではこのＥＳＲシグナルは観測されない．

定電流電解：色素をふくまない TBAP-AN溶液を一定時間定電流酸化した後，色素を加えると通電量に応じて発色し，液は酸性を示す．また定電流還元した場合には塩基性となり消色する．

結論　以上の結果及びその他の実験結果より，IRPDM の発消色は，electrogenerated acid (EG acid) および EG base にもとずくものであり，その際 IRPDMは electron mediatorとしても作用していると考えられる．

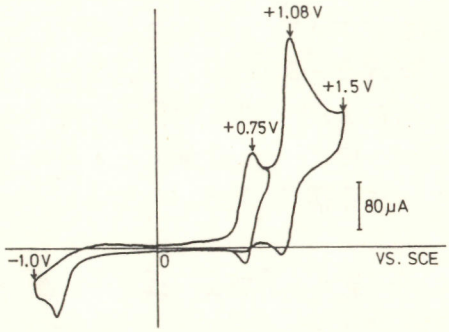


Fig.1.　Cyclic Voltammogram of IRPDM(0.5mM in AN/0.1M TBAP. Scan Rate=30MV/sec).

Y. Fujita, H. Komatsu, A. Yamashita, M. Hayami

C 120

高分子ビオロゲンECDの発消色挙動

三菱電機(株) 材料研究所

°平山佳寿子 ・ 野村健次

1. 目的 我々は、ビオロゲンポリイオンコンプレックス(VPIC)を用いたエレクトロクロミックディスプレイ(ECD)素子の開発をおこなってきた。これまでVPICは、主鎖型のビオロゲンを用いていたが、今回は、側鎖型ビオロゲンのEC特性についてVPICと比較した。

2. 実験方法 VPICは、ポリテトラメチレンビオロゲン(PTV)とポリスチレンスルホン酸(PSS)を混合して析出させた沈殿を取出して用いた。又、側鎖型のビオロゲンは、ポリクロルメチルスチレンにモノ置換ビピリジンを反応させて合成した。これに、架橋剤としてトリエチレンジアミン、ビスピリジルエタン、ビピリジンを加えて表示電極上にスピナーでコーティングし、加熱乾燥した。測定方法については、前報[1]と同様で、セルを組み、発消色の状態を観察した。

3. 結果 先に、VPICにおいて、ポリキシリレンビオロゲンと、PTVでは、テトラメチレン誘導体の方がフレキシブルな構造を有するために消色応答に有利であるという結果が得られた。このことから、VPICより側鎖型ビオロゲンの方がさらに消色しやすいと予測した。Fig. 1に示したのは、40mV/secで電位走査したときのサイクリックボルタモグラムおよび、それに伴う光学密度の変化である。この図からわかるように、側鎖型ブチルビオロゲン(PBV)は、VPIC(PTV-PSS)に比べ、シャープなボルタモグラムを示し、さらに、Fig. 2では、着色電圧中ΔVにおいて、高速走査の際、顕著な違いがみられる。このことは、予測したとおり、側鎖型のビオロゲンが消去に有利なことを示している。また、我々が、従来より検討してきた導電性粉体との複合膜への適用を側鎖型ビオロゲンについても検討した。VPICの場合と同様に、応答速度向上に、効果がみられるが、長期的に安定な繰り返し発消色特性を得るには、側鎖型ビオロゲンと架橋剤との架橋構造の制御が、重要と考えられる。

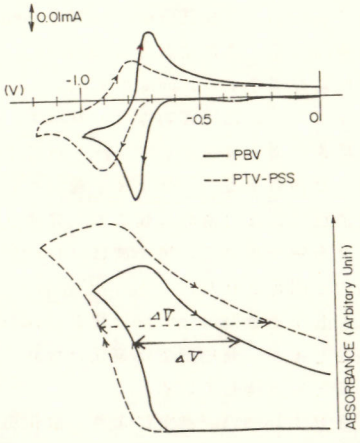


Fig. 1 VPICと側鎖型ビオロゲンのボルタモグラムと発消色挙動

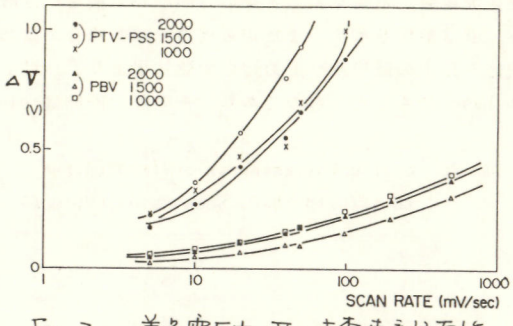


Fig. 2. 着色電圧中ΔVの走査速度依存性.

1) '84 秋 電気化学協会 講演予稿集. C212
K. Hirayama , K. Nomura

薄膜・プロセス技術，プラズマ化学

C 202～C 224

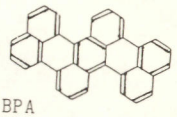
C　会　場

C 202

TBPA蒸着膜接合界面の電気的性質に及ぼす雰囲気効果

横浜国立大学 工学部 °朝日聰明、中西和美

1．目的 縮合多環芳香族化合物は高い電気伝導性を有することから、有機半導体として注目されている。その一つであるテトラベンゾ(de.hi.op.st)ペンタセン(TBPA)も同様な電気伝導性を有することが考えられるが、その研究はあまりされていない。またTBPAは通常青色を呈するが酸素と光化学反応をすることにより無色へ変わるなど酸素とのなじみもよい。今回我々はTBPAの蒸着膜を生成し、暗及び明状態での電気的特性の測定を行ない、さらにその特性が酸素などのガスによりどのように変化するかを調べたので報告する。

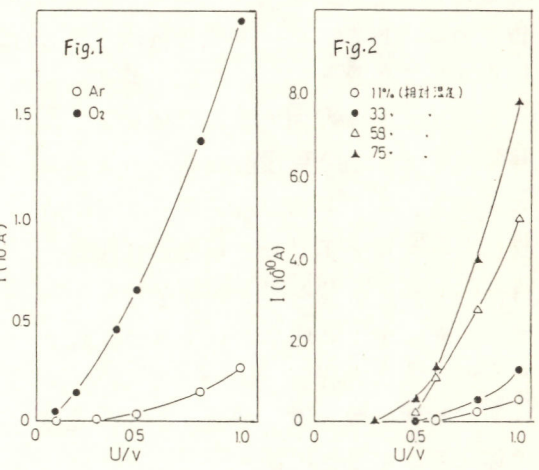


TBPA

2．方法 TBPA蒸着膜は、真空度2×10^{-5} Torrの雰囲気で、パイレックスガラス製クヌーセンルツボを用いて、室温の基板上に生成した。基板は測定目的によってナトリウムガラス、ネサガラス(ITO)、もしくはAuを蒸着したガラス板とした。蒸発源温度及び蒸発速度は150～200°C及び500～1000Å/minで膜厚は0.5～2.0μmである。得られた膜はUV、IR吸収、X線回折と電気的測定を行なった。電気的測定セルはサンドイッチ型と表面型とし電流-電圧特性及び分光光電流が雰囲気のガスによりどのように変化するかを調べた。

3．結果 IR及びUV吸収スペクトルにより、試料を蒸着する際にTBPAの構造を破壊することなく安定な膜が生成されていることが確認された。またX線回折により得られた蒸着膜はアモルファス構造であることがわかった。

圧着によるIn端子を用いた場合の、In/TBPA/ITOセルにおける電流-電圧特性の結果のうち正バイアスの曲線をFig.1及び2に示す。電流の方向は、ITO側を正電圧にした時を順方向とする。逆方向よりも順方向がよく電流が流れる整流性が見られたが、逆方向の電流値が小さいため図中には記していない。また電気伝導は電圧の二乗以上に比例していることから空間電荷制限電流であると思われる。Fig.1よりアルゴン雰囲気から酸素ふん囲気にすることで、電流値が約10倍に変化していることがわかる。Fig.2は電流値に及ぼす湿度の影響を示している。電流値は湿度が高くなるにつれて大きくなる傾向が見られ、相対湿度が33%から58%になるときに大きく変化していることがわかる。このようにサンドイッチ型セルにおいてドナー性の水及びアクセプター性の酸素によって電気伝導性がよくなることから、TBPAの内部より、Inとの界面にその影響がでていると思われる。



T.Asahi, K.Nakanishi

C 203

Copolymer PVDF蒸着膜 / SiO_2 / Si系の電気的性質

横浜国立大学 工学部　三田和弘，中西和美

1. 目的　トリフルオロエチレンとジフルオロエチレンとの共重合体P(VDF・TrFE)は強誘電性有機物として知られ、高分子圧電材料として用いられている。さらに、この薄膜は光起電力デバイスへの応用も検討されている。本研究では、P(VDF・TrFE)蒸着薄膜を作成し、さらに、メモリー素子としての可能性を検討するために、In－P(VDF・TrFE)／SiO_2／Si系に対しC-V特性の分極操作依存性を測定した。

2. 方法　蒸発源物質にはP(VDF・TrFE)粉末を用いた。蒸発は石英製クヌーセンるつぼを用い、この昇温はるつぼ外壁に巻いたタングステン線の抵抗加熱によった。蒸着に際しての基板・ボート間距離，真空度，基板温度，蒸発源温度は、それぞれ3cm，$2\sim3\times10^{-4}$ Torr，30℃，350℃とした。P(VDF・TrFE)／SiO_2／Si系の半導体基板としてn型，キャリア密度$\simeq 5\times10^{14}$ cm^{-3} Siの(100)面を用いた。まず、熱酸化により膜厚1100ÅのSiO_2層を形成し次に上記の真空蒸着法により膜厚1.5 μmのP(VDF・TrFE)膜を生成し、その上に対電極としてInを圧着した。この系に対し周波数1MHzの高周波C-V特性を測定し、C-V曲線のポーリング電圧およびポーリング時間による変化について検討した。

3. 結果　得られた蒸着薄膜の赤外吸収スペクトルは、蒸発源のP(VDF・TrFE)と一致していた。

P(VDF・TrFE)／SiO_2／Si系のポーリング電圧(U_p)に対するC-V曲線の変化をFig.1に示す。なを、縦軸のmid-capacitance voltage(=Umid)は、$(C_{max}+C_{min})/2$の容量に対応するゲート電圧である。図において●は先にP(VDF・TrFE)側に正電圧のポーリング($U_p>0$)を行なった場合で、△は先に負電圧のポーリング($U_p<0$)を行なった場合である。どちらも、同様な経過を示しUmidが正の側にシフトすることは無かった。よって最初のポーリングにより双極子モーメントが配向するのではなく、蒸着時にすでにある程度配向していると考えられる。Fig.2はUmidのポーリング時間による変化を示した。最初の状態は、$U_p=60$ Vのポーリングを30分間行なった後である。全てのU_pにおいて3分以内でみられる速い過程と、$U_p=-40,-50$ Vにみられる3分後の遅い過程の2つの過程が存在すると思われる。

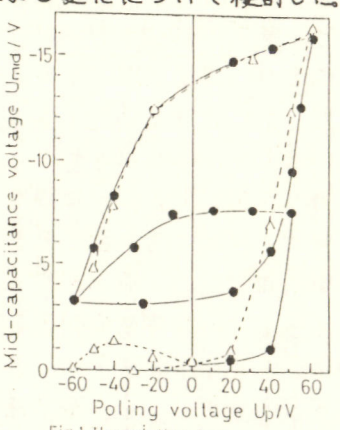


Fig.1 The relation between mid-capacitance voltage and poling voltage

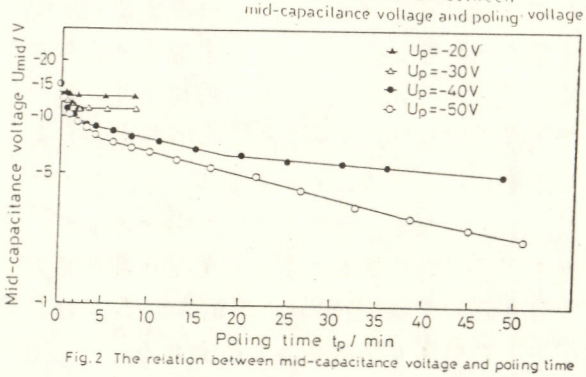


Fig.2 The relation between mid-capacitance voltage and poling time

K.Mita, K.Nakanishi

C 204

SSD法によるIn-Se系結晶生成とその生成雰囲気

横浜国立大学工学部　○森 和弘，中西 和美

1．目的　In-Se系化合物は層状構造を有するものが多く、そのVan der waals面の界面準位密度は小さい。また、バンドギャップの値は可視光領域にあり、陽イオンには公害要因が少ないことから太陽光光電変換材料として検討されている。しかし構成成分の融点附近での蒸気圧は差が大きく良好な半導体結晶が得難い欠点がある。我々はSSP (Synthesis Solute Diffusion)法を用いて、In_2Se_3を合成し、α-In_2Se_3では約220cm^2/V·Sの移動度を示すことを報告した[1]。

本研究ではさらに、SSD法における反応温度、反応セル内のInとSeの化学量論比を変えることで得られた結晶を調べ、In-Se系化合物半導体生成におけるSSD法の可能性を明らかにすることを目的とした。

2．方法　In-Se系化合物の結晶生成には、市販の純度6N In 及び日本鉱業(株)製無酸素高純度 Seを用いた。SSD法は反応温度及び気相蒸気圧温度をそれぞれ独立に制御できる縦型電気炉を用い、石英管中にInを入れたルツボ及びSeを入れ、真空度5×10^{-6} Torrで封入し、In-Se系化合物の生成を行った。結晶生成は、InとSeの封入比を2:3及び1:1の二種類において反応温度及びSeの蒸気圧を変えて行い、得られた結晶のX線回折及び電気的性質を測定した。

3．結果　SSD法による結晶生成において石英管中にInとSeを2:3(モル比)に封入して合成した場合その反応温度が680℃以上ではIn_2Se_3が得られた。その中でもα-In_2Se_3は移動度約220cm^2/Vsと実用性として充分な値を示す結晶が得られている。また反応温度を低くした場合、610℃ではIn_6Se_7、540℃ではInSeが生成した。なおInとSeを1:1(モル比)に封入した場合反応温度にかかわらず反応終了直後氷水中で急冷するといずれもInSeが生成した。Fig.1に反応温度に伴って得られた結晶のX線回折図の1例を示す。Fig.2はそれらの結晶の光電流の減衰曲線を示した。

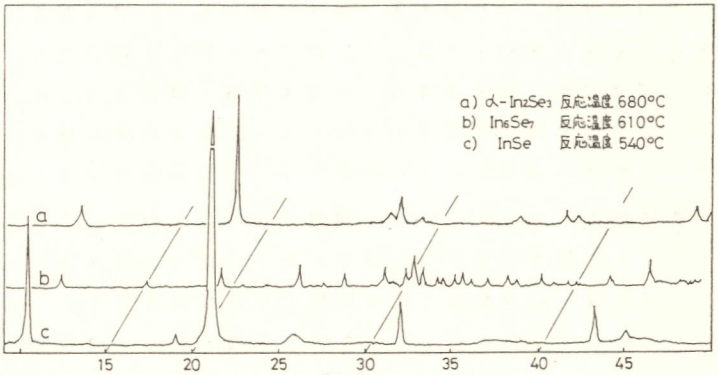


Fig.1 In,Se系化合物のX線パターン

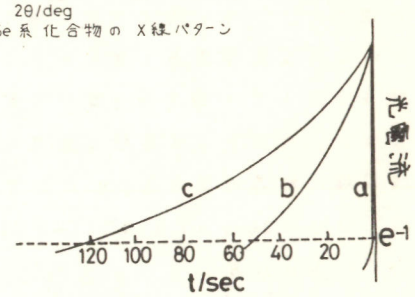


Fig.2 a) γ-In_2Se_3　b) α-In_2Se_3
c) InSeの光電流減衰曲線

1) 中西 和美　森 和弘　和島誠生　電気化学 53 No8(1985)

K.Mori, K.Nakanishi

C 205

$CuInS_2$ 焼結膜の生成とその電気的性質

横浜国立大学工学部　　°村上修二，中西和美

1．目的　カルコパイライト型構造の$CuInS_2$は、直接遷移型で1.5 eVのバンドギャップを有することが報告されている。この値は、$CuInS_2$を太陽電池材料に用いた場合、AM=0で理想的には24％以上の高い変換効率が得られる。より大きい作用面積を有する光電変換素子膜を得ることを目的として、真空蒸着法やスプレー熱分解が研究されてるが、生成膜の特性が良くないなどの欠点がある。本研究では、安価で普遍性が高い方法で高性能の光電変換素子用$CuInS_2$膜の生成を目的として、ペースト状原料を用いた焼結膜の作成を行い、焼成条件と光導電性を主とした生成膜特性の検討を行った。

2，方法　焼結膜生成原料の$CuInS_2$は、それぞれ市販高純度In、Sおよび古河電工(株)より提供いただいた無酸素Cuを用い、真空融解により合成後徐冷法によって生成したもので移動度0.87 cm^2/Vs、電子密度1.88 × 10^{18} cm^{-3}、導電率2.62 × 10^{-1} S/cmである。これを窒素雰囲気でメノー乳鉢を用いて粉砕、プロピレングリコールを加えてペースト状とし塗布原料とした。このペーストをガラスならびにステンレス板を基板に用い塗布後、焼成雰囲気、焼成時間ならびに焼成温度を変化して素子用膜を生成した。得られた膜のX線回折ならびに暗導電率の温度依存性、分光光電流の測定を行った。

3．結果　基板上に塗布したペースト膜を焼成する場合、焼成雰囲気、温度ならびに時間によって膜の強度が異なる。大気雰囲気では510°C以上で機械的に安定な膜が得られるが、窒素雰囲気で焼成した場合大気中に比べて強度は小さい。焼成膜の暗導電率と焼成時間及び焼成温度をFig. 1、Fig. 2に示す。Fig. 1の大気雰囲気の場合30分で導電率は平衡となり、その後わずかに増大する。Fig. 2の窒素雰囲気では大気中とは異なり焼成温度上昇で導電率は減少する傾向がみられる。ステンレス基板に生成した530°C焼成膜の結晶の変化をFig. 3に示す。$CuInS_2$と同時にIn_2O_3の(222)、(440)面、(400)面が成長している。

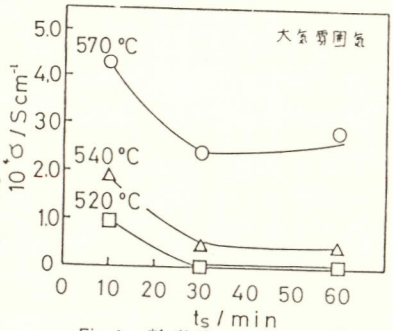


Fig. 1　焼成膜の導電率と焼成時間

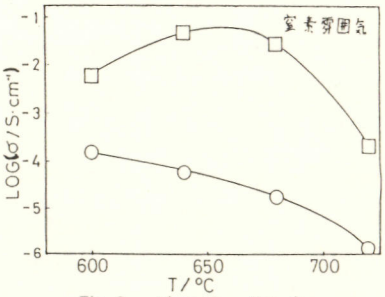


Fig. 2　焼成膜の導電率

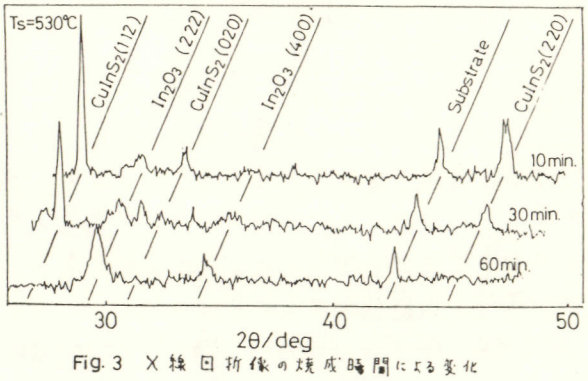


Fig. 3　X線回折像の焼成時間による変化

S. Murakami, K. Nakanishi

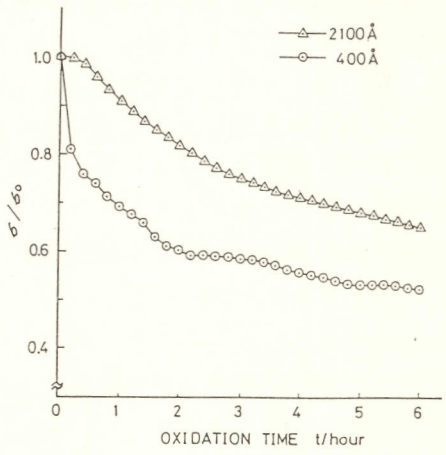
C 206

GaAs蒸着膜の酸素雰囲気における電気的性質の変化

横浜国立大学工学部・日本化学工業㈱*
○輿水　仁*・森永洋次・山本豊二・渡辺　亨・中西和美

1. 目的　結晶質GaAsは良く知られた半導体の1つであり多くの研究があるが，近年非晶質GaAsについてもかなり興味がもたれるようになってきた。しかし，その半導体特性にはまだ不明な点が多く残されている。一方，非晶質GaAsは結晶質GaAsと比較して製造プロセスが簡単で安価であり，不純物に対して半導体特性がさほど鋭敏でないため光電デバイスや薄膜デバイスへの応用が期待されている。そこで本研究ではデバイス製造時に重要な問題となる薄膜表面と雰囲気との相互作用について基礎的な知見を得ることを目的として，結晶質のものに比べかなり活性であると予想される非晶質GaAs表面と気相との接触界面で生じる変化と半導体特性との関係を明らかにしようと試みた。

2. 方法　本報に記載した試料の生成および酸化処理の方法を以下に示す。
GaAs蒸着膜の生成：化学量論的組成に近い薄膜を得るためフラッシュ蒸着法により蒸着を行なった。蒸発源としてはGaAs単結晶(n形Stドープ量$2.1\times10^{18}cm^{-3}$)をエッチング処理後0.1mm以下に粉砕して用いた。蒸着基板にナトリウムガラスを十分洗浄したものを用い，基板温度は50℃とした。蒸着開始時の真空度3×10^{-5}torr以下，蒸発源Moボート温度1250℃である。また，膜厚は重量法により比重5.31として求めた。
酸化処理：生成したGaAs蒸着膜には両端にAuとInを重ねて真空蒸着し測定電極とした。これを石英管中に入れ，100℃に加熱・減圧した後に高純度O_2ガスを導入，76mmH_gの酸素雰囲気中で酸化した。
3. 結果　本研究で得た非晶質GaAs蒸着膜は熱起電力法によりいずれもp形であることが判明した。[Fig.1]に酸化処理と並行して測定した電気伝導度(σ)を示す(100℃における未処理試料の値をσ_0として比率で表現)。なお，400Åの膜の電気伝導度は室温で酸化前12.0 $S\cdot cm^{-1}$，6時間酸化後5.21，100℃で酸化前22.5，酸化後11.8であった。同様に2100Åの膜では各々31.8,15.7,42.0,29.3であった。



[Fig. 1]酸化処理によるσの変化

酸化処理による電気伝導度の変化は2~3時間を境として2つの段階に大別できる。第1段ではσは急速に減少していき，この傾向は膜厚の小さいもの程著しい。第2段では傾きは小さくなり，膜厚による変化は少ない。このような変化はアニーリングによる薄膜の構造的変化の影響と酸素吸着による変化の重複した結果としてとらえることができる。

H.Koshimizu:H.Morinaga:T.Yamamoto:T.Watanabe:K.Nakanishi

C 207

低温基板上に生成したIn-Se系蒸着膜特性

横浜国立大学工学部

松岡 徹, 北倉輝昭, 白尾義衛, 藤田貴史, 板橋正道, 中西和美

1. 目 的　In-Se系化合物は、層状構造を持つ III-VI 化合物半導体である。これらの化合物は、van der Waals 面の表面準位密度が小さく、またバンドギャップ E_g (InSe = 1.3eV) の値が適切であることにより、太陽電池等の光電変換素子の材料として様々な検討がなされている。我々はすでに InSe の薄膜を生成するために、蒸発源に In_2Se_3 を用い基板温度を制御する方法及び二元蒸着法を用いて様々な性質について検討を行ってきた。そこで今回は In-Se系薄膜の生成機構を調べるために、各段階の低温度基板上に蒸発源物質を一定組成比で供給し薄膜の生成を試みた。得られた薄膜の電気的及び光学的性質について検討した。

2. 方 法　蒸発源物質には 純度5N の α-In_2Se_3 を用い、2×10^{-5} Torr の真空雰囲気で、ガラス板を蒸着基板に用い、1200℃ の蒸発熱源Moボート上に蒸発源試料粉末を落下させフラッシュ蒸着を行った。基板・ボート間距離は 7cm であり 基板温度は -150~100℃ の範囲で設定した。これらの生成膜について 導電率σ、導電率の温度依存性より求めた活性化エネルギー Ea、分光感度及び吸収スペクトルを測定した。なお電極には In を蒸着して用いた。

3. 結 果　得られた薄膜は非晶質膜であり蒸発した In : Se の比は変化しなくても 基板温度によって異なった光学的バンドギャップを示す。図1に示した 基板温度と吸収スペクトルより求めたバンドギャップの関係においては、基板温度が -20℃ より上でのバンドギャップはおよそ 1.4eV であり、-50℃ から -100℃ の範囲では 1.5eV 付近にあり また -100℃ 以下では 1.6eV より大きい値を示している。またこれら3つの範囲における吸収スペクトルと分光感度の対応を図2に示した。以上のように蒸着の際の基板温度により Eg が変化することは、我々がすでに報告した In と Se の二元蒸着における生成物の変化と Eg の違いに対応していると考えられる。

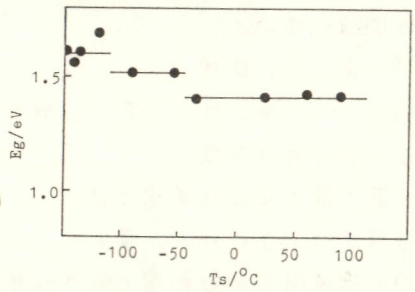


図1　基板温度と光学的バンドギャップ

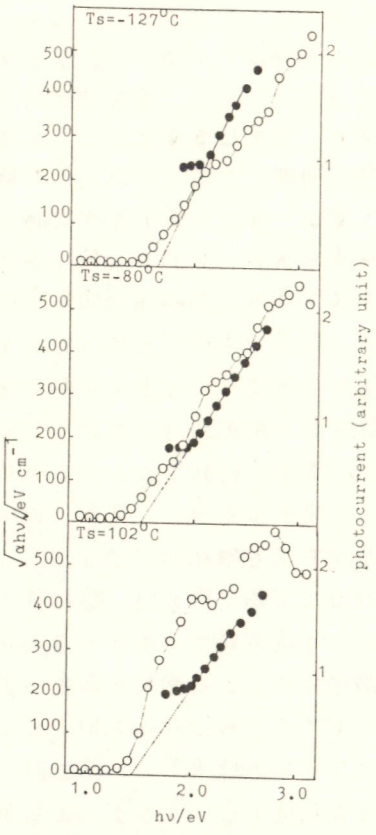


図2　吸収スペクトル及び分光感度

T.Matsuoka, T.Kitakura, Y.Shirao, T.Fujita, M.Itabashi, K.Nakanishi

C 208

In_2Se_3・PVDF 系の電気的性質

横浜国立大学工学部

°南直樹、中西和美

〔目的〕 多結晶性半導体粉末は粒子分散型電子写真感光層や非線型抵抗素子などに用いられている。また一般に製造が容易であり、粒子分散型の光電池も試みられている。この時結合剤がつかわれているが、この様な場合分散媒が単に結合剤としてだけでなくそれ以外の役割を果している可能性がある。そこで本研究ではこの様な分散媒が存在することにより半導体粒子分散系の特性がどのように変化するかを調べるために半導体粒子集合系及びこれに高分子を添加した系の電気的性質を検討した。半導体としてはウルツ型のカチオンサイトの1/3が空格子となっている γ-In_2Se_3 (a=7.13Å, c=19.58Å, E_g=1.66eV)[1]を用いた。高分子としては焦電性、圧電性を示すポリフッ化ビニリデン(PVDF)[2]を用い、これを混合することにより分散粒子の体積分率を変化させ、その効果を検討した。

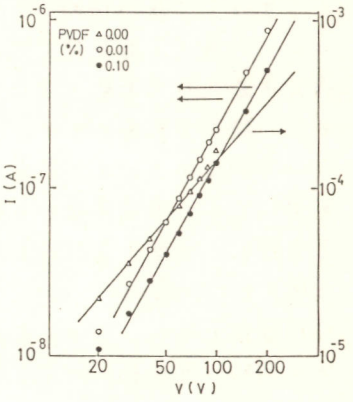


図1. 電流電圧特性

〔実験〕 n型In_2Se_3(粒径約5μm)を圧縮成型(5×10^3 kg·w·cm^{-2}, 1hr.)して直径5mm、厚さ0.4mmの円盤状とした。この上下両面にInを直径3.5mmの円形、厚さ約1000Å真空蒸着して電極とした。

〔結果と考察〕 室温、大気雰囲気中での電流電圧特性を図1に示す。低電圧ではオーム特性を示したが高電圧($10V<V<150V$)では電流 $i=KV^{\alpha}$ (V:電圧, K, α:定数)のようになった。非線型因子 α は1.2(PVDF 0%)、2.0(PVDF 0.1%)である。電流の温度特性より得た活性化エネルギーはPVDF 0%の系では大気中及び10^{-3}torr下でそれぞれ0.32eV, 0.38eVとなり、PVDF 0.1%の系では雰囲気によらず0.5eVとなりPVDFの添加により雰囲気の影響をなくし α を大きくすることが可能となった。インピーダンスプロットの温度変化を図2に示す。電圧依存性をもつ低周波側が粒子間界面であると考えられるので図2の対応する部分の誘電緩和の温度依存性より活性化エネルギーを求めると0.33eVとなり導電率の温度依存性より得た値と一致した。図3に光電流作用スペクトルを示す。PVDF 0.1%の系での短波長側での効率が大きくなることが示された。

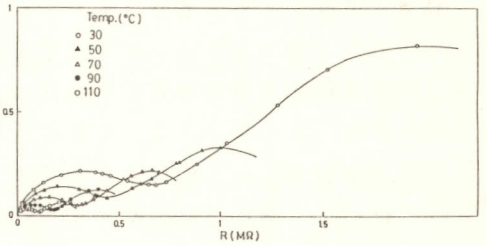


図2. インピーダンスの温度変化(PVDF 0%)

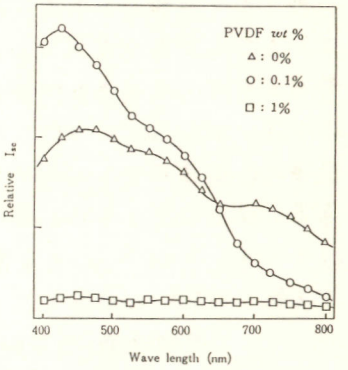


図3. 光電流作用スペクトル

(文献) 1) 中西和美, 森和弘, 和島峰生, 電気化学 53, No.8 (1985)

2) 三田和弘, 南直樹, 中西和美, 電気化学 53, 209 (1985)

N. MINAMI, K. NAKANISHI

C 209

半導体粒子系の表面準位とその電気的物性

横浜国立大学工学部

°南 直樹, 中西和美

〔目的〕 半導体の粉末は粒子分散型の電子写真感光層やこれを焼結させ非線型抵抗素子などに用いられている。さらに近年は粒子分散型の光電池も試みられている。これらの粒子系では半導体の表面効果を有効に利用しており、粒子接触部でのキャリアの移動などが問題となる。そこで粒子系に焼結を行なった場合の不純物や添加物の粒界への析出などによる異なる二層の接触をもとにしたMaxwell-Wagner型機構によるインピーダンス解析或はSCLC等による説明が試みられたこともあったが、前者は粒界層組成の変化によっても誘電損最大の周波数が変化しないこと、後者は試料容量の電圧依存性等により不適当とされた。粒子分散系のキャリア移動機構は粒界の表面準位に起因するショットキー障壁[1]により考察される。そこで本研究では γ-In_2Se_3[2,3]等を用いてその表面準位の分布を調べた。

〔実験〕 n型半導体粉末(粒径約5μmのIn_2Se_3等)を圧縮成型($5\times10^3 kg\cdot cm^{-2}$, 1hr.)し直径5mm, 厚さ0.4mmの円盤状とした。この上下両面にInを直径3.5mmの円形、厚さ約1000Å真空蒸着して電極とした。

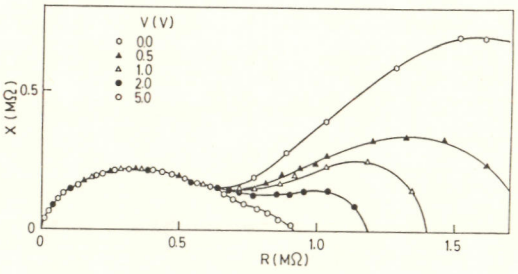


図1. インピーダンスのバイアス電圧依存性

〔結果と考察〕 大気雰囲気中でのγ-In_2Se_3のインピーダンスプロットのバイアス電圧依存性を図1に示す。低周波数側の部分が電圧に依存し高周波数側は電圧に依存しないことがわかる。またインピーダンスの雰囲気(大気中及び10^{-3}torr)依存性より変化する低周波数側が表面に対応し、高周波数側がバルクに対応するものと考えられる。ここで粒子表面のショットキー障壁を考えると粒子系では順バイアスの面と逆バイアスの面が接触していることになり(図2)、電流のバイアス依存性、容量のバイアス依存性の両者より表面準位のエネルギー分布を得、γ-In_2Se_3について図3に示した。γ-In_2Se_3の表面準位の伝導帯エネルギーより0~0.1 eVにある分布は伝導帯の乱れによるものであり、伝導帯エネルギーより0.2 eV下の所に$2\times10^{13} cm^{-2}$の表面準位をもつことがわかる。

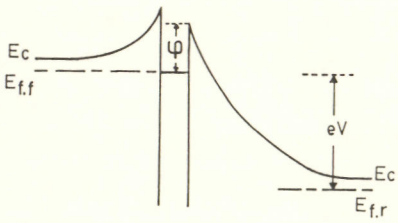


図2. 粒子界面に於けるショットキー障壁

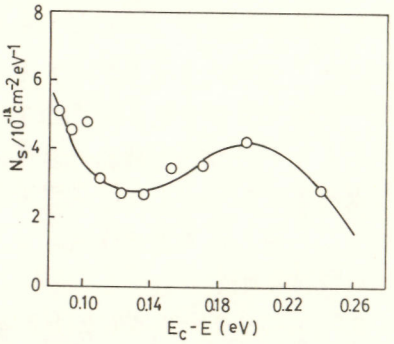


図3. γ-In_2Se_3の表面準位のエネルギー分布

(文献) 1) J.D. Levine, C.R.C. Crit. Rev. Solid-State Sci., 5, 597 (1975).

2) 中西和美, 森和弘, 和島峰生, 電気化学, 53, No.8 (1985).

3) 南直樹, 中西和美, 電子写真学会誌, 23, 30 (1984).

N. MINAMI, K. NAKANISHI.

C211

高温水溶液中におけるＡｌの耐圧、耐食性　－浴中イオン種と皮膜特性－

東京理科大学理工学部　　°雨宮一仁、　小補延幸

１．目的　ジカルボン酸（直鎖型）のアンモニウム塩、アミン塩等を添加した浴中でのAlのバリヤー型陽極酸化皮膜の耐圧、耐食性能について研究を続けている。これまでに、酸の分子量の大きいアミン塩が特性に優れるていることが分ってきた。本報では、主に浴中イオン種のCl^-抑制能と、それが皮膜に与える影響等について、耐圧･耐食性測定、インピーダンス測定等より検討を加えた。

２．方法　皮膜化成は、99.99%Al 箔をエチレングリコール＋水に各塩とKClを所定量混合した浴中(85℃)で、定電流法または電圧スイープ法により行った。また、インピーダンス測定は、ポテンショスタット（日厚計測製 NPGS-301）と周波数応答分析器（ＮＦ回路製 MODEL S-5720B）を組み合わせ、交流波（1mHz～1kHz）を印加して解析した。

３．結果　Fig.1は、ドデカン二酸イソプロピルアンモニウム（D2i） 0.336Ｍ中で400Ｖまで化成した化成箔を、KClを含む D2i、アジピン酸アンモニウム（AdA）及びホウ酸アンモニウム（BA） 0.336Ｍの浴中で再昇圧した場合の昇圧限界を示している。試料によりややばらつきが見られるため、図には代表的なものを１つずつ選んで示した。図中で電流が急激に立ち上がる点を限界電圧とした。D2i中での昇圧限界はAdA中でのそれに比べ高くなっており、D2i がCl^-の抑制能に優れていることを示している。また、比較のため、無機塩としてホウ酸アンモニウムについて同様の実験を行ったが、この場合 100Ｖ付近から電流にみだれが生じ始め、限界値は判断しにくいが、他の２例に比べて特性はかなり悪いものとなった。

次に、各溶液の耐食性能の差異を検討するため、D2i、AdA 0.336Ｍ溶液にKCl をそれぞれ0.1g/l 添加した浴中（85℃）に未化成箔を浸せきし、インピーダンス測定を行なってCole-Coleプロットをとった。いずれもきれいな半円が得られ、その直径から反応抵抗を比べると、D2i浴の方がAdA浴に比べて大きくなっており、D2iはAdAに比べ耐食性にすぐれていることを示して、上の結果とも一致した。このような耐食能の差異は、Cl^- を含む浴中で生成する皮膜へも重要な影響を与えることが予想される。事実、Fig.1と同様の実験をCl^-を含む浴中で化成した皮膜について行った場合、特性の悪くなることが認められた。そこでさらに、Cl^-を含む浴中で生成する皮膜のインピーダンス特性についても、検討を行った。

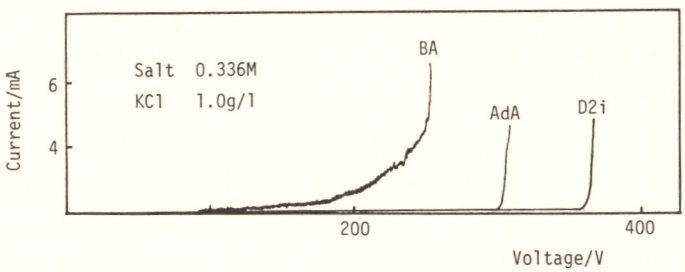


Fig.1 V-I curves of anodized Al in various electrolytes. The specimen was pre-anodized at 400V in 0.336M D2i electrolyte.

K.Amemiya, N.Koura

C212

チタン化合物の電析皮膜の防食機能

（広島大学工学部）　木谷　晧、°平野義信、佐々木和夫

1、緒言　チタンは耐食性、強度等の点から非常に優れた工業材料であり、鉄等の汎用金属上にチタンの皮膜を容易に形成する事が可能となるならば、安価で耐食性に優れた工業材料になり得る。演者らは、チタニルのシュウ酸錯体を含む水溶液中での電解により、化学的に安定なチタン化合物の皮膜が得られることを確認し［1］、すでにその電析条件、および生成した皮膜の表面分析を行った結果は報告した［2］。今回は、生成した皮膜の耐食性を検討した結果を報告する。

2、実験　電析浴としては0．18Mのシュウ酸チタンカリウム水溶液を用い、支持電解質は特に添加しなかった。セルは単室セルを用い、定電流で電析を行った。アノードには白金板を用い、カソード材料は主としてステンレス板を用いた。電解は攪拌しながら、7時間窒素雰囲気下で行った。

チタン化合物を電析した後、12時間60℃で乾燥させた試料を用い、1N H_2SO_4 中、3．0%NaCl中でそれぞれ、ボルタンメトリー、定常分極曲線、溶液中に溶解したFeの定量、SEMによる表面観察という方法で、耐食性を検討した。

3、結果　ステンレス基板上にチタン化合物を電析させた試料のボルタモグラムを、1N H_2SO_4 で測定した。ステンレスの溶解電流におよぼす電析電流密度の影響を検討した。析出量が最大となる10mA／cm^2 の電析電流密度では、溶解電流はあまり減少しなかったが、電析電流密度が減少するとともに溶解電流は指数関数的に減少し、1mA／cm^2 の時、溶解電流は最小となった。

電析電流密度1mA／cm^2 でチタン化合物を電析させた試料について上記の方法で、耐食性の検討を行った。1N H_2SO_4 中における定常分極曲線において、得られた試料はステンレスに比べてカソード反応が著しくおさえられ、腐食電流は約1／10に減少した。また、o－フェナントロリン法による、Feの定量では、125時間後までFeの溶出は認められなかつた。

3．0%NaCl中においての電析試料のボルタモグラムでは、ステンレスに比べて、孔食電位が貴に移行した。また、得られた試料を50℃、3．0%NaCl中に100時間浸した後、その表面をSEMで観察した。その結果、ステンレスでは表面に孔食が認められたが、チタン化合物を電析させたものの表面には、孔食は認められなかった。

カソード材料にFeを用いて電析を行って得られた試料についても、電析電流密度の効果を検討した。ステンレスの時、溶解電流が認められなかった1mA／cm^2 では、Feにおいては溶解電流は減少しなかった。そこで電析電流密度を下げ、0．2mA／cm^2 の時溶解電流は約1／15と最も減少した。また耐食性についても、現在検討中である。

［1］電気化学、52、302（1984）　［2］電化52回大会要旨集、F108

Akira KITANI, Yoshinobu HIRANO, Kazuo SASAKI

C213

コバルト－リン合金のパルス電析

東京工業大学総合理工学研究科　○常光　幸美，大野　澪，春山　志郎

1．目　的

近年，レーザー処理，イオン注入法などのアモルファス化による金属表面処理が大きな関心を集めている。著者らは，パルスめっきに関する従来の研究成果に基づき，パルス電解は，濃度分極を抑制し，結晶化過電圧を増大させることができるという点で，直流めっき，あるいは無電解めっきに比べてアモルファス合金の電析に有利であることを見出し，既にパルス電流による非晶質ニッケル系合金電析について報告した(1)。本研究では，コバルト系合金非晶質膜として Co-P 合金のパルス電析を行い，パルス条件と析出膜の合金組成，アモルファス化度，析出形態，ならびにアノード分極特性による耐食性などについて考察すると共に，Co-P 合金の水素電極反応に対する電極特性を検討した。

2．実験方法

めっき浴組成は，硫酸コバルト，塩化コバルト，ホウ酸を含む Watt 型コバルトめっき浴を基本とした亜リン酸添加浴を用いて，Co-P 合金の電析条件を検討した。パルス条件は，平均電流密度 0.05 A/cm^2，on-time 1 ms 一定とし，off-time を変化させ，duty-cycle, $t_{on}/(t_{on}+t_{off})$(%) を 5～100%（直流電解）の範囲で変化させた。陽極には白金を，陰極基板は，分析用試料には白金を，X線回折，表面観察，および分極測定用試料には銅板をそれぞれ用いた。なお，電析合金のリン含有量は吸光光度法により決定した。

3．結　果

直流電解で得られる Co-P 合金のリン含有量は，浴中の亜リン酸濃度の増加および浴温上昇と共に増加する。リン含有量 3.0mass% 以下の合金で現われる hcp Co の (100), (002) および (101) 面のX線回折線は，リン含有量の増加と共に連続的にブロードとなり，3.8mass% 以上の合金では，その回折像は $2\theta \simeq 45°$ 付近に最大強度をもつ非晶質特有のハローとなる。Co-P 合金膜の 1N 硫酸中でのアノード分極曲線は，アモルファス化が進むに従い，大きく貴に移行し，腐食速度は著しく減少する。浴中の亜リン酸濃度，浴温などの電析条件を一定とし，duty-cycle の異なるパルスめっきで得られる Co-P 合金膜の 1N 硫酸中における分極曲線の一例を図に示す。パルス電流によるめっきでは直流の場合と比較して，合金のリン含有量はわずかに減少する傾向を示すが，アモルファス化度には大きな変化は見られない。しかし，最適パルス条件で作製した Co-P 合金は，直流めっきで得られたものより数倍優れた耐食性を示すことが分かる。また，Co-P合金の水素電極触媒活性は Pt に匹敵し，その交換電流密度は $5 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2 程度であり，水電解用陰極としての応用が期待される。

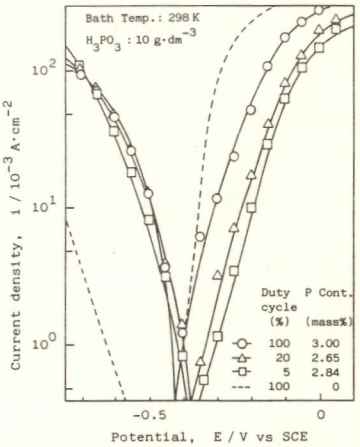


Fig. Polarization curves of electrodeposited Co and Co-P alloys in 1N H_2SO_4 at 298 K

参考文献　1. I. Ohno, H. Ohfuruton and S. Haruyama,"Critical Issues in Reducing the Corrosion of Steels", Proc. U.S.A.-Japan Seminar, NACE (1985), p. 240, to be published.

Y. Jyoko,　I. Ohno,　S. Haruyama

C214

半導体上での電解および光電解重合膜生成

東京大学工学部　°伊藤公紀，岡野光俊，藤嶋　昭
京都大学工学部　本多健一

1．目的　さまざまな方法により半導体上への重合膜生成を行ない、新しい重合方法（ドライプロセスによる半導体上への重合など）や新しい材料の可能性を探る．

2．方法　半導体としては、ガラス、ＩＴＯ、SnO_2などの板上に、スプレーパイロリシス法によりZnOなどの半導体を生成させたものを用いた。高分子としては、導電性高分子として注目されているポリピロールを選び、ピロールモノマーを蒸留して使用した。光源には、500Ｗのキセノン灯を用いた。

3．結果　基板上に$FeCl_3$やフェリシアン化カリウムなどの酸化剤を塗布しておきピロールの蒸気と接触させると、すみやかにポリピロールが生成した。これと同様な反応が、光を受けた半導体で生成する正孔と電子を用いてできるならば、半導体上への導電パターンの形成が容易にできるはずである。ところが、実験の結果重合膜の生成は見られなかった。

そこで、詳細は当日発表するが、各種方法を試みた結果、酸化剤を用いず半導体上に光を当てるだけの方法では、図１に示すような方法が有効であることがわかった。重合膜は図中矢印の部分に生成した。光を当てない時、半導体でなくガラス板を用いた時、雰囲気を窒素ガスで置換した時などには重合膜の生成が見られなかったので、半導体、光、酸素が必要条件と考えられ、酸素が電子のアクセプターとして働いていると予想される。図１の矢印で示す部分では、反応の場への酸素の供給がすみやかに行なわれるために、重合膜の生成に都合が良いものと考えられる。また、上方のピロールの蒸気と接している場所では、ピロールの供給が遅いため、半導体の強い酸化力により、重合よりもピロールの分解が起きるのではないかと思われる。

図２に、生成した重合膜の吸収スペクトルを示す。500nm付近に谷間があり、長波長側のブロードなピーク、そして短波長側のいくつかのピークがある。重合膜があまりきれいではないのでスペクトルもあまりきれいではないが、文献に見られる酸化状態のポリピロールのスペクトルとかなり良い一致を示している。よって生成した重合膜はポリピロールであると結論した。

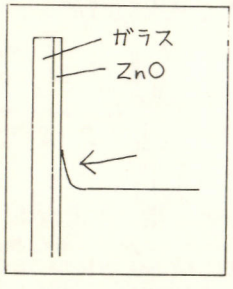


図１　実験方法の例

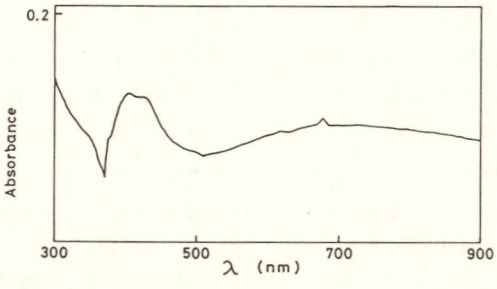


図２　生成した重合膜の吸収スペクトル

K. Itoh, M. Okano, A. Fujishima and K. Honda

C 215

フッ化アルミニウムナフタロシアニンの電気的性質

東京都立大学工学部，　関東学院大学工学部*
志村 美知子，　星 誠*，　志村 幸雄*

1．フタロシアニン化合物は機能性顔料として多くの興味がもたれている。この化合物中のベンゼン環をナフタレン環に変えたナフタロシアニンは広電子系に広がりがあるために電子伝導性が優れていると期待されるが，あまりよく研究されていない。我々はフッ化アルミニウム2,3-ナフタロシアニン（AlNcF）を合成し，その電気的性質をAlPcFと比較検討した。

2．AlNcFの合成：前報[1]で述べたように，2,3-ナフタロニトリルと$AlCl_3$との反応によりAlNcClを生成した後，AlNcOHを経てAlNcFを得，ピリジン中より精製した。　抵抗測定：AlNcFは錠剤または真空蒸着膜（石英基板上，3×10^{-5} torrにて蒸着，膜厚は900および50nm）とし，Au電極を蒸着法により取り付け（表面抵抗測定の場合は極間距離2mm，電極巾1cm），脱気処理（10^{-2} torr，200°Cにて約10 min）の後，10^{-2} torrにて測定した。

3．AlNcFは蒸着しにくいが，蒸着操作を繰り返すことにより上述の膜厚を得た。薄膜は緑色を呈し，717，324 nmに吸収極大（E_gは1.73 eV）を示した。…Fig.1.

AlNcF錠剤の抵抗率は室温にて$3.5\times10^{2}\,\Omega\cdot$cm（AlPcFの場合は$7\times10^{6}\,\Omega\cdot$cm[2]）で，単独の有機物質としては極めて小さな値を示した。AlNcF蒸着膜の表面抵抗の温度依存性は膜厚により多少異なるが，緩やかな勾配（900 nmでは0.28 eV，50 nmでは0.28と0.39 eV）となりE_gの1.7eVに相当する勾配を示さない（一方，AlPcFは上述の脱気処理によって容易にE_g相当の勾配を示した）。…Fig.2. そこで蒸着後外気に触れることなく3×10^{-5} torr中で測定したが勾配に変化を生じなかった。…Fig.3. また，ヒドラジン中に浸漬した状態から蒸着のAlNcF膜は，3×10^{-5} torr中で酸素の吸着によるとみられる抵抗の時間的減少を生じた。ESR測定においてAlNcF蒸着膜はAlPcF，HPcと同種のシグナル（O_2^-と思われる）を示し，その濃度は5×10^{22}と推定された（AlPcFは2×10^{22}，HPcは2×10^{20}，KBr粉末上の吸着DPPHより推定）。以上の結果からAlNcFは広電子系の広がりに加えてナフタロシアニン環の電子雲が強固に吸着したO_2の効果により導電性が極めて優れていると考えられる。

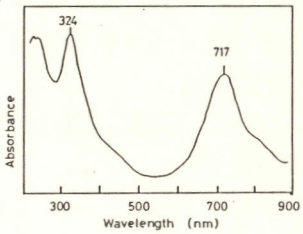


Fig. 1 UV-Vis spectrum for sublimed AlNcF.

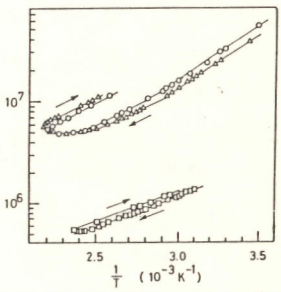


Fig. 2 Surface electric resistance for AlNcF.
□ : 900 nm
△ : 1st run, 50 nm
○ : 2nd run, 50 nm

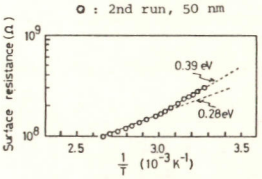
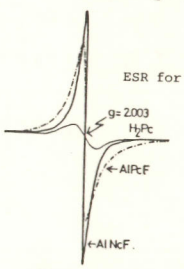


Fig. 3. Surface electric resistance at reduced O_2 concentration.



1) 日本化学会 第50春季年会 講演 (1985)
2) J.J.A.P. (1984)

M. Shimura，　M. Hoshi，　Y. Shimura，

C 216

フッ化アルミニウムフタロシアニン・バインダー膜の光電変換特性

東京都立大学工学部
志村 美知子　岸 弘行　馬場 宜良

1. フッ化アルミニウムフタロシアニン（AlPcF）の薄膜化において真空蒸着法を用いるとピンホールを生じやすい。これはAlPcFが結晶性の良いことと関連がある。そこでバインダー中に分散させる方法として1)電解重合膜への同時析出 2)電気泳動法 3)高分子バインター混合液の滴下乾燥を試み、各薄膜の光電変換特性を検討した。ここでは2)3)の薄膜について述べる。

2. AlPcFは前報[1]に従って合成した。電気泳動法：AlPcFをDMF中に飽和溶解させ、電極間距離を0.2～1.5 mmの間で変化させ定電圧（10～250 V）を印加した。AlPcFはカソード側へ泳動された。しかし生成膜は粗く亀裂が多いので、Alをアノードに用いアノード溶解により生じたAlコロイドをカソード側へ析出させてバインダー効果をもたせた。カソードにはNESA, ITO, Al, Inなどを用いた。高分子バインダー混合液の滴下乾燥：AlPcFをpolycarbonate（PC）, polyvinylidene fluoride（PVDF）などと重量比1:1で溶媒中で混合し滴下乾燥させた。光電変換デバイス構造：AlPcF-バインダー膜は金属薄膜（真空蒸着による）またはZnO薄膜（高周波スパッタ法による）上にAuを蒸着してサンドイッチセルとした。照射光はY-48 filterを透過させたXenon光で、75 mW·cm^{-2}であった。

3. AlPcF-バインダー膜の状態：Alをアノードとして電気泳動を行なうと、アノード溶解のAl量が適切な場合にはカソード側にAlPcFを主組成とする連続平滑膜が生じた（Fig. 1）。カソードの材質もAlが好ましくAlの特異な吸着効果が作用しているよと考えられた。高分子バインターとの混合液を滴下乾燥した場合には連続平滑膜の生成はPCで容易であるがPVDFではやや難しく他のバインダーでは困難であった。膜中のAlPcFの吸収スペクトルはAlPcF蒸着膜と同じでありバインダーとの相互作用はないと考えられた（Fig. 2）。

光電変換デバイスの整流性：Fig. 3に示すように有機系デバイスとしては良好な整流性が得られた。AlPcFとbinderとの界面での電荷分離効果は認められなかった（Au/AlPcF/binder/Auセルについて検討した）。バインダーの役割はAlPcFの固定化のみである。[1] J.J.A.P. (1984).

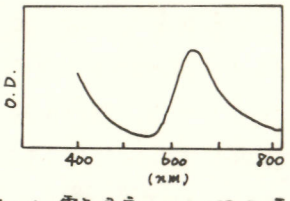


Fig. 1. 電気泳動によるAlPcF膜の吸収スペクトル，ITO上．

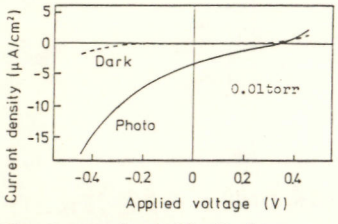


Fig. 3. ITO/ZnO/AlPc·Pc/Auセルの整流特性．光強度：75 mW·cm^{-2}

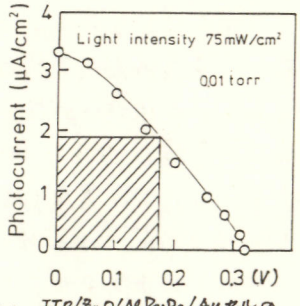


Fig. 4. ITO/ZnO/AlPc·Pc/Auセルの Jsc-Voc 特性

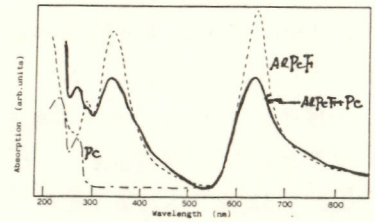


Fig. 2. AlPcF+Pc滴下膜の吸収スペクトル

M. Shimura, H. Kishi, N. Baba

C 217

コロイド状硫化銅，硫化カドミウムを含むポリマーの電気的性質

（東京工業大学資源化学研究所）
山本隆一，谷口敦

1 硫化銅，硫化カドミウムは，各々p-型，n-型の化合物半導体として興味ある物質である。しかし，これらの化合物は機械的強度の面で劣っており，これらの金属硫化物の薄膜を用いてp-n接合等を作製することは困難である。今回我々は，N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)，ジメチルスルホキシド(DMSO)中における硫化銅，硫化カドミウム等のコロイド溶液を調製した。そして，これを用いて金属硫化物がポリマー中に分散した物質をつくり，その電気伝導性，p-n接合への応用等についていくつかの知見を得たので報告する。

2 酢酸銅，ヨウ化カドミウム等のDMF，DMSO溶液にイオウ化合物（主としてH_2S）を加えることにより金属硫化物のコロイド溶液を調製した。このコロイド溶液にポリマーを加えて溶解させた後に，この溶液をガラス板上にひろげ溶媒を真空下で除き金属硫化物を含有するフィルムを得た。

3 図1にポリマーとしてポリアクリロニトリル(PAN)を用いた時の，ポリマーフィルム中のCuSの重量割合によるフィルムの電気伝導度変化を示す。CuSの割合が44wt-%の時には，このフィルムは$41 cm^2/(V \cdot sec)$の大きなhole易動度を有するp-型半導体であった。一方，CdSとPANの組合せの場合にはCdSの重量割合が各々59，74%の時に電気伝導度(σ)は$4\times10^{-6} S\ cm^{-1}$，$2\times10^{-5} S\ cm^{-1}$であった。これらの半導体及び市販のSi半導体を用いてp-n接合を作製し，その整流特性を調べた。結果を図2，図3に示す。これらの結果から，標記の物質はp-n接合等のデバイス作製に用いることができる新材料であることが分った。

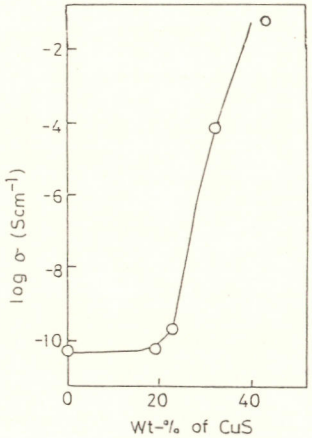


図1 CuS-PANフィルムの電気伝導性

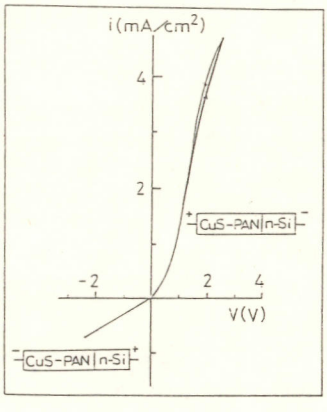


図2 CuS-PANとn-型シリコンの接合の整流作用

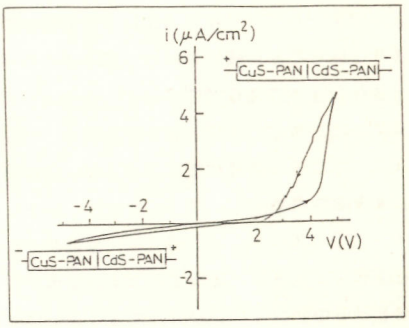


図3 CuS-PANとCdS-PANの接合の整流作用

T. Yamamoto, A. Taniguchi

C218

プラズマ重合膜の湿度センサへの応用

NOK㈱　尾崎　和行、石村　究

1．目的　プラズマ重合では、通常の重合法では重合しないモノマーも重合できる。また、一般に得られる有機物はピンホールフリーで高度にか橋している。プラズマ重合法で、オルガノシリコン系モノマーから得られる有機薄膜について各種の研究が行なわれている。[1),2)] 我々は、オルガノシリコン系モノマーから得られる薄膜が優れた感湿特性を示すことに着目して検討してきた。

2．実験　プラズマ重合は、モノマーにTMSDMA（Trimethylsilyldimethylamine，東京化成㈱）を用いパイレックス製のチューブ型反応器で行なった。重合膜の感湿特性を改善するためにメチルブロマイド処理を行なった。くし型金電極付きガラス基板上に、プラズマ重合膜を形成して、湿度センサ素子とした。素子の特性としては、温度、湿度の設定を温湿度試験器で行ない、LCRメータ（1KHz、1V）で相対湿度に対する素子の抵抗を測定した。プラズマ重合膜の分析には、ESCA（5100システム；アルバックーファイ㈱）を用いた。また結露状態の素子抵抗から感湿膜の導電率を求めて導電機構を考察した。

3．結論　プラズマ重合膜表面の元素比率は、重合時のモノマー圧力によって異なる。Oの比率はモノマー圧力を高くすると減少する。これは素子性能に影響する。メチルブロマイド処理によって膜に導入されるBrの比率は、処理時間に比例し、40－50Hr．で良好な特性が得られる。（Fig．1）ESCAによる分析によってメチルブロマイド処理によって膜中のNが4級化されていることが確認された。素子の応答時間は、55－90RH%で90%応答に1．5秒、90－55RH%に6秒である。（Fig．2）10、20、30、40　Cで素子が結露状態にあるときの抵抗値から感湿膜の導電率を求めると、4.1×10^{-3}～1.3×10^{-2} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$であった。この値は、物理吸着水の導電率よりもはるかに大きい。従って、素子の感湿特性は、水の解離と、その他のイオンが介在することで得られていると考えられる。

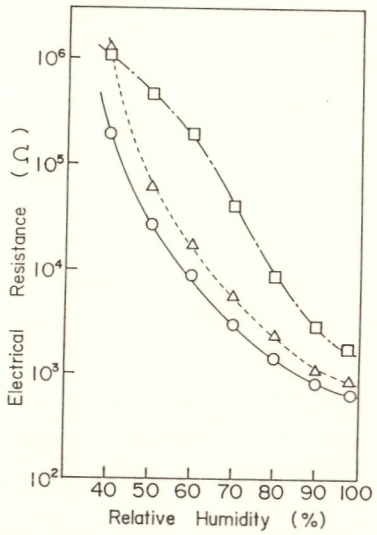


Fig. 1　Electrical resistance of plasma-films treated by CH_3Br (at 60°C) as a function of relative humidity.

CH_3Br treatment time;
□: 12 hr，△: 48 hr，○: 60 hr

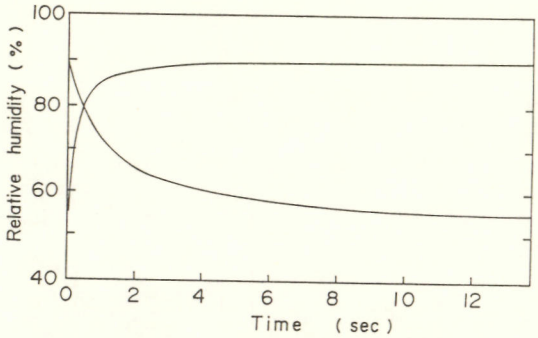


Fig.2　Humidity response characteristics.

1）A. M. Wrobel, M. R. Wertheimer, J. Dib, and H. P. Schreiber, J. Macromol. Sci., Chem., A14, 321 (1980)
2）N. Inagaki, K. S. Chen, N. Kadome and K. Katuura, Kobunshi Ronbunshu, 38, 665 (1981)
3）N. Inagaki, Thin Solid Film, 118, 225 (1984)

K. Ozaki, K. Ishimura

C 219

（中　止）

C 220

フッ化物CVD法によるモリブデンカーバイド被膜の生成

(応用科学研究所)°秋吉直義 (京大工)中島剛 渡辺信淳 (東邦金属)三喜田浩

1. 目的　6フッ化モリブデンの水素還元によるCVD反応に、炭化水素として、n-ブタンまたは1,2プロパジエンを添加することにより、モリブデンカーバイド被膜がえられることは、前回報告した。今回、さらにメタン等4種の炭化水素を各々添加し、銅基材上に、モリブデンカーバイド被膜を生成させることを試みた。

2. 方法　被膜生成に用いた装置は、縦型反応管を有するCVD装置で、基板の加熱は外部加熱方法である。反応は、大気圧下、ガスフロー法により行った。MoF_6ガスは、関東電化㈱製、純度99.8%のものを、炭化水素としては、メタン、プロパン、シクロヘキサンおよびベンゼンを用いた。基材としては、10×10×1 mmの銅板を、#1000エメリーペーパーで研磨、脱脂そして酸洗したものを用いた。得られた被膜について成分の同定をX線回折、表面形態の観察をSEMにより行い、更に被膜硬度を測定した。被膜成長速度は、蒸着前後の重量差により定めた。

3. 結果

(1)被膜の生成　表に示すように、蒸着温度の上昇とともに、被膜成分は、金属MoからMo_2Cさらに MoCへと変わっていく傾向にあった。メタンの場合、カーバイド生成温度が他の炭化水素にくらべ高かった。この原因は、メタンの分解温度が高いためと考えられる。プロパンの場合、前回報告したn-ブタンと同様の結果を示し、650℃においてMo_2Cを主成分とするち密な膜がえられた。環状炭化水素であるシクロヘキサンおよびベンゼンの場合、いずれも600℃において、カーバイド単一相を生成したが、ち密な膜は、えられなかった。また高温側になると、いずれの炭化水素の場合も、生成物は粉末状となる傾向にあった。

(2)被膜成長速度　蒸着温度の上昇とともに増大し、700℃以上では低下した。高温側での低下は、加熱方式および気相中での核生成が原因であると考えられる。

(3)被膜硬度　プロパン添加の場合、Mo_2Cを主成分とする被膜の硬度は、ビッカース硬度で 約1600kg mm^{-2}であった。シクロヘキサンおよびベンゼン添加によるMo_2C被膜の硬度は、被膜が、ち密さに欠けるため、ビッカース硬度で約800 kg mm^{-2}と非常に低かった。

Table. Intensities of X-ray diffraction lines of Molybdenum and Molybdenum carbides

Carbon Sourse	Temp/℃	Mo	Mo_2C	MoC
metane	600	◎		
	700	◎	△	
	800		◎	
	900		○	
propane	500	○		
	600	◎	△	
	650	△	◎	
	700		○	○
cyclohexane	500	◎		
	600		◎	
	650		○	○
	700		○	○
benzene	500	◎		
	550	◎	△	
	600		◎	
	650		◎	△
	700		○	○

◎ strong　○ medium　△ weak

N. Akiyoshi, T. Nakajima, N. Watanabe, H. Mikita

C 221

空気中でへき開したMgO(100)面上での銀のエピタキシャル成長

京都大学原子エネルギー研究所　　原田敏夫

1. 目的　MgOは熱分解，電子衝撃，放射線損傷などに強くかつ汚染物質にも影響されにくいなどの特徴をもっているため，金属の膜成長の基礎的研究を行なうのに最適な物質である。基板表面の状態と膜成長との関係はまだ解明されていない点が多い。そのため，本研究では基礎的な研究として，MgO(100)の空気中でへき開した面および化学研磨面に真空中でAgを蒸着し，基板面の膜成長におよぼす影響を検討した。

2. 実験方法　MgOの純度は99.99％であり，空気中でへき開して4×4×1 mm程度の大きさとした。空気中でへき開した面および化学研磨した面の2種類を基板とした。膜成長に用いた基本的な配置図をFig.1に示す。基板はタンタルホルダーにはさんで固定し，通電加熱した。蒸発源はAgを充填したクヌードセン型セルをBNルツボ内に入れ，Ag蒸気が分子流としてMgO基板上に到達できるよう配置した分子線セルである。分子線セルは液体窒素で冷却した。基板温度25～450℃，蒸着速度2.5～8.0Å/min，膜厚50～500Å，蒸着中の真空度10^{-6}～10^{-7} Paで種々の基板面にAgを蒸着した。膜厚はデイジタル膜厚計によって測定し，膜の観察は電子顕微鏡によった。また，へき開面および化学研磨面の表面をLEED-AESによって調べた。

3. 実験結果　空気中でへき開した面および化学研磨した面は真空操作後(10^{-7} Pa台)には充分なLEED像が観察された。これらの面は1000～1200℃，15分間程度加熱処理後，LEED像はより鮮明な2次元周期のスポットとなる。AESによる表面分析ではFe，Caの不純物が常に検出された。いずれの面も真空中で1000℃，15分間以上加熱処理することによって表面はかなり清浄化され，これらの面に基板温度25～450℃でAgを蒸着した場合には$(001)_{Ag}//(001)_{MgO}$，$\langle 100\rangle_{Ag}//\langle 100\rangle_{MgO}$の方位関係にあるエピタキシャル成長がえられた。その1例をFig.2に示す(膜厚200Å，蒸着速度3Å/min)。高温熱処理によって基板表面にはバルク内のFe^{2+}，Ca^{2+}などの不純物に帰因する不純物空大陥が形成され，これらが膜形成に影響をおよぼしているものと考えられる。

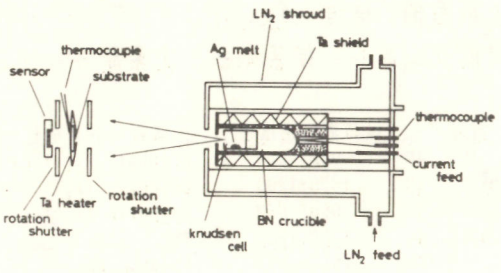


Fig.1　薄膜成長に使用した真空槽内の基本的な配置図(基板－クヌードセンセル間140mm)

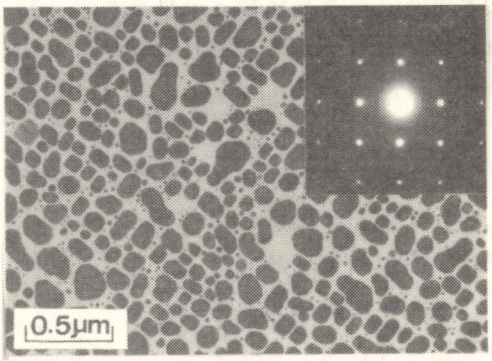


Fig.2　空気中でへき開したMgO(100)上のAgの電顕像と回折像(蒸着前1000℃，15分予備加熱)

T. Harada

C 222

減圧メタンプラズマジェットによる金属の炭化

青山学院大学 理工学部　古滝敏郎 松本修

1．目的　我々はすでに減圧アルゴンプラズマジェットに窒素を添加することにより金属の窒化を行った。[1] 今回減圧アルゴンプラズマジェットにメタンを添加することにより金属の炭化を行い生成物および生成物の性質を検討した。

2．方法　圧力200Torrにおいて発生したアルゴン－メタンまたはアルゴン－メタン－水素プラズマジェットによりチタンおよびニオブの炭化を行った。所定時間炭化の後、試料基板の重量変化を測定し、生成物をX線回折により同定した。生成物の性質としてビッカース硬さおよび電気抵抗の温度変化を測定した。発光分光分析によりプラズマ中の種を同定した。

3．結果　表1に炭化条件と生成物を示す。チタンの炭化に対して、メタン濃度が1%以上では表面に黒色のグラファイトが一様に析出した。アルゴン－メタン0.1%プラズマジェットによる炭化も表面にグラファイトが析出しグラファイトの析出に伴ない試料基板の重量は炭化時間に比例して増加した。水素を添加するとグラファイトの析出は少なく炭化は放物線則に従って進行した。20分間の炭化によって得られた生成物はTiCの単一相であり表面の硬さは2600kg/mm² であった。ニオブの炭化に対して、チタンの炭化と同じ条件では20分間炭化の後、生成物としてNbCが認められたが表面の硬さは350 kg/mm²であり炭化物相は薄いと考えられる。試料基板温度を高くするため出力を増加して炭化した。アルゴン－メタン0.1%では20分間炭化の後にもNbが認められた。水素を2%添加したものでは表面にグラファイトが析出し、水素を5%に増加することによりグラファイトの析出は少なくなり、炭化は放物線則に従って進行した。20分間炭化した後、生成物としてNbCおよび弱くNb_2Cが認められた。表面の硬さは2460kg/mm²であり炭化物相が厚く生成していると考えられる。生成したNbCの格子定数は4.470 Åであり格子定数より推定される炭素含有率は50%であった。電気抵抗の温度変化より超伝導転移温度は10.7Kであり転移温度より推定される炭素含有率は49%であり格子定数より推定される値とほぼ一致した。

発光分光分析よりプラズマ中には励起したアルゴン原子，炭素原子，水素原子，C_2分子およびCH分子が認められた。水素を添加することにより炭素原子にもとづく発光の強度は減少しグラファイトの析出と関係していると考えられる。

表1　炭化条件と生成物

試料基板	炭化条件	電流／A	試料表面温度／℃	生成物（20分炭化）
Ti	Ar-$CH_4$1%	40	900- 950	graphite,Ti,(TiC)
	Ar-$CH_4$1%-$H_2$2%	40	1050-1200	graphite,Ti,TiC
	Ar-$CH_4$0.1%	40	900- 950	graphite,Ti,(TiC)
	Ar-$CH_4$0.1%-$H_2$2%	40	1200-1225	TiC
Nb	Ar-$CH_4$0.1%	100	1350-1375	Nb,Nb_2C,NbC
	Ar-$CH_4$0.1%-$H_2$2%	100	1450-1500	graphite,NbC,(Nb_2C)
	Ar-$CH_4$0.1%-$H_2$5%	100	1850-1900	NbC,(Nb_2C)

1) 古滝，神崎，松本，電気化学協会才52回大会講演要旨集，P 304 (1985).
T. Kotaki , O. Matsumoto

C 223

低温水素PLASMAによるTi表面制御

理化学研究所　　電子総合技術研究所

柿沼　貞憲　　坂本雄一　　大平　恒公

〔目的〕核融合炉高温化達成を阻害する不純物(軽M.C.N.O)は、turbo分子pump高速排気し、ECR放電洗浄行い壁をCleaning.更にTitanium flashing room建設により、不純物をある程度除去し得た。所がTokamak first wallとして有力視されている材料(Mo表面Coating TiC複合材)が核融合炉内水素(H)重水素(D.T)plasma中での壁との相互作用でTiCがCH_4(CD_4)として脱炭されtitanium metalが表面の主成分を構成して居る。炉内微量(N.C)等にO_2 plasma doping.静止時のO吸着面全化が起る。炉の1部は、Ti metalを使用される為同一向是更化する。Ti(N.C.O)又特に脱酸し難いTitanium-Titanium Oxid System炉内壁のplasmaの理再構成膜systemと水素(H)重水素(D.T)plasmaとの相互作用が重要問題と成り、Simulation Testが本研究の目的である。目標はECR discharge水素plasma(neutral H H_2 H_3)を用いた、物理的etching processと、加速正荷電水素系ions(H^+ H_2^+ H_3^+)を用いた化学的etching processとの現象に分けられる。この両者の差と、両者の相乗効果現象が、如何なる物が以下の調製法で得たTitanium-Titanium Oxide試料の脱酸化processと機構。現象をVacuum chamber insitu AES、ESCA観察試料挿入System有るFIM.RHEED.X ray diffract meter観察。

〔材料・方法〕O_2-plasma doping Ti材、真空chamber中で微量O_2導入・加熱酸化チタン形成(Joule Heat)、高周波焼入れ酸化、anodic Oxidation法Titanium-Oxide。plasma条件として、Stainless stell放電chamberにElectro magnetic coil(B=1.6 Gauss)巻加圧turbo molecular pump排気系Microwave frequency(4.4 GHz) Energe Sourceを放電管中にlauncherを通して水素圧($P_{H_2}=10^{-1}$ Pa)下に導入し、電子共鳴吸収させ、H_2-ECR-DC glow (glow discharge機構作動 T_e=7.8eV n_e=10^{10}/cm³)水素plasma発生させ試料をGNDAで"計測Ion Energeはエネルギー

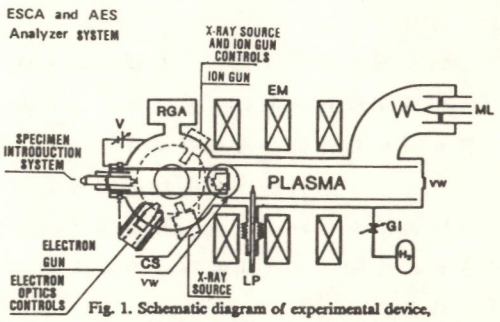


Fig. 1. Schematic diagram of experimental device,

EM: electromagnet coils　　VW: viewing window
OS: Oxide sample　　ML: microwave launcher
LP: Langmuir probe　　GI: gas inlet
V: dc power supply　　I: insulator.
RGA: residual gas analyser

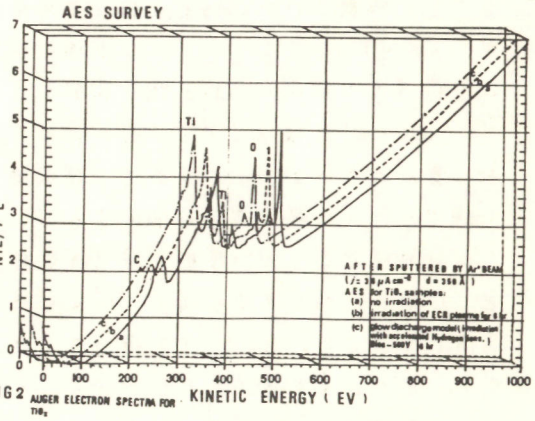


FIG 2 AUGER ELECTRON SPECTRA FOR TiO_2

〔結果〕Revers Bias −300Volt (32mA) Ep加で$Ti_{Mo}O$ surfaceはNegative charge(Tem170) H^+ H_2^+ H_3^+を獲得し H H_2 H_3 変換TiO_{Mo}表面近傍H H_2 H_3濃度高い。表面から脱離Oは反応し、OH表面近傍濃度上昇、OHは$Ti_{Mo}O$内部に衝突EnergeでO^{2-}押し込む為初期$Ti_{Mo}O$より内部拡散量大となりJoule's熱が更に効果を上る。よって表面のO^{2-}濃度はO H H_2O濃度を越える。H^+ H_2^+ H_3^+化学的etchingと、H H_2 H_3物理的etching過程とその結果の差明きらかに均一に広面積脱酸化はglow放電機構を加味したECR放電H_2plasma(Deplasma)相乗効果脱酸化速度

sadanori KAKINUMA　yuichi SAKAMOTO　tunehiro OUHIRA

C 224

タングステン－シュウ酸錯体を含む水溶液からの析出による酸化タングステン膜の構造とEC特性について

日本板硝子(株)中研・°多田弘明，矢野祐一，藤野耕三，河原秀夫

1．目的

ECDへの応用を目的に，真空法によるWO_3膜に関する数多くの研究が行なわれてきた。本研究では，タングステン－シュウ酸錯体を含む水溶液から析出させて得られるタングステン化合物膜（析出膜）の構造とEC特性について調べた。その結果，スパッタ法によるWO_3膜に比較した場合の特徴について若干の知見が得られたので報告する。

2．方法

析出膜の作成方法は，馬場らの方法[1]に従った。Fig.1.に示す電解槽を用い，タングステン酸カリウムとシュウ酸の混合水溶液を電解還元することによって，タングステン－シュウ酸錯体を含む水溶液を合成した。この液を15°Cに保ちながら，透明導電膜付ガラスを18h浸漬した。青色の約5000Åの析出膜が得られた。



Fig.1. Apparatus for electrosynthesis of tungstenoxate complex

3．結果

XMAによる析出膜の組成分析の結果，膜中にはW,K,C,Oが存在することがわかった。反射IRによる膜分析の結果，CはWに配位したシュウ酸の形で膜中に存在することが確認された。as depo.膜の定量分析の結果から，W：K：C_2O_4≃1：1：0.85なる値が得られた。Fig.2.に各種温度で焼成した析出膜の反射IRスペクトルを示す。1680 cm^{-1}の吸収はシュウ酸のカルボニル基の伸縮振動に基づくものである。これは，焼成温度が200°C以上で膜中のシュウ酸が著しく減少することを示している。スパッタ法によるWO_3膜がH^+導電性電解質中でしか着消色しないのに対して析出膜はH^+,Li^+,Na^+,K^+導電性電解質中で着消色を示した。Fig.3.は各種温度で焼成した析出膜のKCl aq.中での着色速度を示している。これは，200°Cまでは着色速度がas depo.膜と同程度であるが，200°C以上で急激に減少することを表わしている。そこで，この様な析出膜のEC特性における特徴と膜中にシュウ酸が存在することとの間に密接な関係があることが示唆された。

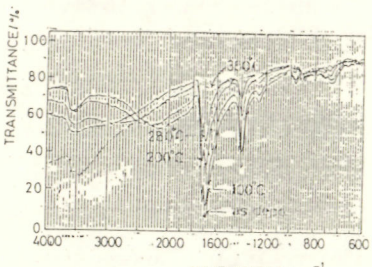


Fig.2. Infrared reflection spectra of the films annealed at various temperatures

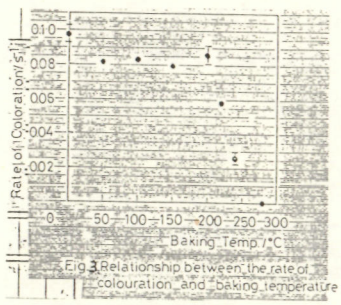


Fig.3. Relationship between the rate of colouration and baking temperature

最後に，本研究の御指導を頂いた都立大学の馬場宣良先生に深く感謝致します。

(1) N. Baba and T. Yoshino, J. Appl. Electrochem. 12, 607 ('82)

H. TADA, Y. YANO, K. Fujino, H. KAWAHARA

固 体 電 解 質

C 301～C 319

C 会 場

C301　新規なペロキソポリタングステン酸非晶質薄膜におけるプロトン伝導

日立製作所　中央研究所　°工藤徹一　岡本博司

1．　炭化タングステンと過酸化水素の直接反応により新規なヘテロ（炭素）ポリタングステン酸（ＨＰＡ）が得られることを見出した[1]。これに対応するイソポリ酸と思われる化合物（ＩＰＡ）も、金属タングステンと過酸化水素の反応で合成される[2),3)]。これら化合物のプロトン伝導性について予備的に検討した。

2．　粒径１μmのW粉末を１５％H_2O_2に溶解し，不溶性不純物と過剰H_2O_2をそれぞれろ過およびPt網による接触分解で取り除く。この強酸性，清澄な溶液を室温で送風，固化させると，淡黄色のガラス状物質（ＨＰＡ）が得られる。ＩＰＡも同様に合成される。ＨＰＡ（ＩＰＡ）を水に再溶解した溶液（約１ｇ/ml）をAu/Crクシ型電極を蒸着した石英基板上に回転塗布し，導電率測定用試料とした。回転数3000rpmで約0.15μmの非晶質薄膜が得られる。イオン伝導度はCole-Coleプロットから求めた。インピーダンスアナライザはＹＨＰ9192A，測定周波数は５Hz－１３MHzである。

3．　組成分析によれば、これら化合物はペロキソ(Ｏ－Ｏ)を含み、ＩＰＡの実験式は１２WO_3・７H_2O_2・ｎH_2Oであった。ＨＰＡは、ｘCO_2・１２WO_3・７H_2O_2・ｍH_2Oで、炭素原子はCO_3原子団として存在するが、ｘは0.083から0.25の範囲のものが得られる。IRスペクトル(図1,HPA)における1730cm^{-1}の肩はH_3O^+によるもので、12-タングストリン酸にも見られる。HPA薄膜に関するCole-Coleプロット(25℃)の例を図2に示す。半円部分と45°の傾きの直線からなり、図2中に示す等価回路が想定される。均質なイオン伝導体とブロッキング電極から成る系はこの等価回路で表される。イオン伝導度は相対湿度によって変化する。IPAについても同様な結果がえられた。ベイクしたHPA薄膜はエレクトロクロミズムを示したので、これについても報告する。

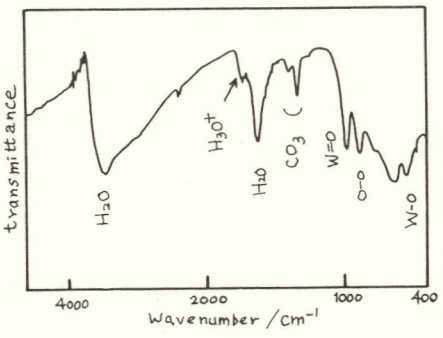


図 1. HPA のIR スペクトル

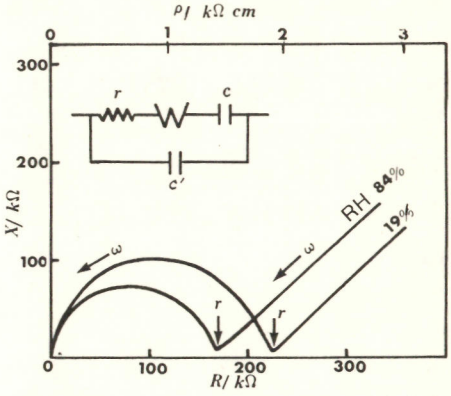


図 2. HPA薄膜のCole-Coleプロット と等価回路
(膜厚　0.15μm，　25℃)

1) T. Kudo, Nature,312,537(1984),　2) T. Kudo, H. Okamoto, K. Matsumoto and Y. Sasaki, Inorg. Chim. Acta (to be published), 3) Sh. Ganiev et al, Russian J. Inorg. Chem.,18,370(1973)

T.Kudo , H.Okamoto

C 302

ゾルーゲル法による$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$の合成とプロトン伝導

東京農工大学工学部
○暖水慶孝，小田 晴信，鈴木 健之

1．目的

$SrCeO_3$ 系を母体とするある酸化物は、高温で安定な高いプロトン伝導体である事が報告されている。[1] 本研究では、これらの酸化物のうち、代表的な$SrCeO_3$ 系のCeを、原子価の低いYb^{3+}で部分的に置換した、3成分系について取り上げた。また$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$組成を選らび、ゾルーゲル法によって、微粒子粉末を合成する事を目的として、そして、この微粒子粉末を原料として、焼結体を作り、電気的性質を調べた。

2．方法

出発原料：セリウムは、Bradley 等[2] の方法で、セリウムイソプロポキシド（$Ce(OPr^i)_4$）を合成し、これを用いた。また、炭酸ストロンチウム，硝酸イッテルビウムを用いた。

原料溶液の調製：各々の溶液は、Pechini[3] によって開発された方法を応用した。セリウム溶液は、エチレングリコールに、セリウムイソプロポキシドとクエン酸を加え，撹拌しながら，約120°C で加熱した。完全に溶解した後、室温まで冷却し水を加えた。これをセリウム原料溶液とした。ストロンチウム，イッテルビウム原料溶液も同様な方法で作った。次に、セリウム原料溶液をホールピペットで測り取り，白金ルツボに入れ130~140°C で熱重合させ，その後600°C で1時間仮焼して重量を測った。そして，溶液の体積当りのCeの含有量を決定した。ストロンチウム，イッテルビウムについても同様な方法で含有量を決定した。最後に、これらの溶液を目的のモル比に混合し，白金ルツボに入れ，130~140°C で熱重合させ，その後600°C で仮焼して原料粉末を得た。

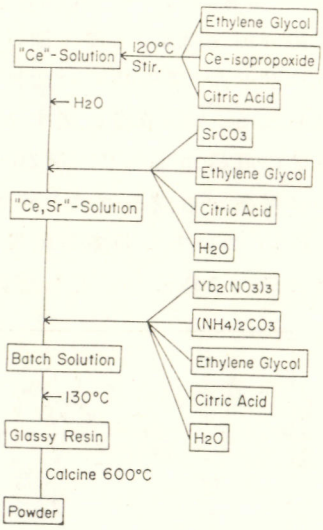


図1 Pechini法を応用した$SrCeO_3$系粉末合成法の流れ図

3．結果

原料粉末を白金ルツボ中で、1400°C，5時間焼成したものを、X線回折を行なったところ，斜方晶である事が確認された。

（参考文献）

1) H.IWAHARA, H.UCHIDA and N.MAEDA, Solid State Ionics, 11 (1983) 109-115
2) D.C.BRADLEY, A.K.CHATTERJEE, W.WARDLAW, J. Chem. Soc. (1956) 2260-2264
3) M.PECHINI, U.S. Pat. 3330697 (1960)

Y. Dansui , H. Oda , T. Suzuki

C 303

AgI-AgBr系固体電解質の結晶構造とイオン伝導

大阪大学産業科学研究所　○吉朝　朗・江村修一・小藤吉郎・堀内弘之・
延谷宏治・田中高紀・金丸文一

［目的］　銀ハライドが、イオン伝導、熱膨張、比熱等に特異な性質を持つことはよく知られている。また AgI-AgBr系(図１)ではその固溶体や分散系が端成分の純粋な固体電解質に比べ高いイオン伝導度を持つ事が見出されている[1]。本研究は、AgI-AgBr系陽イオン伝導体を合成し、構造化学的な立場からイオン伝導の発現機構等を検討することを目的に行った。

［方法］　結晶育成が比較的難しいウルツァイト型 Ag(I,Br)固溶体単結晶を Cochraneの方法[2]とゲル法[3]を適用して合成した。岩塩型 Ag(Br,I)固溶体をブリッジマン法及び封入管法により合成した。　得られた結晶を球に整形し四軸型単結晶自動回折計を用い $2\theta \leqq 110°$ で反射強度の測定(MoKα)を行なった。等価反射の統計処理や各補正等を行ない最小二乗法でパラメータの精密化を行なった(現段階:等方性温度因子で)。得られたデータを表１に示す。高エネルギー研の角度分散型 EXAFS 装置を利用して AgとBrのK吸収端付近の微細構造を測定した(図２)。使用したモノクロメーターは Si(311)。解析は前田ら[4]による方法で行い、Ag-(Br,I),Br-Ag の原子間距離を得た(標準試料により補正した値を表２に示す)。

［結果］　岩塩型結晶構造の Ag(Br,I)固溶体は、ヨウ素の固溶量が増すにつれて、各原子の温度因子が大きくなり(とくに伝導イオンである Agが顕著である)、また４配位席（図３）に一部 Ag が分布することがフーリエ･差フーリエ合成より明らかになった。EXAFSは特定の原子のまわりの局所構造の情報を提供してくれる。表２より Brの第１近接は Agのみであるので固溶体でも Br-Ag原子間距離は変化していない。XANESの領域で、固溶量が増すにつれて、Agの吸収端は低エネルギー側にシフトする。なお、イオン伝導度の発現機構等との関連性については今後の課題である。

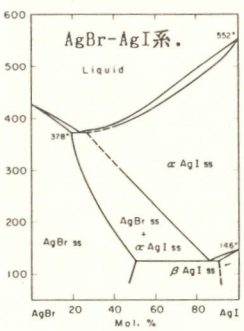


図１ Stasiw & Teltowより.

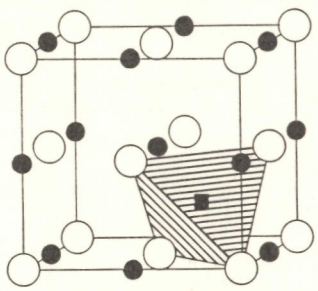


図３　岩塩型結晶構造.
４配位席の一部を示す.

1) K.Shahi and J.B.Wagner Jr., J.Phys.Chem. Solids 43 (1982)
2) Cochrane G., Brit.J.Appl.Phys. 18 (1967)
3) Halberstadt E.S. Nature 216 (1967)
4) Maeda et al. Jpn.J.Appl.Phys. 21 (1982)

表２

	EXAFS(Ag) d [Ag-(Br,I)] (Å)	EXAFS(Br) d [Br-Ag] (Å)	crystal structre analysis (Å)
AgBr	2.89 •	2.89 •	2.886(1)
$Ag(Br_{0.8}I_{0.2})$	2.93(2)	2.89(1)	2.919(2)

図２　$Ag(Br_{0.8}I_{0.2})$の Ag-K吸収端微細構造.

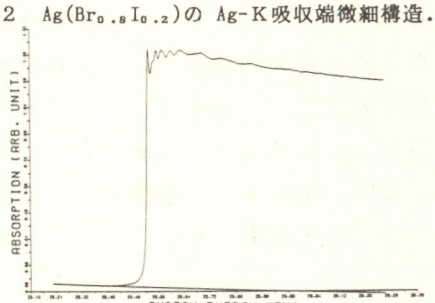


表１

	AgBr	$Ag(Br_{95}I_5)$	$Ag(Br_{90}I_{10})$	$Ag(Br_{88}I_{12})$	$Ag(Br_{79}I_{21})$	$Ag(Br_{70}I_{30})$
a (Å)	5.771(2)	5.785(1)	5.824(2)	5.8306(8)	5.838(4)	5.882(7)
V (Å^3)	192.2(2)	193.6(1)	197.5(1)	198.2(1)	199.0(2)	203.5(4)
G Br	0.98(3)	0.95(1)	0.90(2)	0.88(2)	0.79(4)	
I	0.02	0.05	0.10	0.12	0.21	
Ag	0.99(1)	0.99(1)	0.998(9)	0.998(9)	0.99(2)	
B iso						
(Br,I)	2.3(1)	2.02(4)	2.3(1)	2.2(1)	2.5(2)	
Ag	2.7(1)	2.55(3)	3.0(1)	3.2(1)	3.4(2)	
R-factor	0.024	0.015	0.014	0.018	0.024	
wR-factor	0.023	0.012	0.015	0.015	0.023	

A.Yoshiasa S.Emura K.Koto H.Horiuchi K.Nobugai T.Tanaka F.Kanamaru

C 304

二成分硫酸塩結晶の導電現象と熱蛍光特性

新潟大学工学部　坂口雅一　○太田雅壽・川田幸広

1. 緒言　我々はアルカリ金属硫酸塩を種々に組合わせた二成分結晶が熱蛍光体の母結晶として興味深い挙動を示すことを見い出し，すでに報告した。今回は，アルカリ金属硫酸塩にAg_2SO_4を配合した二成分硫酸塩結晶について導電現象を調査し，その結果と熱蛍光現象を比較検討することから導電作用が発光中心の安定性にいかなる影響を与えるかについて追究した。

2. 実験　用いた試料は，各種アルカリ金属硫酸塩(M_2SO_4：M=Li, K, Cs)に種々の割合でAg_2SO_4を配合したものをHe中，750°Cで1h焼成したのち粉砕し調製した（粉末試料）。また，体積電導度(σ)測定用の錠剤試料は，粉末試料を200 kg/cm²の圧力で成型したのち，He中，400°Cで1hアニーリングすることにより調製した。σの測定は，錠剤試料の両端面に銀ペーストを塗布し両極板間に圧着したのち，さらに試料側面にガード電極を設置し，He気流中，1V, 1kHzの交流電場でLCRメーターを用いて行った。また，TL特性の測定は，粉末試料についてTL線量測定装置を用いて行った。

3. 結果と考察　K_2SO_4-Ag_2SO_4系の二成分結晶について導電現象を調査した結果を図1に示す。それらのσは，Ag_2SO_4配合量がある範囲内の場合，昇温過程では300°C近辺で急激に上昇し，冷却過程では逆に250°C近辺で急激に低下した（ヒステリシス現象）。また，これら各試料の結晶特性を高温X線回折法を適用して調査した結果，室温下ではいずれの組成の場合もK_2SO_4とAg_2SO_4の単なる混合物であるが，昇温過程では280°C近辺で固溶体の生成が認められ，冷却過程では260°C近辺でその固溶体の分相することがわかった。これより，Ag_2SO_4配合量がある特定範囲内におけるσのヒステリシス現象（図1）は，固溶体の生成あるいは分相に原因していることが見い出された。

つぎに，これら二成分結晶についてTL現象を調査した結果を図2に示す。TL強度はAg_2SO_4を少量配合すると極大値を示し，10 mol% 以上配合するとほとんどTL現象を示さなかった。この現象は，Ag_2SO_4の配合により構成イオンの拡散が活性化され（図1），発光中心が不安定になると共に，TL測定時の加熱により固溶体が生成し，発光中心が崩壊することに原因していると推察した。

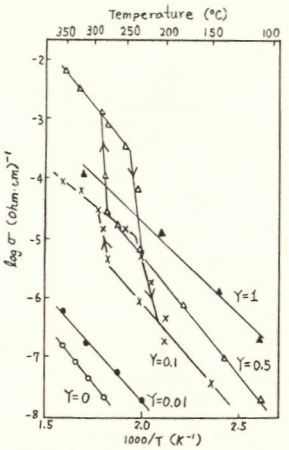


Fig.1 Temperature dependence of electrical conductivity in (1-Y) K_2SO_4-(Y) Ag_2SO_4 system

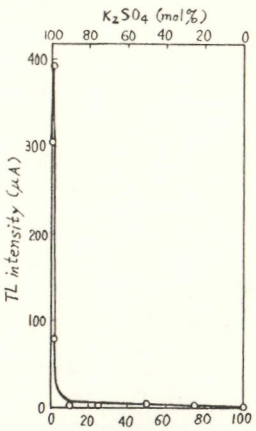


Fig 2 TL characteristics in K_2SO_4 - Ag_2SO_4 system

M. Sakaguchi, M. Ohta, Y. Kawada

C 305

β"-アルミナの界面インピーダンス

日立．日立工場・和田 元，日立研究所・西村成興

1．目的　固体電解質材のイオン伝導率を測定する際に問題となる電子伝導材電極と固体電解質材間の接合界面インピーダンスを検討した。

2．方法　β"アルミナ焼管より切り出した試料の端部に銀ペースト（Dupont Silver Composition 4929）を塗布し，積層炭素シート面に圧着して電流端子とした。電圧測定はこれら端子間（2端子）と，別に固体電解質管上に設けたステンレス線と電界質材との間に銀ペーストを塗布した電極間（4端子）について行なった。測定系の概略を図1に示す。

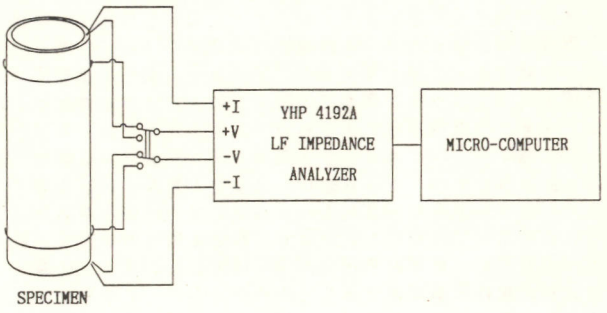


図1．　測定系概要

3．結果　図2，図3に2端子法と4端子法で測定した5Hzより500kHzまでのCole-Cole図を示す。図より低周波域では2端子法で得られる抵抗分が大きく，電子伝導材と電解質材間に大きな界面インピーダンスが存在することが分かる。また図3より，4端子測定時のインピーダンスが5Hzより562Hzまで周波数とともに増加しているが，この原因は電圧測定端子と固体電解質材間の界面インピーダンスによる影響と考えられる。すなわち，界面インピーダンスが大きい場合には，4端子法による測定時においても電圧端子と電界質材間のインピーダンスが無視できず，適当な補正を行なう必要がある。二端子測定時の界面インピーダンス補正法としては$R \propto f^{-1/2}$とする方法も提案されているが，図2よりRとXが比例しておらず，この方法が成立しない可能性があることを示している。

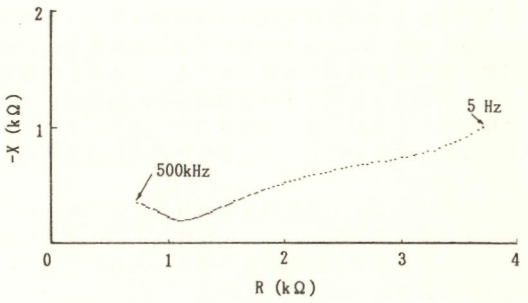


図2．　2端子測定時のCole-Cole 図

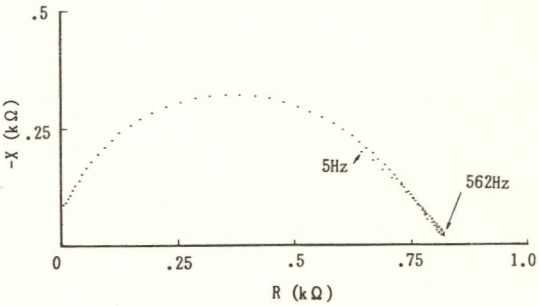


図3．　4端子測定時のCole-Cole図

Wada Motoi, Nishimura Shigeoki

C 306

イルメナイト型ＮａＮｂＯ３の相転移

（山梨大・工）○熊田伸弘・木野村暢一・武藤文夫
（阪大・教養）　芦田利文・久米昭一

１．目的　ポリ酸塩の低温水熱処理によりイルメナイト型ＮａＮｂＯ３が合成され、そのＮａ$^+$をＬｉ$^+$でイオン交換することによりイルメナイト型ＬｉＮｂＯ３が得られることをこれまでに報告してきた。イルメナイト型ＮａＮｂＯ３のＤＴＡ曲線には２９０℃付近に吸熱ピーク、５００℃付近に発熱ピークが認められる。発熱ピークはイルメナイト型からペロブスカイト型への相転移によるものであるが、吸熱ピークについてはこれまで不明であった。今回、高温での格子定数、イオン伝導度および潜熱等の測定を行ったところその吸熱ピークはＮａ$^+$イオンの無秩序化によるものであると考えられたので、その結果について報告する。

２．実験　イルメナイト型ＮａＮｂＯ３はポリ酸塩（$Na_8Nb_6O_{19}\cdot 13H_2O$）２ｇと１ＮＮａＯＨ水溶液４ｃｃをオートクレーブに入れ１６０℃で４日間水熱処理することによって合成した。高温での格子定数は高温粉末Ｘ線カメラを用い、最小自乗法によって決定した。イオン伝導度は試料の焼結が不可能であるため次のようにして求めた。あらかじめ銀ペーストを焼付けておいたダイスを用いて試料を押しかため、そのダイスを電極として測定し複素インピーダンス法によって求めた。また相転移による潜熱はＤＳＣで測定した。イオン交換については、$LiNO_3-KNO_3$系の共晶組成溶融塩を用いることにより２００～３２０℃の温度範囲でのイオン交換を試み、その温度依存性を調べた。

３．結果　図１～２にイオン伝導度およびイオン交換率の温度依存性をそれぞれ示した。イオン伝導度のアーレニウスプロットには非直線性が認められ活性化エネルギーは低温域で０．４０ｅＶ、高温域で０．２７ｅＶであった。一方、イオン交換率においては相転移温度付近での増加が観察された。

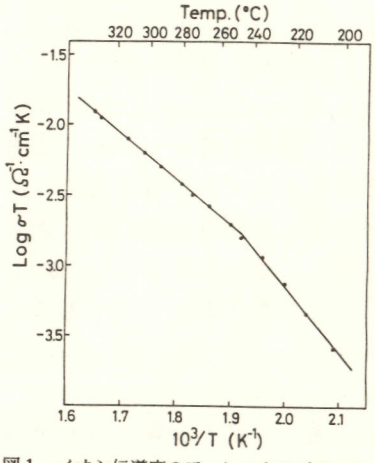


図１　イオン伝導度のアーレニウスプロット

以上のようなイオン伝導度の活性化エネルギーの変化およびイオン交換率の増加から、相転移以上の温度ではＮａ$^+$イオンの自由度が増加していると考えられる。そこで次のような計算を試みた。

イルメナイト型ＮａＮｂＯ３ではｈｃｐの酸素の層間の六配位位置をＮａ$^+$とＮｂ$^{5+}$がｃ軸方向に交互に占め、同一層内では六配位位置の２／３が陽イオンよって占有されている（図３）。相転移以上の温度ではＮａ$^+$イオンが六配位位置を無秩序に占有すると仮定すれば、その組合わせ（Ｗ）は単位胞当り２７通りである。エントロピーの増加は（１）式で

$$S = k \cdot \ln W \qquad (1)$$

与えられる。したがって１ｍｏｌ当りのエントロピーの増加は４．５７Ｊ／ｄｅｇ・ｍｏｌとなる。これと相転移温度５６２Ｋより相転移の潜熱は２．５７×１０^{3}Ｊ／ｍｏｌと計算される。この値はＤＳＣより求めた２．１９×１０^{3}Ｊ／ｍｏｌと比較的よい一致を示した。

これらのことより２９０℃付近に観察される相転移はＮａ$^+$イオンによる秩序－無秩序転移と考えることができる。高イオン伝導体であるβ''－アルミナで認められる秩序－無秩序転移においてもこの場合と同様のイオン伝導度の変化が報告されている。β''－アルミナに比べてイルメナイト型ＮａＮｂＯ３のイオン伝導度が数桁低いのは、構造的なものと、密度の高い成形体でなかったなどの理由が考えられる。

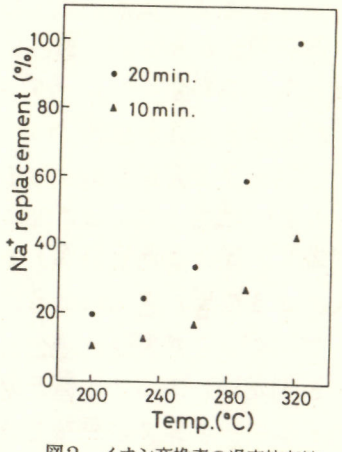


図２　イオン交換率の温度依存性

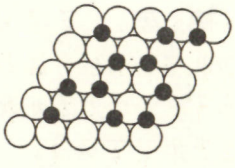


図３

Nobuhiro KUMADA, Nobukazu KINOMURA, Fumio MUTO, Toshifumi ASHIDA, Schoichi KUME

C 307

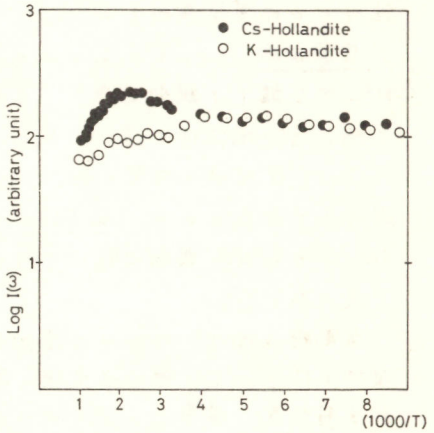
一次元固体電解質 Hollandite の準弾性光散乱

東北大学　科学計測研究所

古沢伸一、末元徹、石亀希男

目的：我々は、伝導イオンが一次元的にのみ動きうるHollandite結晶を対象とし、準弾性光散乱（ＱＥＬＳ）の実験から、イオンhoppingにおける活性化エネルギーに関する知見を得る事を目的とした。Hollandite 結晶の構造は、C_{4h}^{5} の空間群に属し組成は $A_{2x}Mg_xTi_{8-x}O_{16}$ (A=Cs,K)の形をしており C 軸に並んだトンネル内をアルカリイオンが一次元的に伝導する。

方法：試料は、科研の大型太陽炉で溶融により合成したHollandite 粉末を原料とし、フラックス法で育成した單結晶である。x の値は、分析電顕により x=0.8(K-Hollandite) x=0.6 (Cs-Hollandite)と決定した。ＱＥＬＳの測定は、圧力走査型タンデムファブリーペロー干渉計とP-250 グレーティング分光器を組み合わせて行い、ＱＥＬＳと重なる強い弾性散乱光は、I_2 cell を併用する事により取り除いた。



結果：ＱＥＬＳが生ずる原因としては、結晶中のイオンのhoppingや熱伝導過程におけるゆらぎが考えられているが、熱的ゆらぎによって生ずるＱＥＬＳは、スペクトルの半値幅に波数依存性がある事が知られている。そこで常温におけるＱＥＬＳスペクトルを種々の散乱角度で測定した。I_2 cell による吸収補正を行なった後、スペクトルの半値幅を比較したところ、散乱角度による変化は、ほとんどない事が判った。従って本実験で観測されるＱＥＬＳは、イオンのhoppingによるものと考えられる。次にＱＥＬＳスペクトルの偏光特性を測定した。その結果、偏光特性は、一次元的なイオンのhoppingによるものとして良く説明される事がわかった。更に波数シフト 0.05 cm^{-1} におけるＱＥＬＳ強度の温度依存性をCs-Hollandite, K-Hollandite について、液体N_2～900 Kまでの温度領域で調べた（図参照）。その結果Cs-Hollanditeにおいては、約４５０ＫにおいてＱＥＬＳ強度が最大となり、高温になると急激に、低温側では緩やかに減少する事が明らかになった。又、K-Hollanditeでは、はっきりしたピークは観測されなかったが、約180ＫでＱＥＬＳ強度は最大となり、高温側と低温側で緩やかに減少する事が明らかになった。Dieterichらの理論(1)を用いてこれらの温度依存性の解析を試みた結果、イオンのhoppingの活性化エネルギーが單一であると仮定すると説明する事が出来ない事が判った。そこで、イオンhoppingの活性化エネルギーに分布を取り入れDieterichらの理論を用いてＱＥＬＳ強度の温度依存性のパラメータフィッティングを行なった。その結果電気伝導度で得られるパラメータを使ってＱＥＬＳの温度依存性がある程度良く再現出来る事が判った。

(1) W. Deterich, I. Peshel　J. Phys. C : Solid State Phys 16 (1983) P3841～3849

S. Furusawa, T. Suemoto, M. Ishigame

C 308

層状チタン酸塩 $Na_2Ti_3O_7$, $K_2Ti_4O_9$ およびその誘導体における電気伝導性

大阪大学 産業科学研究所

安田 史夫, ○吉川 信一, 小泉 光恵

1. 序　層状の結晶構造をもつ $Na_2Ti_3O_7$ および $K_2Ti_4O_9$ は、いずれも層間陽イオンに交換性のあるイオン交換体である。本研究ではこれらの化合物におけるイオン導電性を、各焼結体について調べた。次にこれらの物質中の Ti^{4+} を一部分 Nb^{5+} で同形置換し、電気伝導性に対する Nb^{5+} 置換の影響を調べた。さらにイオン交換反応により $Li_2Ti_3O_7$ を合成し、電気伝導性などの性質を検討した。

2. 実験方法　1:3 のモル比の Na_2CO_3 : TiO_2 混合粉を 900℃ で 1 日焼成した粉体を、20 MPa で圧縮して錠剤を作り、白金箔にくるんで石英管中に封入し、1000℃, 7 時間焼成して $Na_2Ti_3O_7$ 焼結体を得た。K_2CO_3 : TiO_2 = 1:3:4 の混合粉から出発し、同様の方法にて $K_2Ti_4O_9$ 焼結体を作製した。ニオブ固溶体は、所定量 Nb_2O_5 を混ぜた原料粉に、同様の処理をして合成された。$NaTi_3O_7$ をモル比で 40 倍の $LiNO_3$ とともにガラス管に封入し、300℃ の $LiNO_3$ 溶融状態にて 2 日間反応させ $Li_2Ti_3O_7$ を得た。過剰の $LiNO_3$ はメタノールで洗い取った。

金電極を付け、アルゴン雰囲気中にて交流法にて電気伝導度の測定を行なった。示差熱分析を行なって、熱的安定性を調べた。

3. 実験結果　複素インピーダンスプロットの例と、これから求めた電気伝導度の温度変化を図 1 に示した。電気伝導の活性化エネルギーおよび前置因子は、$Na_2Ti_3O_7$ では 0.70 eV で 7.9×10 $(\Omega cm)^{-1}K$, $K_2Ti_4O_9$ では 0.81eV で 1.1×10^3 $(\Omega cm)^{-1}K$ であった。

$Na_2Ti_3O_7$ は単斜晶系で $a=8.576$ Å, $b=3.801$ Å, $c=9.143$ Å, $\beta=101.6°$ である。3 モル% ニオブが固溶するまで、格子定数 a, b, c は連続的に変化した。ニオブの固溶によって、電気伝導度の活性化エネルギーは 0.51eV に減少し、著しい導電性の向上がみられた。$K_2Ti_4O_9$ にはニオブは 1 モル% しか固溶しなかった。

イオン交換して得られた $Li_2Ti_3O_7$ は、450℃ 以上では Li_2O を放出して分解する。そこで圧粉体について導電度を測定したところ、活性化エネルギー 0.88eV, 前置因子 3.5×10^4 $(\Omega cm)^{-1}K$ の値が得られた。

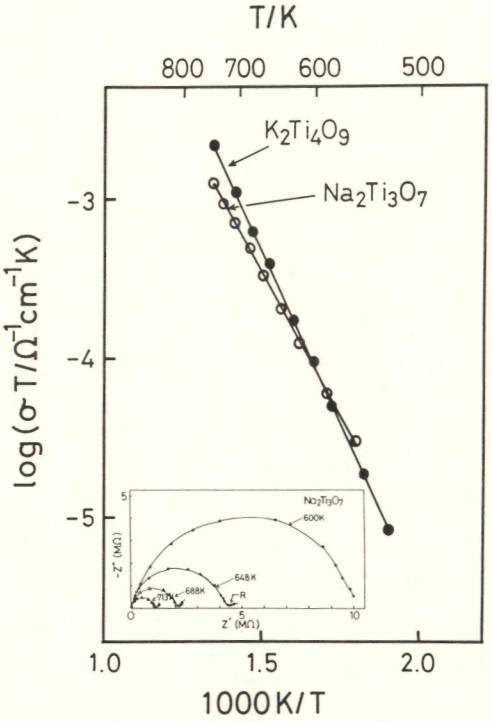


図 1　$Na_2Ti_3O_7$ および $K_2Ti_4O_9$ 焼結体の電気伝導度

Fumio YASUDA, Shinichi KIKKAWA, and Mitsue KOIZUMI

C 309

Li_2O-BaO-TiO_2 系焼結体のイオン導電性

鳥取大学工学部　○岩原弘育，奥山良一，江坂宇男

1. 緒言　$Li_2Ti_3O_7$ は940℃ 以上の高温でRamsdellite型トンネル構造をとり、高いリチウムイオン導電性を示すことが知られているが、それ以下の温度では分解しイオン導電性を失う。本研究では、第三成分を添加することによりこの高導電相を低温まで安定化させることを目的として各種の添加物を検討する過程において、Li_2O-BaO-TiO_2 系でRamsdellite相とは異なるが、比較的高いイオン導電性を示す焼結体が得られることを見出したのでこれについて報告する。

2. 実験　試薬特級炭酸リチウムおよび炭酸バリウムならびに純度99.5%以上の二酸化チタンを出発原料とし、それらの混合粉末を最終的に1100～1200℃ 8時間空気中で焼成した緻密な柱状(4mmφ×7～15mm)または板状(13mmφ×約1mm)の焼結体を試料とした。柱状試料に電極として金ペーストを焼付け、空気中で主として10kHz交流二端子法によって導電率を測定した。また、その導電種が電子かイオンかを判別するために、多孔性白金を焼付けた板状試料を用いて常法により酸素ガス濃淡電池を構成し、その起電力を測定した。

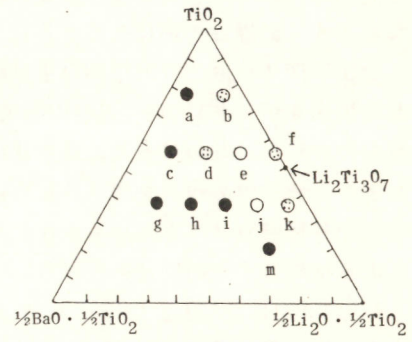


図 1　Li_2O-BaO-TiO_2 三成分系
（導電率の大きさ　○>㊞>>●，）

3. 結果　Li_2O-BaO-TiO_2 系のTiO_2 50%以上の領域について示した図1の各点(a…m)に対応した組成をもつ試料焼結体の導電率を測定し、そのアーレニウスプロットの代表例を図2に示した。

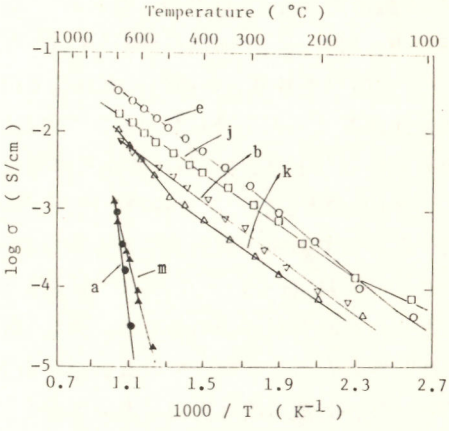


図 2　Li_2O-BaO-TiO_2 系焼結体の導電率
（図中の記号は図1の各組成に対応する）

これらのうち、導電率の最も高かった試料eについて600～900℃で酸素濃淡電池を構成したところ理論値の90%以上の起電力を生じ、この焼結体がイオン導電体であることを示していた。この電池からは、ごく僅かの電流を取出すだけで電圧が急激に下がり、電池の可逆性に乏しいことからみて、その導電種はカチオンであり、リチウムイオンと考えるのが最も妥当であった。

なお、これらの試料は何れも複雑なX線回折図を示し、試料eではRamsdellite相とは異なる未知相とルチル相との混合相となっていた。この未知相による回折線は、比較的導電率の高かった試料j, d, k等にも見られ、この相が高導電相であることを示唆していた。

Iwahara Hiroyasu, Okuyama Ryoichi, Esaka Takao

C 311

PEO-$LiCF_3SO_3$系高分子電解質蒸着薄膜の構造

(株) 日立製作所中央研究所　伊藤由喜男，赤代清明，宮内克己，工藤徹一

1．目的　ポリエチレンオキシド(PEO)－アルカリ塩錯体のような高分子固体電解質は従来キャスティング法で形成されてきた。筆者らは真空蒸着法で作成したPEO-$LiCF_3SO_3$の高分子膜が25℃で3×10^{-2}S/mのイオン伝導度を示すことを見出した[1]。本報告ではこの蒸着膜の構造を主に調べ，それとイオン伝導性の関係を述べる。

2．方法　所望組成のPEO(平均分子量$\overline{M}_w=6\times10^5$)と$LiCF_3SO_3$の混合粉末をボートにのせ，通常の抵抗加熱法で真空蒸着し，試料を作成した。基板は石英，蒸着速度は10^{-4}Pa中で0.5nm/sであった。蒸着膜の構造を調べるために，示差走査熱分析(DSC)，赤外線吸収スペクトルおよびゲルパーミィエーション法による平均分子量の測定を行った。

3．結果　図1に$(PEO)_{15}$-$LiCF_3SO_3$(6.3mol% $LiCF_3SO_3$)の混合物より得た蒸着膜のDSC曲線を，PEO蒸着膜および$(PEO)_{15}$ $LiCF_3SO_3$キャスティング膜のそれとともに示す。蒸着膜における融解による吸熱ピークはキャスティング膜に比べてピーク温度で20~30℃低温側に現れる。$(PEO)_{15}$-$LiCF_3SO_3$蒸着膜の場合，ピーク開始温度-16℃，ピーク温度41℃の幅広いピークが観察される。このことは25℃で融解状態に近い構造部分があることを示唆している。　図2は$(PEO)_{15}$-$LiCF_3SO_3$蒸着膜の25℃と-60℃における赤外線吸収スペクトルを，$\overline{M}_w=6\times10^2$および$6\times10^5$の純粋なPEOのスペクトルとあわせ示したものである。赤外スペクトルは25℃では融解状態のPEO(6×10^2)に近く，一方-60℃では結晶状態のPEO(6×10^5)にみられるバンドが認められる。また，蒸着膜の平均分子量は200~2000と小さくなっている。以上の3つの実験事実から，PEO-$LiCF_3SO_3$蒸着膜は室温において部分的に融解状態に近い構造から成りたっていると結論できる。本蒸着膜が25℃においても高いイオン伝導性を示すのは，この構造領域の存在に起因するものと考えられる。

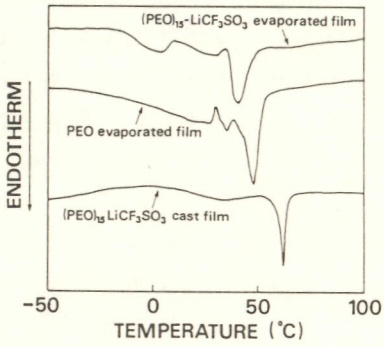


図1　ＤＳＣ曲線
(雰囲気N_2ガス，昇温速度５℃/min)

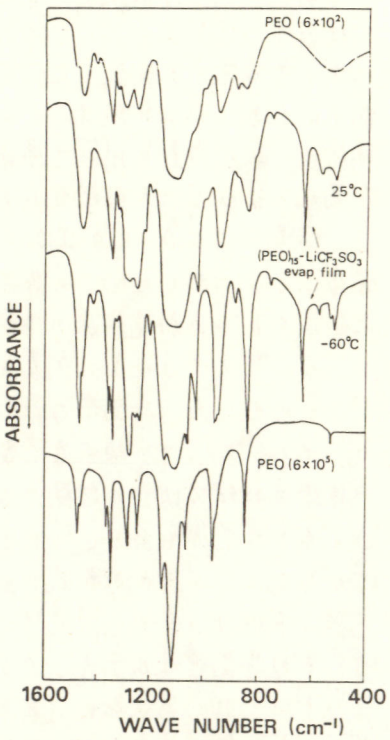


図2　赤外線吸収スペクトル

1) Y.Ito, K.Syakushiro, K.Miyauchi, T.Kudo;
5th International Conference on Solid State Ionics
August,1985

Yukio ITO, Kiyoaki SYAKUSHIRO, Katsuki MIYAUCHI, Tetsuichi KUDO

C312　高分子固体電解質に関する研究（XXII）

高分子固体電解質のイオン導電率に及ぼす高分子構造の効果

（上智大学理工学部化学科）°渡辺正義・讃井浩平・緒方直哉

（目的）これまでに高分子固体電解質の研究は，ポリエーテル系を中心に進められてきた[1]。これを他の高分子系に拡張するためには高イオン導電率を発現させる高分子構造の条件を明らかにする必要がある。本研究では構造の異なる2種のポリエステルを用い，チオシアン酸塩を溶解した複合体の導電率，移動度測定の結果からこの条件を議論した。

（方法）ポリエチレンサクシネート（PE-2,4）およびポリエチレンセバケート（PE-2,10）は溶融重合法により合成した（下式）[2]。無機塩の溶解は溶融法によった[2]。導電率，移動度の測定は既報に従い，それぞれ複素インピーダンス法，過渡イオン電流法[3]によった。

（結果と考察）得られた複合体はいずれも結晶性であり，無機塩は高分子の無定形部分に溶解していた。PE-2,4系複合体の導電率の温度依存性はWLF型の式に相関良く適合し，同一温度における導電率は，KSCN > NaSCN > LiSCNの順となった。一方，PE-2,10系複合体においても導電率はWLF型の温度依存性となったが，同一温度における導電率はLiSCN ≫ NaSCN ≫ KSCNと逆になった。そこで T_g + 90 °Cにおける過渡イオン電流測定（Pt電極）を行い，主たるキャリヤーの移動度を見積った。一回目の分極時（図1(a)）の吸収電流，および一定時間分極後電圧の極性を反転させた時（図1(b)）の電流ー時間から，移動度 μ_i, μ_t をそれぞれ求めた（表I）。移動度は主に T_g によって決定され，導電率の差異に現われた高分子構造，導入塩種の影響はあまり顕著ではなかった。従って高分子構造はキャリヤー生成に影響し，特にPE-2,10系でキャリヤー生成が著しく抑制されていた。以上の結果から高分子媒体中でのキャリヤー生成には隣接する極性基間の共同的なイオンへの溶媒和が重要であると考えられた。

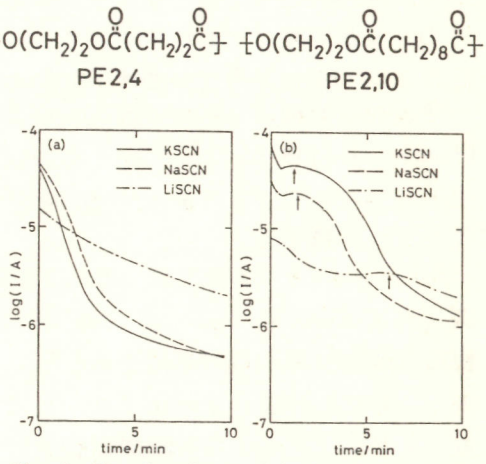


Fig. 1 Time dependence of ionic current through PE-2,4 complexes with first application of 3.0 V step, (a); after applying the constant voltage for 120 min and reversal of the applied voltage polarity, (b).

Table I Conduction Parameters of Polymer Complexes at T_g + 90 °C

Host Polymer	Salt	T_g/°C	σ/Scm^{-1}	μ_i/cm^{2}V^{-1}s^{-1}	μ_t/cm^{2}V^{-1}s^{-1}
PE-2,4	LiSCN	-3	4.9×10^{-7}	1.3×10^{-6}	2.7×10^{-6}
PE-2,4	NaSCN	-3	1.7×10^{-6}	2.6×10^{-6}	5.7×10^{-6}
PE-2,4	KSCN	-3	2.1×10^{-6}	4.6×10^{-6}	5.2×10^{-6}
PE-2,10	LiSCN	-37	2.2×10^{-8}	5.7×10^{-7}	2.0×10^{-6}
PE-2,10	NaSCN	-37	6.5×10^{-10}	3.0×10^{-7}	8.8×10^{-7}
PE-2,10	KSCN	-42	$\simeq 10^{-10}$	——	——

References

1) M.Watanabe et al., J.Appl.Phys., 57, 123 (1985).
2) M.Watanabe et al., Macromolecules, 17, 2902 (1984).
3) M.Watanabe et al., J.Appl.Phys., in press.

Masayoshi Watanabe, Kohei Sanui, and Naoya Ogata

C 313

固相法及び水熱法による PbF_2-BiF_3 系固溶体の生成

東京工業大学　工業材料研究所

°金 光扳・吉村昌弘・宗宮重行

[目的]　蛍石型フッ化物やこれらの固溶体は，400℃以下の低温領域でも高い陰イオン電導度を示すので，低温用の固体電解質として期待されている。しかし今までの傾向としては，電導度の関心などから高温で固溶体試料を合成し，そのまま物性の研究に用いることが多く実用温度である低温領域の相関係などはあまり研究がなされていない。

今回は PbF_2-BiF_3 系（$Pb_{0.75}Bi_{0.25}F_{2.25}$；$\sigma(100℃)=2.10\times10^{-3}\Omega^{-1}cm^{-1}$）[1] の固相領域における相関係を固相法及び水熱法によって検討したので報告する。

[方法]　粉末状の低温型 α-PbF_2（>98.4%，森田化学）と高温型 β-BiF_3（99.99%トリケミカル研）を所定の割合で秤量し，メノウ乳鉢で湿式及び乾式混合を合計2時間行ない出発試料とした。固相反応は，出発試料を200 MPa/cm^2 の等方圧で加圧成形しペレットにした後，石英ガラス中に真空封入（10^{-5} Pa）した。この石英ガラスアンプルを所定の温度で加熱処理した後，氷水中に落し急冷させた。水熱反応は，出発試料を再蒸留水と共に白金または金カプセル中に入れアーク熔封した。この封入カプセルを圧力容器中に入れ圧力100 MPa下所定の温度で加熱処理した後圧力容器ごと水中で急冷させた。

実験後の試料は，粉末X線回折により相の同定及び格子定数を測定した。

[結果]　PbF_2 は316℃で斜方晶（$PbCl_2$型）の低温型から立方晶（CaF_2型）の高温型へ，BiF_3 は232℃で立方晶（α-BiF_3型）の低温型（α）から斜方晶（YF_3型）の高温型（β）へ転移する。

PbF_2-BiF_3 系においては，BiF_3 75 mol%の凝固点が560℃[2]であり，500℃で1:1の組成 $PbBiF_5$ の規則相が形成される[1]という報告がある。我々の結果によれば500°と400℃において BiF_3 88 mol%の組成試料まで，BiF_3 の相は認められなかった。すなわち高い電導度を示す高温型 β-PbF_2 固溶体の単一相が BiF_3 88 mol%の試料まで生成されていた。また最も高い電導度を示す BiF_3 25 mol%の組成試料は，300℃においても高温型の β-PbF_2 固溶体単一相であった。これらの系の仮想状態図を図-1に示す。

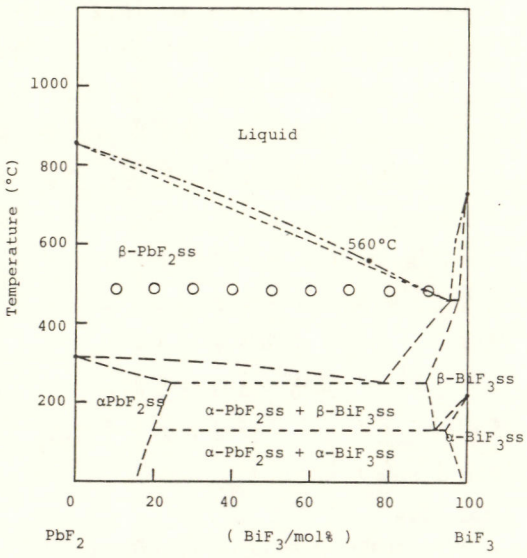


Fig. 1；　Hypothetical phase diagram of the system PbF_2-BiF_3

(1) P. Hagenmuller et al. Solid State Ionics, 3/4 [8] 341 (1981).

(2) 古川和男 et al. 千葉大 工学部 研究報告, 32 [62] 27 (1981).

K. J. Kim, M. Yoshimura, S. Somiya

C 314

ネオジム・イットリウム フッ化酸化物の熱安定性と電気伝導度の変化

福井大学工学部　高島正之，加納源太郎，平尾和則

1．目的　希土類金属のフッ化物と酸化物の固相反応で得られる正方晶構造の希土類二元金属フッ化酸化物が、酸化物イオン導電性を有することが見い出された。希土類金属の二元系のすべての組合せによる225種のフッ化酸化物の合成と電導特性について検討した結果、ネオジムを含むフッ化酸化物が特に高いイオン導電性を示し、酸素センサや燃料電池用固体電解質としての利用が期待された。そこで本研究では、ネオジム－イットリウムフッ化酸化物について、空気中における高温安定性について検討した。

2．方法　フッ化イットリウムと酸化ネオジムを2：1のモル比で充分粉砕混合したものを、高純度アルミナ管（6mmφ×40mm）に充填し、アルゴン気流中1100 °Cの温度で3時間、焼成した。生成物および熱処理後の試料を粉末X線回折法により、また、熱安定性を示差熱分析と熱天秤により調べた。電気伝導度は、粉末試料（200～250メッシュ）を石英製細管（2mmφ）に充填し、両側から電極棒で約60 kg/cm²で加圧し、$P_{O_2}=10^{-7}$ atmの雰囲気中で、2端子交流ブリッジ法（1 kHz）で測定した。酸化物イオン輸率は、固体活物質を用いる酸素濃淡電池（Pt・Cu＋Cu_2O／試料／Ni＋NiO・Pt）の起電力測定によって求めた。

3．結果　YF_3とNd_2O_3を2：1のモル比で混合して、アルゴン気流中、3時間の焼成により、正方晶の量論化合物$Nd_2Y_2F_6O_3$が得られる。$Nd_2Y_2F_6O_3$を空気中500 °C，700 °C，1000 °C及び1300 °Cの各温度で24時間以上保持した結果、700 °C以上で、重量減少，構造変化及び電導度の低下が認められた。図1に各温度で熱処理した後の電気伝導度のアレニウスプロットを示した。熱処理の温度が高温になるにつれて、電導度の低下が著しい。それと伴に、700 °Cを越えると重量減少が激しく、最高、10 wt%まで減少し、同時に構造も斜方面体晶を経て、体心立方晶まで変化することが判った。これは、Fの揮散により FとOが交換され重量減少し、F組成が少ないフッ化酸化物の斜方面体晶に変化し、更に交換が進み量論的に10.8 wt%減少すると生成する複合酸化物の体心立方晶に変化したと考えられる。反応としては、高温加水分解が最も有力視される。しかし、500 °Cでは、約300時間でも0.8 wt%以下であった。また、構造、電導度共にほとんど変化しなかった。

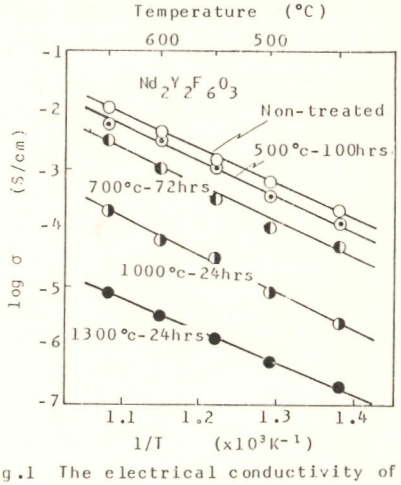


Fig.1 The electrical conductivity of $Nd_2Y_2F_6O_3$ after heat treatment

Masayuki TAKASHIMA ,Gentaro KANOH and Kazunori HIRAO

C 315

イットリア安定化ジルコニアの酸素透過

東京工業大学工業材料研究所，防衛大学校化学教室*

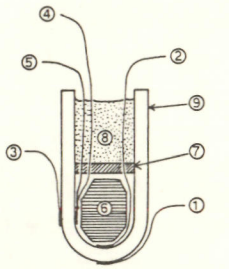
丸山俊夫，渡辺芳彦*，齋藤安俊

1. 目的

筆者らは金属酸化物の相関係や不定比性の研究にイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を固体電解質としたセルによる電量滴定法を応用している。その際，YSZの電子（または正孔）伝導による電気化学的な酸素透過は本質的な問題であり，測定精度に直接に関係する。そこで，本研究ではYSZの酸素の透過速度を測定した。

2. 方法

YSZ（内径：7×10^{-3} m，長さ：2×10^{-2} m）の一端開管を用いて，図1に示すセルを構成した。電極を付けた後，アルミナ管を⑥に入れて死容積を減じ，ガラスでシールする。なお，死容積は約 1×10^{-7} m^3である。セルを所定温度に保持した後，電極①－②にポテンショスタットを用いて通電して，セル内の酸素分圧（P_{O_2}/P_a）を減少させる。電流を遮断した後，電極③－④により空気を基準として，セル内の P_{O_2} を連続的に記録する。温度はセル内の熱電対④－⑤により測定する。起電力は $E=(RT/4F)\ln(2.1\times10^4/P_{O_2})$ と表される。



1~4: Pt wire, 5: Pt-Rh(13%) wire
6: Sample in Pt foil, 7: Alumina plate
8: Glass sealing, 9: YSZ tube

図1　電量滴定セル

3. 結果

電流遮断後の起電力（E）の経時変化を図2に示す。Eは酸素透過により単調に減少する。この結果から P_{O_2} の変化速度（$\dot{P}_{O_2}$）を求めEの関数として図3に示す。Eの低下とともに $\dot{P}_{O_2}$ は増大し，極大値を示した後，減少する。酸素透過の駆動力であるEの低下に伴い，$\dot{P}_{O_2}$ が増大することは，この酸素分圧範囲では酸素の透過は正孔伝導に支配されていることを示している。しかし，Eがさらに小さくなると駆動力の低下のために $\dot{P}_{O_2}$ は減少する。図3の極大値から，酸素の最大透過速度を求めると，1.5×10^{-11} $mol\,s^{-1}$（1300K）から 1.9×10^{-12} $mol\,s^{-1}$（1136K）となる。

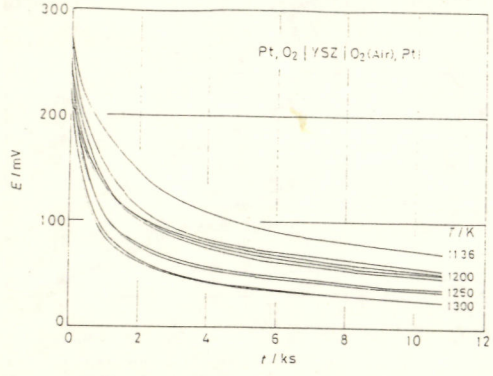


図2．起電力の経時変化

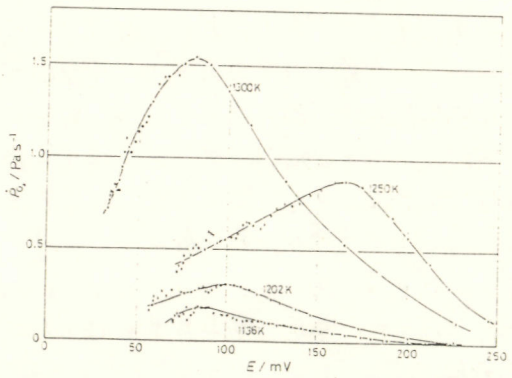


図3．酸素分圧の変化速度と起電力の関係

T. Maruyama, Y. Watanabe, Y. Saito

C 316

CeO_2 doped YSZの酸素透過率

東北大学精学計測研究所

○二唐 裕，石亀希男

目的　Y_2O_3で安定化したZrO_2(YSZ)は高温で酸素イオンの良い伝導体である事は良く知られた事実であるが，このイオンの伝導はYSZの電子伝導と深い関係にある事がCales[1]らにより明らかにされた。本研究ではCeイオンをdopeしたYSZのイオン透過率をガスクロマトグラフを用いて測定し，酸素イオンの透過率，電子伝導の活性化エネルギー及び電子伝導とイオン透過率との関係について調べた。

方法　試料の化学式は$[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$で，xを変化させる事により電子の伝導率を変化させた。ZrO_2, Y_2O_3, CeO_2の所定の量を混合し，1000 Kg/cm²の圧力で棒状にプレスした後これを1600 Kで12時間，1970 Kで15時間焼結した。測定はxの値がx=0, 0.1, 0.3, 0.4の試料について行なった。平行平面に研磨した試料(厚さ2mm，直径15mm)をドーナツ状の厚さ0.1mmのPt板を介して上下からアルミナ・パイプで挟み，ガスのリークを防いだ(Fig.1)。試料中を拡散した酸素はcarrierガスAr(υcc/min)と共にガスクロマトグラフに送られる。O_2の透過率(J_{O_2})を$J_{O_2}=\rho\cdot\upsilon\cdot d/S$ (cc/min·cm)で定義する。ここでρは酸素の濃度，dとSは試料の厚さと実効面積である。

結果　ガスクロマトグラフによって得られたデータの一例をFig.2に示す。温度(T)は1600K，υは約1cc/minである。(a)はx=0，(b)はx=0.3の場合である。これからわかるようにO_2に対するpeakはx=0.3の方がx=0よりも可成高くなる。J_{O_2}とcompartment I及びIIの酸素分圧($P_{O_2}^{I}$, $P_{O_2}^{II}$)の間には次の関係がある[1]。$J_{O_2}=(2\beta T\sigma_e^{\circ}/48F)\exp(-\Delta E/\beta T)[P_{O_2}^{II-1/4}-P_{O_2}^{I-1/4}]$　ここでβはBoltzmann定数，σ_e°:試料周囲の酸素分圧が1でT=∞での電子伝導，g:電荷，F:Faraday定数，ΔE:電子伝導の活性化エネルギーである。この式は$\log(J_{O_2}/[P_{O_2}^{II-1/4}-P_{O_2}^{I-1/4}])$ vs 1/Tの関係を調べる事によりΔEに関する情報が得られる事を示す。Fig.3はx=0及びx=0.3の場合について上記の関係を示したものである。x=0の場合に比較してx=0.3の方が高いJ_{O_2}を持っているが，1/Tに対する傾きがほとんど等しい事からこの差は電子伝導におけるσ_e°の違いによるものと思われる。

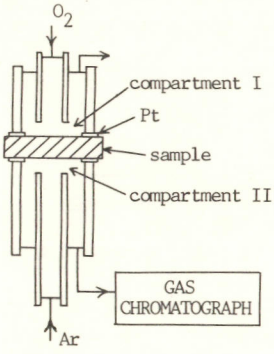


Fig. 1

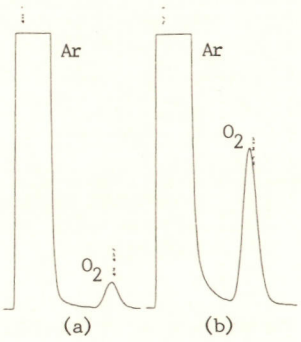


Fig. 2

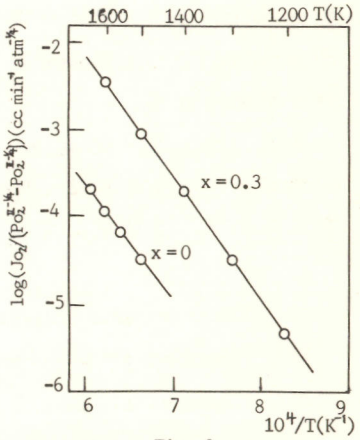


Fig. 3

(1) B.Cales and J.F.Baumard, High temp.-high press.14(1982)681

Y. Nigara, M. Ishigame

C 317

Bi_2O_3-MoO_3系急冷体の熱安定性

東京農工大学工学部
°保坂栄二，隧山俊え，山崎務，鈴木健之

1. 目的

熱的に平衡でない材料を各種センサー，デバイス等に応用する場合、その熱安定性をあらかじめ知っておくことが重要である。演者らはBi_2O_3-MoO_3系の融体超急冷によって膜状固体電解質を作成し.[1]酸素センサーとして良好な応答特性を得た。[2]また、同様な性質を持つBi_2O_3-WO_3系急冷体の熱安定性及び電気的性質を調べた。[3]本研究では、Bi_2O_3-MoO_3系急冷体の熱安定性について知見を得ることを目的とした。そのため、急冷体を一定昇温速度及び定温で長時間熱処理し、その構造の変化を調べるとともに、電気的性質を測定した。

2. 方法

Bi_2O_3(99.9%)，MoO_3(99.9%)粉体を所定量湿式混合し、融体超急冷（単ロール法）により、幅1mm，厚さ20μm程度の膜状試料を得た。これは、2000 r.p.m.で回転する直径20cmの銅製ロールの側面に融体を射出し、極めて急速に凝固させる方法である。

まず、急冷体の粉末X線回折，示差熱分析を行なった。次いで急冷体を二通りの方法で熱処理した。これらは、所定温度(200～700°C)まで昇温速度5°C/minで昇温した後、炉内放冷する方法と、所定温度で100時間保持した後、炉内放冷する方法である。そして、熱処理した試料の粉末X線回折を行なった。さらに、急冷体の交流(1kHz)における電気抵抗を、200～700°Cの範囲において、昇温過程で測定した。

3. 結果

急冷体の構造は、Bi_2O_3単体ではα相，MoO_3 4mol%ではβ相，MoO_3 8mol%以上においてはδ相であった。約300°C以上で熱処理した試料においては、MoO_3 12 mol%を中心に広い範囲にわたって、$Bi_{20}MoO_{33}$(10:1)あるいは$Bi_{14}MoO_{24}$(7:1)と思われる相が認められた。

また、MoO_3 20～50 mol%の領域においても同様に考察したので、当日発表する。

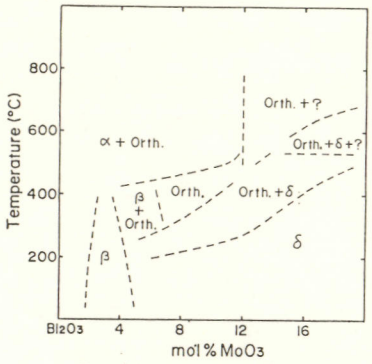


図1：試料を5°C/minで昇温した後の結晶構造

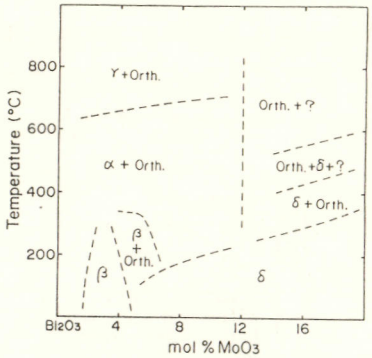


図2：試料を100 hr定温保持した後の結晶構造

1) T.Suzuki and S.Ukawa, J.Mater.Sci., 18 (1983) 1845.
2) T.Suzuki et al., Solid State Ionics, 13 (1984) 237.
3) T.Suzuki et al., J.Mater.Sci., to be published.

E.Hosaka, T.Kageyama, T.Yamazaki, T.Suzuki

C 318

Bi_2O_3-MoO_3-WO_3系凝固体の酸化物イオン伝導

東京農工大学工学部
°本多克也・山崎務・鈴木健之

1. 目的

前報告[1]に引き続き，Bi_2O_3-MoO_3-WO_3系凝固体の結晶構造，電気的性質を調べた。Bi_2O_3-MoO_3系及びBi_2O_3-WO_3系は，MoO_3及びWO_3 22mol%で最高の酸化物イオン伝導性を示すことが知られている。[2][3] MoO_3及びWO_3の両者を含むBi_2O_3系の特性は未知である。ここではBi_2O_3-MoO_3-WO_3系において，Bi_2O_3を84mol%及び78mol%含む10組成について検討した。

2. 方法

純度99.9%のBi_2O_3，MoO_3，WO_3を秤り取り，エタノールを用いて湿式混合した。原料を白金ノズル内に入れて，電気炉中で融解させた。電気炉下部に約800℃に保ったムライト基板をおき，融解した試料を自由落下により基板上で凝固させ，凝固体試料を得た。この凝固体を900℃，10時間，及び600℃，100時間で熱処理した。ただしx = 0.5の組成の凝固体は，割れやすいので，焼結体でイオン輸率を測定した。焼結体の熱処理条件は，900℃，15時間及び600℃10時間とした。この試料について，X線回折による結晶構造の解析，複素インピダンス法による電気伝導度測定，起電力法によるイオンの輸率測定を行なった。また，凝固体試料の密度測定も行なった。

3. 結果

$(Bi_2O_3)_{0.78}(M_oxW_{1-x}O_3)_{0.22}$系について，構造，格子定数，密度，イオン輸率を表-1に示す。x = 0～0.5の範囲においては偽fcc相であるが，それ以上の組成では，混合相になっている。* x = 0～0.5の組成範囲で，試料の密度は，置換型固溶体と仮定した時の理論密度の，99%以上となっている。酸化物イオンの輸率は，全ての組成で0.96以上の値を示している。図-1に各温度の$\log\sigma$の組成依存性を示す。$(Bi_2O_3)_{0.84}(M_oxW_{1-x}O_3)_{0.16}$についても当日述べる。

表1. $(Bi_2O_3)_{0.78}(MoxW_{1-x}O_3)_{0.22}$の諸性質

x	0	0.25	0.5	0.75	1.0
構造	偽fcc相	偽fcc相	偽fcc相	不明	不明
格子定数(Å)	5.599±0.005	5.598±0.005	5.600±0.003	——	——
密度 (g/cm^3)	8.778±0.004	8.670±0.017	8.530±0.002 **	8.295±0.004	8.343±0.011
イオン輸率	0.99	0.99	0.96	0.99	0.97

** 焼結体の密度は 8.245 g/cm^3

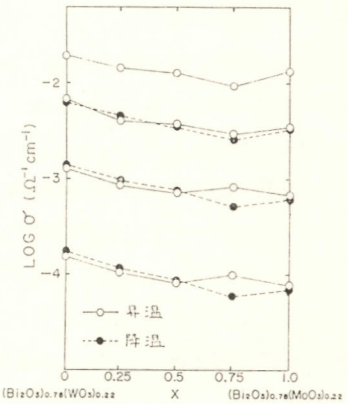


図1. $(Bi_2O_3)_{0.78}(MoxW_{1-x}O_3)_{0.22}$の電気伝導度

*この混合相は現在同定中である。

1) 池上，山崎，鈴木，電化秋季大会要旨集 (1978) 283
2) T. Takahashi, H. Iwahara J. Appl. Electrochem. 3 (1973) 65～72
3) T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara J. Appl. Electrochem. 7 (1977) 31～35

K. Honda, T. Yamazaki, T. Suzuki

C 319

$La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ の導電性と酸化物イオン拡散

(東大工)°安田 勇, 山内 繁, 水崎純一郎, 笛木和雄

1目的 ペロブスカイト型酸化物 $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-\delta}$ は、高い酸化物イオン導電性をもつことが報告されており[1)2)]、その導電性には酸素空孔の拡散が重要な役割を果たしていると考えられるが、実験的に確かめた例はない。そこで、本研究では、導電率、2次イオン質量分析計(SIMS)による酸素のトレーサー拡散係数の測定を行い、NMRによる緩和時間の測定結果[3)4)]と比較、考察することを目的とした。

2.方法 La_2O_3, $CaCO_3$ を硝酸に、$Al(NO_3)_3$ を水に溶解し、$x=0.006$ になるように混合し、硝酸塩とした後分解する滴下ドライ法により、均一なペロブスカイトの固溶体を得た。この粉末を焼成後、フローティングゾーン法により単結晶を合成した。導電率測定は、直径3mm長さ10mmの円柱状試料を用い、ジルコニア酸素センサーで雰囲気酸素分圧をモニタしながら、直流四端子法により行った。トレーサー拡散係数は、濃縮度73.5%の^{18}O同位体ガスを用いて気-固相同位体交換法により^{18}Oを拡散させた結晶を試料とし、SIMSを用い深さプロファイル解析により決定した。

3結果 図1に導電率のP_{O_2}依存を示す。高酸素分圧では$P_{O_2}^{1/4}$に比例するP型の電導を示し、低酸素分圧では、一定のイオン導電率を示した。図2にはSIMSにより得られた深さプロファイルの一例を示した。表面交換反応の影響が大きいので、直線近似により解析した。次に、得られたイオン導電率、トレーサー拡散係数、NMRの測定結果[3)4)]を空孔拡散係数に換算し、そのアレニウスプロットを図3に示す。各々の活性化エネルギーは、0.70, 1.8, 0.32 eVであった。酸素空孔の運動をミクロにとらえたNMRの緩和時間とマクロにとらえた導電率の測定結果は一致し、酸化物イオン導電性は、酸素空孔の運動によるものと結論できる。また、SIMSによる深さプロファイル法には方法上検討の余地があると言える。

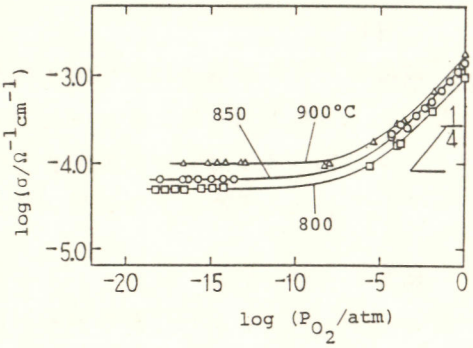


図1. 導電率のP_{O_2}依存

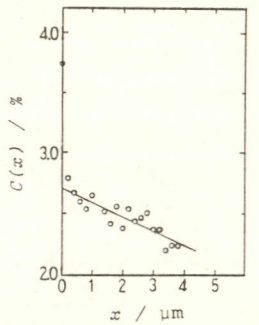


図2. 900°Cの深さプロファイル

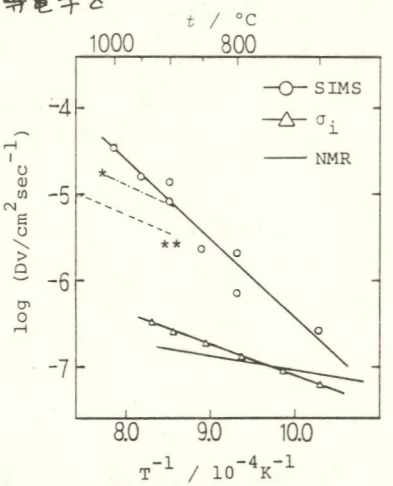


図3 Dvの温度依存
(* $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_{3-\delta}$ ** $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{3-\delta}$ by SIMS)

1) 高橋, 岩原, 電化, 35 433 (1967)
2) J.A. Kilner et al, Journal of Power Source 3 67 (1978)
3) 高橋康, 岸尾光二, 山内繁, 笛木和雄 第11回固体イオニクス討論会講演要旨集 (1984)
4) 高橋康 修士論文 東大工 (1985)

°I.Yasuda , S.Yamauchi , J.Mizusaki , K.Fueki

光電気化学

D 102～D 124
D 201～D 217

D 会場

D102

光電気化学法による CdS-Cu_xS ヘテロ接合の形成

東工大 資源研　井上徹，山瀬利博

1．半導体－電解液の界面を基本的な接合として持つ光電気化学系において，光の吸収によって起る種々の電極反応はさまざまな応用面に利用されている。例えば，電気化学光電池，水の光分解，有機物の電解光合成，画像表示，光エッチング，etc．である。今回は，光電解析出反応を利用して，CdS 半導体上に Cu_xS 半導体の薄膜を形成させ，n-CdS-pCu_xS ヘテロ光電池を構築しその作成条件と光電池特性を検討した。

2．n-CdS-p-Cu_xS 光電池の作成は次の様に行った。CdS は高純度（6N）の CdS 粉末を 200～400 kg で加圧成型（10φ×1t），Ar 雰囲気下で 750～800 ℃，3～5 hr の条件で焼成した。Ga-In でオーミック接触をとり半導体電極とした。光電解析出反応は，$CuSO_4$ の 0.5 M 水溶液中に CdS 電極を浸し，Xe 光源により光照射を行いながら，光電解することによって行った。電位制御は，定電位（+1.0 V または −1.0 V vs SCE）または電位走査法によって行った。CdS 表面は黄色から灰色へと変化する。薄膜形成後取り出し，Cu_xS 上に Ag グリッドを形成してヘテロ光電池とした。光電池特性としては，伝導度，光起電力，光電流の作用スペクトル，表面の SEM 写真，界面の光容量スペクトル（Photocapacitomotory）等を測定した。

3．Fig. 1 には 0.5 M $CuSO_4$ 水溶液中での CdS 電極の電流-電位曲線を示す。アノード分極下では溶解に伴う酸化光電流が現れる。一方，カソード分極下では Cu^{2+} の還元電流が現れる。Cu_xS の形成は，CdS のアノード光溶解による Cd^{2+} の溶出後，Cu^{2+} の CdS 表面への析出によって起る。光電池の光起電力は約 0.4 V で，真空蒸着法で作成した光電池とほぼ同程度であった。(Fig. 2)．Fig. 3，4 には，光電流および光誘起静電容量の作用スペクトルを示す。Cu_xS ($x \fallingdotseq 1.9$) の吸収による光電流の発生，および Cu_xS の空間電荷層の容量変化の応答が示される。さらに，作成条件による諸特性について検討した。

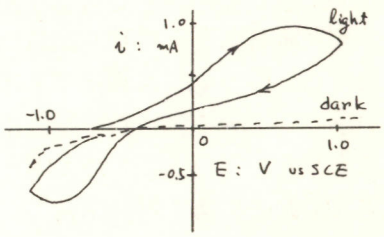


Fig. 1.　0.5 M $CuSO_4$ 水溶液中での CdS 電極の i-E 曲線．

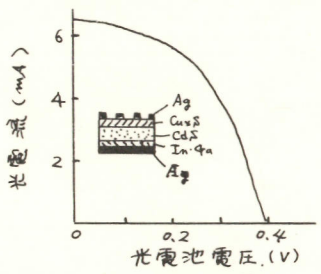


Fig. 2.　CdS-Cu_xS 光電池の電池特性．

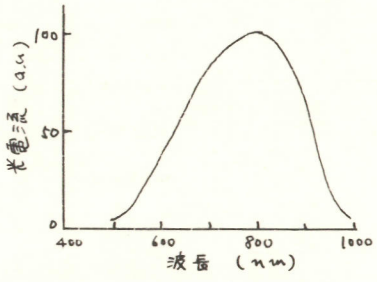


Fig. 3.　CdS-$Cu_{1.9}S$ 光電池の光電流の作用スペクトル

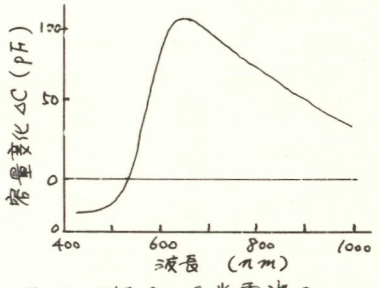


Fig. 4.　CdS-$Cu_{1.9}S$ 光電池の photocapacitogram

T. Inoue , T. Yamase

D103

XPS法によるZnS·CdS/Nation Systemの研究

(テキサス州立大) 角田範義, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, S.E.Webber and J.M.White

1. 先に我々は、混合半導体光触媒(ZnS·CdS/Nafion, ZnS·CdS/SiO_2)が可視光照射下で、水素生成反応に高活性を示すことを報告した。[1] この中で興味あることは、i). 貴金属の添加なしで活性である。ii). 共沈させた場合と、CdSに次にZnSと担持した場合はほぼ等しい活性を示すが逆は低活性である。iii). 吸収、発光スペクトルからは、何ら新しい情報が得られずおのおの単独で存在している。という点であり、高活性の原因を調べるのは有益であると思われる。そこで、本研究では、XPSを用いて照射前後のCd, Znの状態及びNafion中でのCdS, ZnSの生成過程を測定したので報告する。

2. Nafion(117)を用いて、Ref. 1に従って調製した。試料は、3種類作製しおのおのZnS·CdS/Nafion, ZnS·(CdS/Nafion)[この試料は、最初にCdSをNationに担持させ同様な方法で、のちにZnSを担持したもの], CdS(ZnS/Nafion)とした。この試料(1×1cm)を0.1MNa_2S溶液の存在下で、450WのXeランプ(440nm以下Cut)を用い2日間照射した。XPSは、VG社のESCA-Lab IIを用いて行った。

3. 表1, 2に結果を示す。表1からわかるように、共沈法ではZn^{2+}, Cd^{2+}とも等しくイオン交換サイトに存在するが、硫化処理によって表面のCdS濃度が増加している。そして、硫化処理によって生成したZnS, CdSが表面に移動していることもわかる。表2から明らかなことは、高活性な触媒[ZnS·CdS/NationとZnS·(CdS/Nafion]の反応後のZn/Cdの量が等しくなることである。一方低活性なCdS·(ZnS/Nafion)では、Zn/Cdの量に顕著な変化が見られなかった。反応後の溶液を原子吸光スペクトルで測定した結果、Cd及びZnは検出できず可視光照射による半導体の溶解が起っていないものと思われる。このことから、反応中での表面CdS及びZnS濃度の変化が水素発生の活性に重要な役割をしていることが示唆されると伴に、反応中に見られる誘導期がこの濃度変化と密接な関係にあると思われる。

TABLE 1

Surface Atomic Ratios Before and After Sulfiding

Sample	Sulfiding	Zn/Cd	Zn/F	Cd/F
ZnS.CdS/Nafion	Before	1.07	0.01	0.01
	After	0.32	0.23	0.71
ZnS(CdS/Nafion)	Before	0.1	0.10	0.97
	After	19.20	20.7	1.08
CdS(ZnS/Nafion)	Before	3.80	0.79	0.21
	After	1.00	0.30	0.29

TABLE 2

Surface Zn and Cd Content

System	Irradiated	Zn/Cd	Zn/F	Cd/F
ZnS.CdS/Nafion	No	0.32	0.23	0.71
	Yes	5.21	0.26	0.05
ZnS(CdS/Nafion)	No	19.2	20.7	1.08
	Yes	5.25	1.93	0.37
CdS(ZnS/Nafion)	No	1.00	0.30	0.29
	Yes	0.82	0.37	0.45

1). N.Kakuta, K.H.Park, M.F.Finlayson, A.Ueno, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, S.E.Webber, J.M.White. J.P.C. 89 1732 1985
N.Kakuta, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, S.E.Webber, J.M.White

D104

粒状金属薄膜をコートした半導体電極の光電気化学的特性（II）

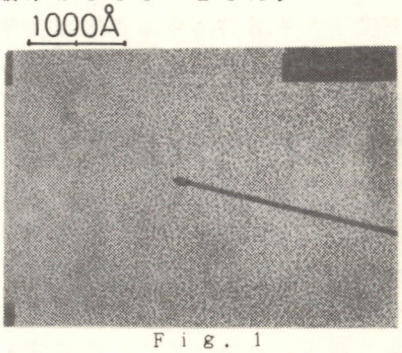
電通大　小野　洋，菅原　尚洋，乙吉　清司，森崎　弘，矢沢　一彦

目的　以前から我々はSi表面を粒状金属薄膜（GM膜）で被覆することにより、長波長の光応答があり、かつ溶液中で安定な電極を製作してきた。GM膜内に分散した金属微粒子中の電子数はバルクの金属にくらべて極めて少ないものと考えられる。そこで半導体中で光生成したキャリアを金属微粒子に注入することによりそのフェルミレベルを大きく変化させ、少ない印加電圧で電極反応を進行させることが期待できる。

本研究では、Si－GM界面の状態と、その電極としての動作機構を明らかにする事を目的とした。

方法　GM膜は絶縁体（SiO_2）と貴金属（Pt）を同時にスパッタ（高周波）することにより得られる。絶縁体中の金属は島状に分散し、その粒径は１００Å前後であることが透過型電子顕微鏡（TEM）により確認されている。これをFig．1に示す

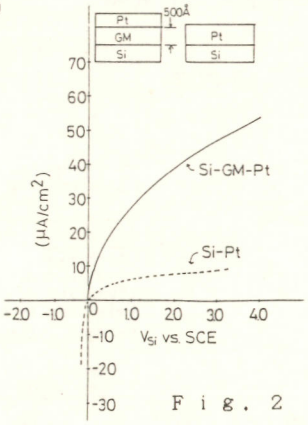
膜中のPtの含有率は約１６％、導電率は10^{-3}～10^{-2}（S／cm）であった。基板にはn－Si（３～７Ω・cm）を用い、GMの膜厚は５００Åとした。



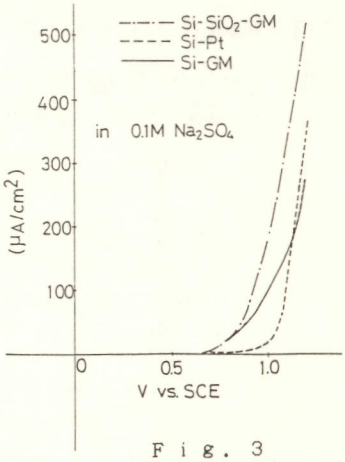
Fig．1

結果　Fig．2にSi－GM，及びSi－Ptの乾式での電流－電位特性を示す。Si－Ptの逆方向電流に比べ、Si－GMの方が大きな電流が流れている。膜自身の導電率はGM膜よりPtの方が高いので、この違いはSi－GM界面の性質によるものと考えられる。

Fig．3に0．1NのNa_2SO_4中での電流－電位特性を示す。光源は５００WXeランプを使用した。比較的低電位ではSi－GM電極の方が高い電流値を示している（１．１V以下）が、高電位では逆転している。又、さらに破線で示したようにSi－GM界面に極く薄いSiO_2層を挿入することにより電流値が増加する。乾式での逆方向電流－電位特性がこれらの電極特性とどの様な関係があるのか、現在検討中である。



Fig．2



Fig．3

H．Ono，T．Sugawara，S．Otoyosi，H．Morisaki，K．Yazawa

D105

各種金属及び光応答半導体電極による乳酸の反応

(明星大理工，分子研) 原田久志・坂田忠良・上田豊甫

1．乳酸－水系での光触媒反応において，光触媒としてPt/CdS及びPt/TiO_2を用いた場合，液体生成物として各々ピルビン酸及びアセトアルデヒドが検出された[1]。これらの生成物の半導体依存性について，各種半導体電極及び金属電極を用いて，半導体の価電子帯及び伝導帯の位置の効果という観点で検討したので報告する。

2．半導体電極としては，TiO_2, CdS, $SrTiO_3$, 及びZnOを用い，光照射には500W Xe灯（ウシオ）を使用した。金属電極としてはPt及びAuを用い，又グラッシーカーボン電極上での反応生成物についても検討した。いずれの場合も電解液としては乳酸－0.1M K_2SO_4（1対10）を用い，ポテンシオスタット（北斗電工）で電位規制しながら反応を進行させた。

生成物（液相）の分析には液クロ（島津）及びヌクレームクロマト（大倉）を使用した。

3．表1に光照射下，半導体電極反応で得られた液体生成物を示す。CdS電極上ではピルビン酸が多く生成し，TiO_2をはじめ他の電極系では主にアセトアルデヒドが検出された。この結果は粉末の光触媒系と同様である（同様の半導体依存性を示す）。

測定した半導体の中でCdSは価電子帯上端も伝導帯下端も最も高い。このことがCdS上でピルビン酸が選択的に生成することと関連があるか検討した。まず価電子帯位置について検討する為，グラッシーカーボン電極や金属電極上での定電位暗反応を試みた。その結果表2に示すようにすべての電位でピルビン酸は検出できなかった。

次に伝導帯位置について，これが高い為に，CdSでは電流二倍効果が阻止されているのではないかと考え測定した。しかし，図のように，電流二倍効果がはっきり認められた。

このことから，半導体電極（粉末光触媒）の反応選択性は価電子帯及び伝導帯の位置による効果だけで決定されるわけではなく，半導体表面での吸着構造を含む触媒作用も大きく寄与していると思われる。

表1 半導体光電極反応生成物

Electrode	TiO_2	CdS	$SrTiO_3$	ZnO
Potential (V vs.SCE)	0	0	+1.0	+0.6
Quantity of electricity(C)	9.65	9.65	9.65	9.65
Product(μmol)				
CH_3OH	4.5	-	-	-
CH_3CHO	58.2	trace	40	36
$CH_3COCOOH$	-	45	5	trace

図 CdS光電極上での乳酸添加による光電流二倍効果

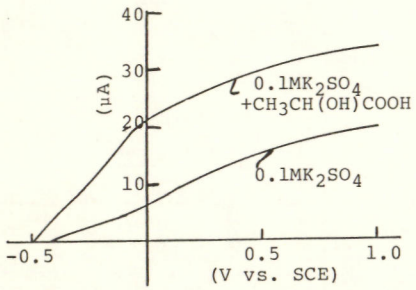


表2 各電極上での暗反応生成物

Electrode	Glassy carbon			Pt		Au
Potential (V vs.SCE)	+1.3	+1.5	+1.6	+1.7	+2.0	+1.7
Quantity of electricity(C)	9.65	9.65	19	21	19	19
Product(μmol)						
CH_3OH	-	-	-	2.5		10
CH_3CHO	75	50	145	55	55	90
$CH_3COCOOH$	-	-	-	-	-	-

1) H. Harada, T. Sakata, and T. Ueda, JACS, 107, 1773 (1985).

Hisashi Harada, Tadayoshi Sakata and Toyotoshi Ueda

D107

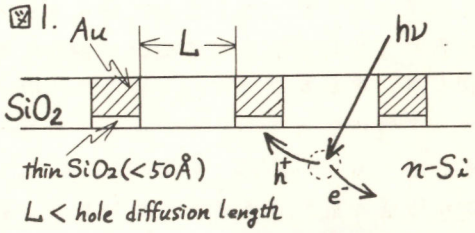
フォトエッチングで表面を加工した半導体電極(II)——微細加工への展開と いくつかの反応への応用

分子科学研究所 ○平本 昌宏，橋本和仁，坂田 忠良

目的 半導体電極の光腐食を防止するため化学的に安定な物質で表面を被覆することが多く行われてきた。前回、私達はp-n接合をもったSiの表面を酸化シリコンとニッケルでモザイク状に厚く被覆した電極をフォトエッチング技術を用いて作り、水からの酸素発生を効率良く長時間安定に行えることを示した。この方法は半導体や反応の種類を問わず応用できる。今回は、同じ方法をCdTe-CdSヘテロ接合や、MIS(金属-絶縁体-半導体)接合をもったSiに応用し、特に後者では表面の微細加工が必要なことが分かったので報告する。さらに同様の微細加工を多結晶、アモルファス半導体に応用すれば、乾式太陽電池にない特長がでることも予想される。

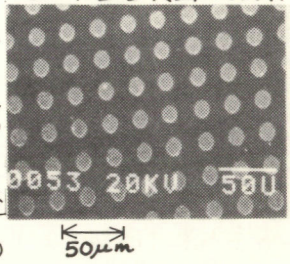
実験 MIS-Si電極の表面構造を図1に示す。n-Si表面はSiO_2とバリアー金属(Au)でモザイク状に覆われている。AuとSiの間には熱酸化で作った薄いSiO_2膜がはさまっている。表面の微細加工は、前回同様フォトエッチング技術によって行い、図2の様な膨大な数の細かい金属スポット(~11万個/cm^2)が並んだ構造の表面を得た。スポットの直径は12μm、スポット間の距離(L)は13.6μm、金属部分は全体の13%である。

図1.



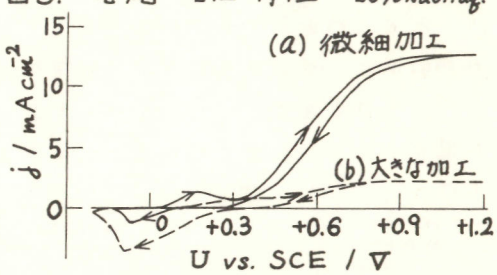
結果 Au部分をメッキによってさらにNiで厚く覆えば、濃アルカリ水溶液中で安定に酸素の発生が起こった。微細加工を行った電極は図3aの様な特性を示す。光電流密度は金属部分が大きく(2mm×2mm)、各スポットが数mm以上離れている場合(図3b)に比べ非常に大きい。金属スポット間の距離(L)が少数キャリア(正孔)の拡散長(数~数百μm)より短いことが、キャリアの収集を効率良く行うのに必要なためと考えられる。

図2. 電極表面のSEM



上記の微細加工を多結晶に応用すれば、粒界で流れるリーク電流の影響が少ない為、乾式太陽電池よりも効率が良くなる可能性がある。なぜなら、図2の様な表面だと各金属スポットが独立していて、リーク電流による悪影響を受けるのは少数の粒界上の金属だけだが、くし形電極を用いる乾式セルでは全体に影響が及ぶ為である。

図3. 電流-電位特性 20%NaOHaq.



なお、Si以外にも光腐食の起こり易いII-VI族のCdS-CdTeヘテロ接合電極にこの方法を応用し、酸素発生による光電流13mAcm^{-2}を40時間以上流すことに成功した。また、酸素発生以外の反応にこの方法を応用することも現在研究中である。

M. Hiramoto, K. Hashimoto, and T. Sakata

D108

電着CdTeの物性と光電気化学特性

北海道大学理学部　○高橋誠・魚崎浩平・喜多英明

1.目的　半導体電極を用いて太陽光エネルギーを電気あるいは化学エネルギーに変換する研究が盛んに行なわれている。我々は，エネルギーギャップ1.45eVのCdTeを電着法で作成し，作成条件および後処理条件とその光電気化学特性との関係を検討してきた。今回は，光電気化学特性に大きな影響を及ぼすキャリヤー濃度，移動度の測定結果とこれら物性と光電気化学特性との関係について報告する。

2.方法　CdTe薄膜は，1M $CdSO_4$と1m $MTeO_2$を含むpH1.4の硫酸酸性溶液から Ti基板上に定電位電着により作成した。薄膜の結晶化度・粒径は，X線回折(東芝XC-40)により，伝導型は，熱起電力測定により，また，抵抗は四探針法(三菱油化MCPプローブ)で測定した。薄膜のキャリヤー濃度は，薄膜に金属を真空蒸着しSchottky障壁を作成後，インピーダンス測定(NF(株)周波数特性分析器S-5720B)を行ないMott-Schottkyプロットから求めた。Schottky障壁は，p型にはIn(純度5N)を，n型にはAu(純度6N)を蒸着して作成した。

3.結果　インピーダンス測定結果をCole-Coleプロットすると半円になり図1中の等価回路で解析できることが判明した。図1は，電着電位−0.35Vおよび−0.45V(vs.Ag/AgCl)で作成した薄膜のC^{-2}-V特性である。このプロットの外挿電圧から求めた障壁の高さは，In/p-CdTeで0.46±0.02eV，Au/n-CdTeで0.26±0.02eVである。この障壁の高さは単結晶のそれに比べ数分の一程度であり，生成薄膜のバルクおよび表面に非常に多くの再結合中心が存在することがわかる。また，この直線の傾きから求めたキャリヤー濃度と薄膜の比抵抗の電着電位依存性を図2に示す。Mott-Schottkyプロットの傾きから得られた伝導型と熱起電力で求めた伝導型は一致していた。これらの結果から，電着法では，電着電位によりキャリヤーの種類・濃度が制御できる事が確認された。また，比抵抗，キャリヤー濃度および移動度の間には，$1/\rho = q(n\mu_e + p\mu_p)$の関係があり，この式から求めた移動度を表1に示す。ここで求めたキャリヤーの移動度は，単結果の数分の一程度であり，粒界が移動度に大きな影響を与えている事がわかる。キャリヤーの濃度および移動度と粒径および光電気化学特性との関係についても報告する。

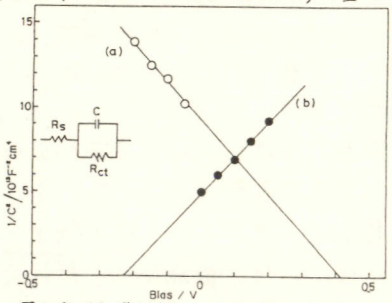


図1. Mott-Schottky プロット
(a) ○; In/p-CdTe(Edep.=−0.35Vvs.Ag/AgCl)
(b) ●; Au/n-CdTe(Edep.=−0.45Vvs.Ag/AgCl)

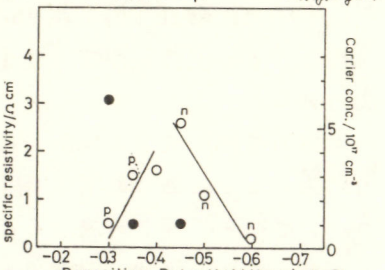


図2. キャリヤー濃度・比抵抗の電着電位依存性
○: 比抵抗，●: キャリヤー濃度

表1. 電着電位と半導体物性

$E_{dep.}$/V	Type	Conductivity $\Omega^{-1}cm^{-1}$	Carrier Conc. cm^{-3}	Mobility $cm^2V^{-1}sec$
-0.30	p	2.0	6.20×10^{17}	20 (80)
-0.35	p	0.40	1.03×10^{17}	40 (80)
-0.45	n	0.36	9.0×10^{16}	25(1050)

( )内は，単結晶に対する文献値

(1) (a) K.Uosaki, M.Takahashi and H.Kita, Electrochim. Acta, 29, 279(1984).
(b) M.Takahashi, K.Uosaki and H.Kita, J. Appl. Phys., 55, 3879(1984).
(c) M.Takahashi, K.Uosaki and H.Kita, J. E. C. S., 131, 2304(1984).
(d) M.Takahashi, K.Uosaki, H.Kita and Y.Suzuki, J. Appli. Phys., in press.

M.Takahashi　K.Uosaki　H.Kita

D109

ＩＴＯ／ｐ－Ｓｉ複合半導体電極の光電気化学特性

早稲田大学理工学部

林豪敏、○船岡英彦、田村美樹、逢坂哲彌

１、目的　効率よくエネルギー変換を行なうシリコンは、溶液中で腐食する欠点をもっている。そこで我々は、シリコン上に各種の安定な薄膜の被覆を試みてきたがその中でも可視光の透過性が良く、また電気伝導性の良いＩＴＯ（Indium-Tin-Oxide）膜のｐ－Ｓｉ上への被覆が比較的効率が良かったが[1]、さらにその上に電解重合によりポリアニリンを被覆したところ、ＩＴＯ／ｐ－Ｓｉよりさらに耐久性が増したので報告する。

２、方法　ＩＴＯ／ｐ－Ｓｉ電極は、抵抗率１．５～２．５Ω・ｃｍのｐ－Ｓｉ上にＩＴＯ膜（5 wt% SnO_2）を蒸着して作製した。また、ＩＴＯ上へのポリアニリンの重合は、１０μＡ・ｃｍ$^{-2}$の定電流酸化法により行なった。電気化学的測定は、電解液として０．２ＭＫＣｌ、レドックス剤として０．２Ｍ［Ｆｅ（ＣＮ）$_6$］$^{3-/4-}$を用い、参照極にはＨｇ／ＨｇＯ、対極として白金を用い、光源には５００ＷＸｅランプを使用して行なった。

３、結果　ｐ－Ｓｉ上に各種蒸着条件でＩＴＯを被覆した電極の電流－電位曲線をＦｉｇ．１に示した。１は基板を３５０℃に加熱し酸素を導入しＩＴＯを蒸着した電極で、２は３５０℃に加熱し酸素導入を行なわないもの、３は加熱せず酸素を導入したもの、４は加熱も酸素導入も行なわないもので、３、４のように加熱しないものは飽和光電流は小さく、また、２のように基板加熱を行なっても酸素導入を行なわないものは立ち上がり電位が卑側であり、この図によるとＩＴＯの蒸着には、基板加熱と酸素導入の両者が必要であることがわかる。

Ｆｉｇ．２は、基板加熱し酸素導入を行なってＩＴＯを蒸着した電極上に、さらにポリアニリンを重合させた電極の光電池特性を示したものである。ポリアニリンの膜厚が厚くなるにつれ膜自身の色による光吸収が行なわれ、エネルギー変換効率が小さくなるが、ポリアニリンの被覆により安定性が向上することがわかった。

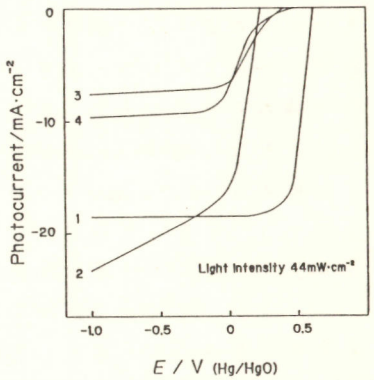


Fig.1 Current-potential curves for 1000 Å ITO/p-Si electrodes in 0.2 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.2 M $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0.2 M KCl.
1: evaporated in an O_2 atmosphere of 10^{-3} Torr at 350 °C,
2: evaporated without an O_2 atmosphere at 350 °C,
3: evaporated in an O_2 atmosphere of 10^{-3} Torr at room temperature,
4: evaporated without an O_2 atmosphere at room temperature.

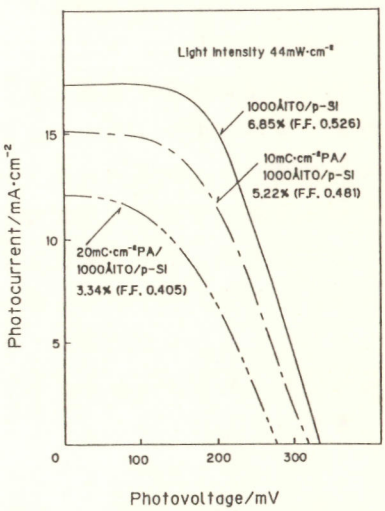


Fig.2 Photocurrent-voltage characteristics in 0.2 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.2 M $K_3[Fe(CN)_6]$ and 0.2 M KCl.

1) T.Osaka, N.Hirota and T.Hayashi, Denki Kagaku, 53, 336 (1985)

T.Hayashi, H.Funaoka, M.Tamura and T.Osaka

D111

金属薄膜で被覆したn⁺p-Si電極の水素発生光電流の効率と長期安定性

大阪大学基礎工学部 °植田慶一 中戸義禮 坪村宏

1．目的　白金薄膜で被覆したn⁺p接合をもつシリコン電極（以下Pt/n⁺p-Siと略記）を用いると，ヨウ化水素を7.8％の効率で太陽光分解できることを以前に報告した。[1] また最近，この電極の表面に微小な凹凸を作り非光沢面とするMatte-Texture-Etch処理を施すと，光の吸収がよくなり効率が向上することを報告した。[2] 今回は，さらに詳しい検討をこの処理について行ない効率を大きく向上させるとともに，光水素発生下においてPt/n⁺p-Si電極が極めて安定であることを見い出したので報告する。

2．実験　Matte-Texture面をもつn⁺p-Si電極の作製法は以前報告した。[2] 今回は他にシャープ社製のMatte-Texture-Etch処理を施したn⁺p-Siウェハーも用いた。白金は電子ビーム蒸着法でつけ，膜厚は水晶振動子を用いてモニターした。安定性の検討には，平滑面をもつn⁺p-Siウェハー（三菱電機製）を用いた。

3．結果　図1の実線は，Matte-Texture面をもつPt(10Å)/n⁺p-Si電極の3N HBr中での水素発生光電流(j)－電位(U)特性（AM1，100 mW cm⁻² 照射下）を示す。平滑面の場合（点線）に比べ飽和光電流が大きく増大した。化学変換効率は10.9％という値が得られ，前回報告[1]した値より約40％大きくなっており，Matte-Texture-Etch処理が効率向上の有効な手段であることがわかった。また白金を蒸着した場合，白金による光の吸収，反射のため光電流はいくらか減少するが，表面を凹凸にするとその減少量は平滑な面のそれと比べかなり少なくなることが明らかとなった。

電極の安定性は，電位を0.0 V vs. SCEに設定し連続光照射下における光電流の変化で調べた。溶液中への不純物の混入をさけるため，電極作製にはエポキシ樹脂は使用せずテフロン製のものとし，溶液には高純度の試薬を用いた。図2に6N HCl中でのPt(60Å)/n⁺p-Si電極の安定性試験前後でのj－U特性を示す。飽和光電流の減少は光源の光量の変化によるものなので，電極は極めて安定であることがわかる。このような安定性は，n⁺-Si層が水素発生電位にあるときSi結晶は酸化も還元もされず安定であるという以前報告[3]した結果とよい対応を示している。ESCA分析の結果，白金を蒸着しただけの場合でも白金とシリコン界面にわずかながら白金シリサイドが生成していることが確認された。

図1

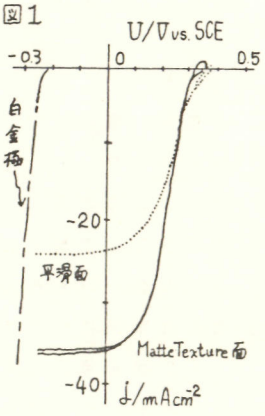
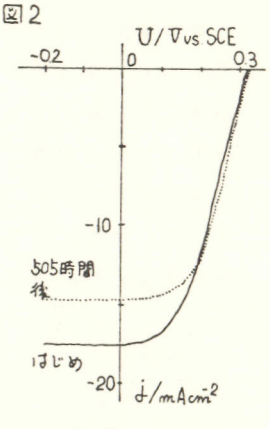


図2



1) Y. Nakato, Y. Egi, M. Hiramoto, H. Tsubomura, J. Phys. Chem., 88 (4218) 1984

2) 植田慶一，栄本伸裕，岩壁靖，中戸義禮，坪村宏，日化第50春季 P.233，1985

3) 上田哲也，栄本伸裕，中戸義禮，坪村宏 電化第51大会 P.130，1984

Keiichi Ueda, Yoshihiro Nakato, Hiroshi Tsubomura

D112

ｐｎシリコンソーラーセルによる水の完全分解と光電気化学

阪大産研　川合知二

半導体光電極による水の分解の研究に対して、他分野の多くの研究者からｐｎシリコンソーラーセルと金属電極との組み合わせによる水の分解法との比較が指摘されている。半導体光電極による研究はまだ今後に多くの可能性が残されており現在時点の性能で比較し結論を出すのは適当でない。　したがって、本研究では、

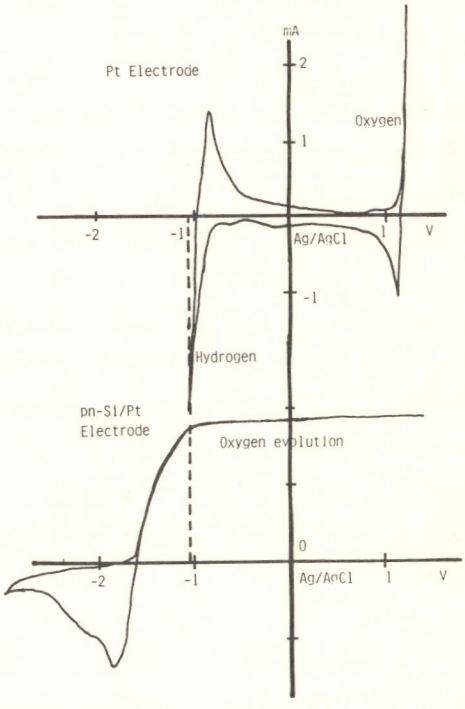
１．可視光による水の分解の１つの目標値として示し比較するため、

２．半導体光電極の特徴をより明確にするため、

pnSiソーラーセルと金属電極を組み合わせた可視光による水の完全分解を行なった。

（実験）４段の集積pnアモルファスシリコン、シリコンカーバイドソーラーセルに白金電極を接続し、0.5N Na_2SO_4 水溶液中で実験を行なった。セルの構成は、1）Si セルを外部に出し、２つの白金電極をつなぎこれを水溶液中に浸す方式（電気分解方式）、2)Siセルの一方の電極をPtで被覆して光電極の形にし、この電極を水溶液中に浸し光照射し、他方を白金極とする（光電極方式）、３）Siセルの両方の電極をそれぞれＰｔで被覆しセルの全部を水溶液中に浸す（光触媒方式）の３つである。光源はハロゲンランプを用いた。

（結果）　いずれの場合も可視光の照射で水の完全分解が起こり水素と酸素が泡になって発生した。1,2,3 いずれの場合も外観上の違いを別にすれば電気化学的には同じことである。水の分解実験と同じ光強度条件でSiソーラーセルの起電力を図ったところ2.8Vであった。図に２の光電極形式の場合のV-I 曲線を示す。白金電極による水素、酸素発生のV-I 曲線(a) と較べて、pn-Si/Pt光電極(b) では2.8V酸素発生電位が負にシフトしバイアスなしで水の完全分解が出来ている事を示している。これは白金電極の外部に2.8Vの電池をいれて電気分解したのと同じことである。飽和光電流はＳｉソーラーセルの飽和による。しかし半導体光電極の特徴は半導体／溶液界面（又は表面に担持された微粒子を介して）での酸化還元力に富んだ電子又は正孔の働きにあるため、この様な半導体／溶液界面を持たない光電極は形の上で似ていても半導体光電極と呼ぶにはふさわしくない。



T. Kawai

D113

n型シリコンウエハー上へのポリピロールの光パターン析出

大阪大学工学部　北山　雅博，　米山　宏

1. 溶液中に浸されたn型半導体の光触媒作用は、平滑な面（Sm面）が光アノード面として、また傷を持つ面（dam面）が特に光照射されないときにカソード面として働く。本研究ではこのような表面の有する作用の違いを利用して光照射面上に光触媒反応で生成する酸化生成物を光画像として析出させる可能性を検討した。光触媒反応系としては主に過塩素酸銀とピロールのアセトニトリル溶液を用い、ポリピロール膜の像を n-Si ウエハー上に形成することを検討した。

2. n型シリコン単結晶は、(1.1.1面) ウエハーを使用し、dam面は500番エメリーペーパーで研磨することにより調製した。その後、ジクロロメタンおよびメタノールで脱脂、46%ふっ化水素酸中で15分間エッチングし酸化物層を取り除いた。これを 0.1 M ピロール、0.02M過塩素酸銀、0.1M過塩素酸ナトリウムのアセトニトリル溶液に浸し、He-Ne レーザー（632.8nm，25mW，ビーム径 0.5mm）光を定置照射するか、走査して照射することにより、画像形成を調べた。

3. レーザービームをスポット光として照射するとポリピロール膜のビーム径に応じた析出が5～10秒間で起こり、その後照射時間と共に膜の成長がみられた。析出したポリピロールの形状は完全な円形ではないが、長い方の径を照射時間に対して示すと Fig. 1 のようになる。この図にはポリピロール析出の対反応として生じるdam面上に析出した銀の定量結果も示した。光照射時間10分までの反応が光照射時間に比例するものとしてその量子収率を求めると 0.04% となった。ポリピロールは導電性を示す酸化体として析出するのでシリコン上で生じた正孔がポリピロールを通って溶液界面まで到達し、重合反応を継続させ膜が成長するものと考えられる。このように光照射時間によってポリマーの析出が光ビーム径よりも大きくなるのでレーザー光を走査させてポリマーを析出させる場合にも露光時間が重要になる。上記の結果を参考にして走査速度 0.02mm/秒で析出させた場合のポリマー像を Fig. 2 に示す。ポリピロールの画像析出は、n-Si を電極に用いても起こすことができると考えられるが、設定電位により電流が異なり、これに応じて膜の広がりが異なることが分かった。

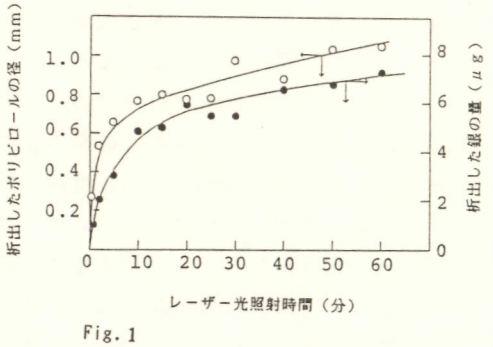


Fig. 1

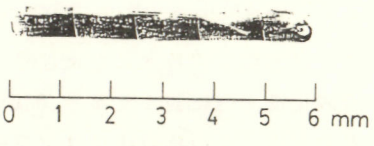


Fig. 2　（金属顕微鏡写真）

M. Kitayama,　H. Yoneyama

D114

II－VI半導体蒸着薄膜の物性と光電気化学特性

阪大・産研　　○藤井政俊・川合知二

1．はじめに　II－VI半導体はエネルギー・ギャップが適当であること、薄膜化しやすいことから、薄膜光電極の研究が多く行なわれている。又、光電極特性を向上させるため、電極の設計が積極的に行なわれている。我々は、光電極の電荷分離能を高める目的でＣｄＳ／ＣｄＳｅ二層蒸着膜を作製し、その電極特性を調べた結果、二層化の効果が得られたことを以前報告した。今回は、作製条件をかえてさらに光電流を増加させることができた点、また、薄膜の物性を測定し、二層化の効果について調べた結果について報告する。

2．方法　二層薄膜は、１×１０$^{-5}$Ｔｏｒｒ以下抵抗加熱法により、Ｔｉ基板上にＣｄＳ，ＣｄＳｅをそれぞれ２００ｎｍ、５０ｎｍ蒸着させ作製した。薄膜の物性に関しては、Ｘ線回折、ＥＰＭＡ、ＳＥＭなどを、また、電極特性は、エタノール水溶液中で交流インピーダンス、光電流特性を測定した。

3．結果及び考察　蒸着膜作製の際、基板温度・蒸発源温度を変えると、それぞれ結晶性及び結晶粒の大きさ・組成が変化するため、まず、Ｘ線回折ピークの半値巾が最小となる基板温度、組成比がほぼ１となる蒸発源温度を決定した。その条件下で作製した薄膜のＸ線回折結果を図１に示す。ＣｄＳ、ＣｄＳｅ単層の場合、共にｈｅｘ相でＣ軸配向していることがわかる。ＣｄＳ膜上に蒸着させたＣｄＳｅも単層と同様の膜成長が起こっている。適切な条件下で作製した電極では光電流値が約５倍に増大し、かつはく離が抑えられた。ＣｄＳ・ＣｄＳｅ共に励起出来るＬ－４２、ＣｄＳｅだけを励起する０－５６フィルターを通した光を照射した際の、二層膜の光電極特性を図２に示す。０－５６フィルターに比べＬ－４２を用いた場合、オンセット・ポテンシャルが約０．３Ｖ負にシフトする、光電流値が増加するなどの二層化の効果を示している。溶液中でのレスト・ポテンシャル、Ｍ－Ｓプロットによるドナー密度、および電子親和力の値を考慮して図３のようなエネルギー・ダイヤグラムが得られた。

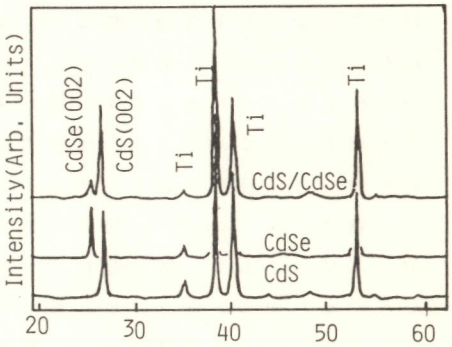


図１　Ｘ線回折

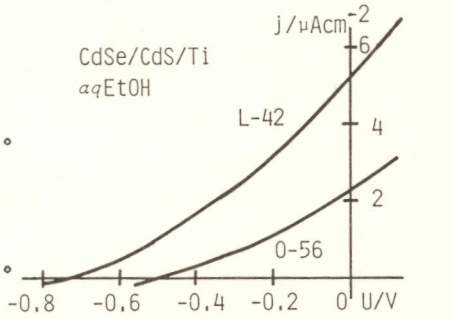


図２　二層膜の光電極特性

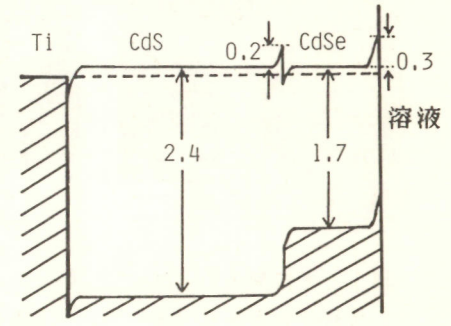


図３　エネルギー・ダイヤグラム

Masatoshi Fujii, Tomoji Kawai

D115 半導体の光溶解反応における結晶面選択性

岐阜大学工学部　°杉浦　隆，箕浦秀樹，上野康定

1．目的　半導体電極の光溶解反応は顕著な溶解選択性による電極表面積増加などの効果をもち、電極の表面処理に用いられているが、そのような選択性は半導体電極上での光電気化学反応機構を探る上でも重要であると考えられる。本研究では、光照射により生成した正孔が半導体自身を攻撃して溶解するCdカルコゲナイド電極の光溶解パターンをＳＥＭなどにより観察し、その結晶面選択性について検討した。

2．方法　電極材料として多結晶及び単結晶 CdS,CdSe を用いた。多結晶焼結体は、粒径数ミクロンの粉末を加圧成型し、窒素気流中 600～1,000°C で熱処理して得た。また、単結晶については、X線回折により面指数を求めた。焼結体、単結晶ともに通常の方法で電極を作成し、これを白金黒対極と組み合わせて 1M NaCl 水溶液中に挿入し、分極状態下で光照射することにより、電極表面を光溶解させた。そして、表面に残った S,Se をポリ硫化物溶液に浸して除去した後、ＳＥＭなどによる観察を行った。

3．結果　図1に CdSe 焼結体の光アノード溶解後の表面ＳＥＭ像を示す。粒界部が選択的に溶解しており、各結晶粒内で異なる配向性を持つ層状の溶解パターン(a,b) を示しているのがわかる。図2に単結晶 CdSe 電極の光溶解後のＳＥＭ像を示す。図1と同様に層状の溶解パターンが見られ、これがＣ軸に垂直な面に沿った溶解であることがわかる。また、この層の厚さは、多結晶，単結晶で大きな差はなく数千Ａである。このような層状の溶解パターンは CdS 電極についても同様にみられた。図3に単結晶 CdS 電極の光溶解後のＳＥＭ像を示す。同じＣ軸に垂直な面でも Cd 面(a)とS 面(b)では極めて異なっている。Cd 面の溶解パターンは比較的平たんな部分が多く層状構造を示し、S 面はピット状の溶解パターンを示している。これは、それぞれ図1の (b)と(c)に相当していると考えられる。

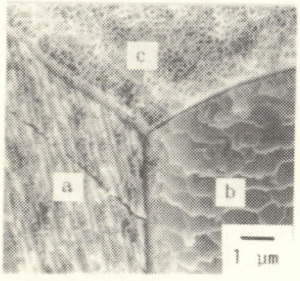


図1．光溶解後の CdSe 焼結体表面ＳＥＭ像

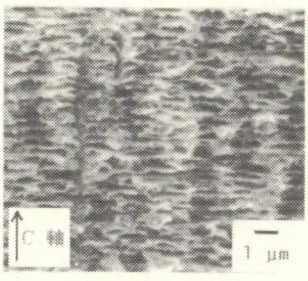


図2．光溶解後の単結晶 CdSe 表面ＳＥＭ像（100）面

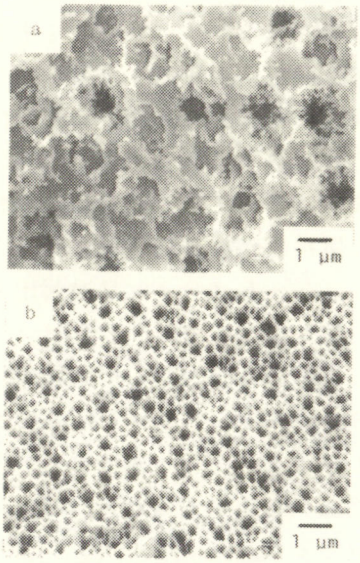


図3．光溶解後の単結晶 CdS 表面ＳＥＭ像
a）(002)面　b）(00$\bar{2}$)面

T.Sugiura, H.Minoura, Y.Ueno

D 116

鉄,コバルト酸化物多層構造薄膜の光電気化学的特性

東大工, *京大工　○菊地 英治, 伊藤公紀, 藤嶋 昭, *本多 健一

1 目的. 光エネルギー変換素子や各種センサー等として種々の構造の可能な薄膜半導体が注目されてきている。光電極も多層構造化により新しい特性が期待される。ここではスプレーパイロリシス法により酸化鉄と酸化コバルトの二層膜を作製したところ特異な光応答を示すものが得られたので報告する。

2 方法. 約400℃に熱したネサガラス上にアセチルアセトン鉄(Ⅲ)溶液よりα-Fe_2O_3膜を, その上にアセチルアセトンコバルト(Ⅲ)溶液よりCo_3O_4膜をいずれも500~1000Åの厚さになるように形成し光電特性を調べた。

3 結果. 同様な条件下で作製した電極でも種々の特性を示し、主に以下の3種の光応答が得られた。

① −0.9 V_{vs} SCE以上でn型光応答のみを示すもの(図1)。

② −0.3 V_{vs} SCE以上でアノード掃引するとn型, +0.9 V_{vs} SCE以下でカソード掃引するときおよび、−0.3 V_{vs} SCE以下でp型の光応答をそれぞれ示すもの(図2)。

③ +1.2~+1.3 V_{vs} SCE以下でp型光応答のみを示すもの(図3)。

電極の微小部分への光照射により電極②では①,③の応答を示す部分より成ることが分った。これはCo_3O_4(p型)と下地のα-Fe_2O_3との接合バンド構造(図4)により説明できる。α-Fe_2O_3がn型の部分ではp-n接合による電場でn型光応答が強められ、p型の部分ではα-Fe_2O_3の光応答が加わりp型光応答が強調されると考えられる。α-Fe_2O_3薄膜フィルターを用いてCo_3O_4のみを励起したところp型光電流の大きな減少が観測された。これはp型α-Fe_2O_3層をホールが通過しにくくなるためと考えられる。電極②がn型p型両方の光応答を示すのは電位、掃引方向により優越する光応答が交替するためと思われる。励起光をさらに絞って走査することでこの機構のより詳細な解明が期待できる。また、電極の多層化によりp型, n型の光応答の立ち上りをそれぞれよりアーディック, カソーディックにシフトできることがわかった。

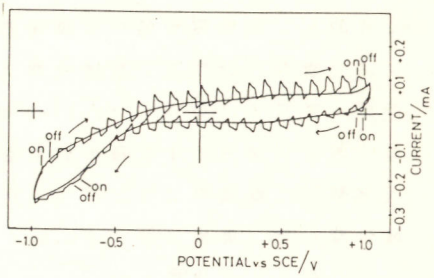


図 1

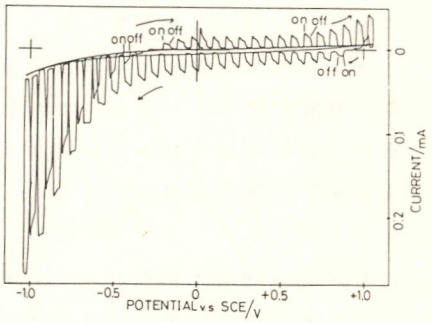


図 2

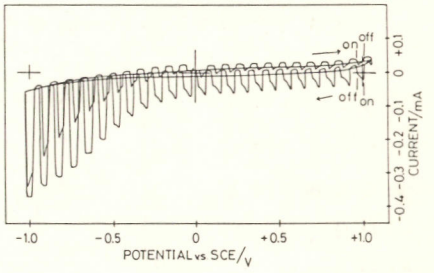


図 3

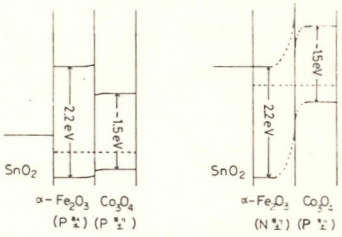


図 4

E. KIKUCHI K. ITOH A. FUJISHIMA K. HONDA

D118

鉄不働態皮膜の半導体的性質

（北海道大学工学部）　°安住和久，大塚俊明，佐藤教男

［目的］　不働態皮膜の半導体的性質は不働態現象を理解する上で重要である。本研究ではホウ酸ならびにリン酸塩中性水溶液中で生成した鉄電極上の不働態皮膜の空間電荷層インピーダンスについて Shottky-Mottoプロットを行い、皮膜の半導体的性質への皮膜生成電位および溶液イオン種の影響を調べた。

［実験］　鉄試料はフェロバックＥ鉄で、電極表面は最終0.05μmのアルミナ研摩剤で機械研摩した（面積はおよそ0.2cm^2）。溶液は pH6.5リン酸・リン酸ナトリウム混合水溶液（リン酸イオン濃度0.15mol・dm^{-3}）、pH6.5および pH8.4ホウ酸・ホウ酸ナトリウム混合水溶液（ホウ酸イオン濃度0.30mol・dm^{-3}）で、これらの溶液は特級試薬と二回蒸溜水から調製された後、溶存酸素を除くために12h以上精製窒素ガスでバブリングされた。

電気化学的測定には定電位分極装置が、インピーダンス測定（10^{-2}～10^5Hz）には周波数応答解析機（ＮＦ回路設計社製 S-5720B型）が用いられた。参照電極には飽和カロメル電極、対極には円筒状の白金黒が用いられた。

［結果］　各水溶液中で生成した鉄不働態皮膜について Schottoky-Mottoの式を適用することにより求めたドナー密度N_Dの値を、皮膜生成電位に対してプロットした（Fig.1）。εの値は40を用いた。N_Dの値は1×10^{25}～2×10^{26}m^{-3}の範囲で、電位とともに減少している。またN_Dの値は溶液のイオン種にも依存する。pH6.5ホウ酸塩水溶液中の皮膜のN_Dとリン酸塩水溶液中のそれとでは後者のN_Dの方が大きい。皮膜についてε，N_D，E_{FB}が求まったので、Scottokyの式に従って皮膜中の空間電荷層の厚さd_{SC}が計算される（Fig.2）。３Ｐレフレクトメトリーにより得られた皮膜厚ｄとの比較では、1.7V以上で$d_{SC}>d$となり、空間電荷層の一部が皮膜外部にまで広がっていると思われる。

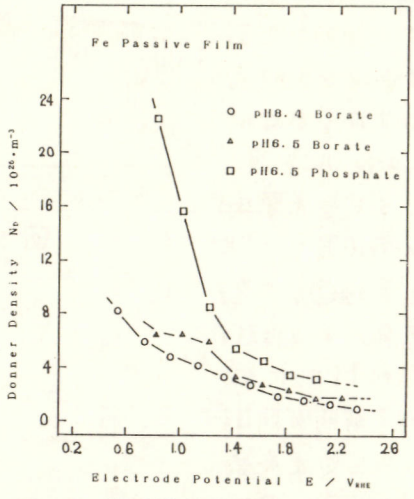


Fig.1 鉄不働態皮膜のドナー密度N_Dの皮膜生成電位依存性

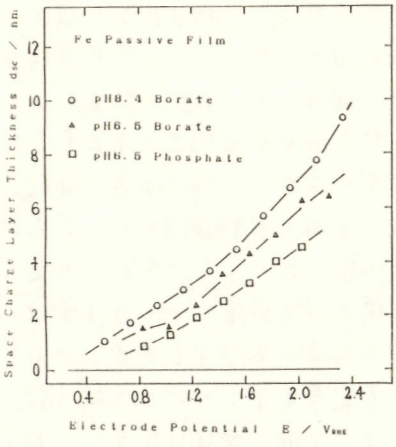


Fig.2 皮膜内空間電荷層の厚さd_{SC}の皮膜生成電位依存性

Kazuhisa AZUMI, Toshiaki OHTSUKA, Norio SATO

D119

α-Fe_2O_3 電極上での光応答過渡特性の検討

東大工 *京大工　°中島 靖雄, 伊藤 公紀, 藤嶋 昭, *本多 健一

1. 目的　半導体電極/溶液界面にパルス光を照射したときの過渡応答の解析により，電極反応の速度論的知見を得ようとする試みが行なわれてきたが，充分な成功には至っていない。α-Fe_2O_3は，光応答に対するキャリア再結合の影響，低いキャリア移動度など，過渡応答研究のモデル系として興味深い。本研究では，光パルスに対する過渡応答の解析を目指し，特に薄膜状のα-Fe_2O_3電極を用いて，光電流，光起電力の過渡特性を検討した。

2. 実験　パルス光源には，窒素パルスレーザー（パルス幅5ns）で励起した色素レーザーを用いた。α-Fe_2O_3電極は，超音波ミストパイロリシスによりネサガラス上に作成した薄膜（膜厚~40nm），対極は銀電極である。電極電位制御には，ポテンショ・メーターで電位分割したバッテリーを用いた。信号は10k~100kΩの抵抗を介し，FETプローブと，オシロスコープ（500MHz），或はトランジェント・メモリーによって観察した。

3. 結果　α-Fe_2O_3電極に，パルス光（475nm）を照射したときの光電流の最大値の電位依存性と，定常光（488nm）照射下での電流-電位曲線を合わせて，Fig. 1に示す。前者のon set電位は，後者に比べ低いことがわかる。次に，溶液中に還元剤を加えると，いずれも低電位へシフトするとともに，その差が小さくなった。この傾向は，電荷分離のよくない低電位域及び半導体表面の正孔の消費が遅い還元剤無添加時に，正孔-電子再結合反応の増大の割合が電子移動反応に比べて大きいことによる，と考えられる。

フォト・ポテンシャルのトランジェントは，初めに50nsの急激な立ち上がりが現れ(I)，明確な肩部を経て数十μsまでゆっくりと増加し(II)，その後減少を示した。Iには溶液中の還元剤の影響はみられず，電荷分離過程を反映すると考えられる。IIの部分はスプレーパイロリシスによって作成した膜（300ns）に比べ長い。超音波ミストパイロリシスによる膜の，個々の結晶粒が細かい，という特徴から，この部分はキャリアのトラップと放出によると思われ，温度の影響に興味が持たれる。IIIは再結合と表面反応との競争による部分で，還元剤の存在する場合（Fig. 2 (b)）は存在しない場合に比べ，減少が抑制されている。

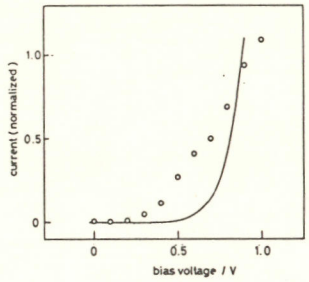
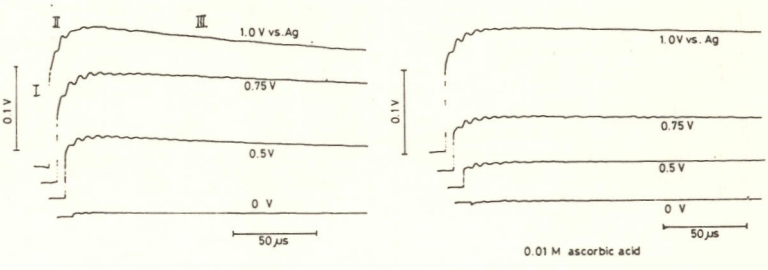


Fig. 1 光電流トランジェントの最大値と，定常光に対する電流-電位曲線



(a) 還元剤無添加　(b) 還元剤添加

Fig. 2 フォト・ポテンシャル・トランジェント

Y. NAKAJIMA, K. ITOH, A. FUJISHIMA, K. HONDA

D 120

パルスレーザーによる半導体電極における光電極反応の研究

三重大　工　　東　照一　湯田　元就　樋口　裕治
笠谷　和男　川崎　昌博　佐藤　博保

（目的）　半導体電極と電解液界面での電子移動過程は，この界面が吸収系として用いられる光電変換装置において大きな役割を果たす。この電子移動の動的過程を明かにする目的で ZnO焼結体電極-NaSCN系において窒素レーザーパルス（337．1nm）によって半導体を直接励起し生じたホールによって，$2SCN^- + h^+ \longrightarrow (SCN)_2$ の光酸化反応を行ないその光電流の時間変化を測定した。光電流は立ち上がりの速い過程と遅い過程とで成立っており，後者は，SCN^- の濃度や系の温度の影響を受ける。

（方法）　自作のポテンシオスタットでSCE に対し一定バイアス電位を ZnO電極にかけた。対極（Pt板）との間に外部抵抗（R_L）をつなぎ窒素レーザー（パルス幅約10ns）による光電流によってR_Lの両端に生じた起電力をオシロスコープで観測し，トランジェントメモリーで積算した。

（結果）　光電流の時間変化の形は，図１の様になる。この光電流の減衰の終わりの部分は，ほぼ指数関数的となり，減衰の寿命（τ_d）をR_Lに対してプロットすると直線的な関係が得られた。それより半導体と溶液の抵抗の和が数十Ωと求められた。R_Lが大きい時（例　1KΩ）$\tau_d = R_L C$ が近似的に成立するとして，バイアス電位を変化し Mott-Schottky Plot を行なうと flat band potentialは，-0.3 V vs SCEとなり，文献値と一致した。R_Lを小さく（50Ω）して光電流の時間変化を見ると，図１の様になり２種類の立ち上がりが見られる。一方はきわめて速くその時定数は本法では求められない。遅い立ち上がりの方の光電流を調べるために全光電流から速い立ち上がりの部分を差し引いた残り（図１のハッチングを施した部分）を $\int_0^t \exp(-K_r \xi) \exp(-K_d (t-\xi))\, d\xi$ としてシミュレートした。シミュレーションの例を図２，図３に示す。K_rの濃度温度変化から遅い立ち上がりを光励起後に電極に向かって拡散して来るSCN^-の酸化の過程に帰属した。

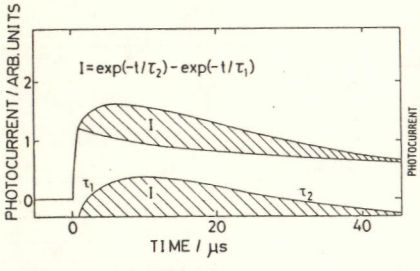


図１　光電流の時間変化
（斜線部は遅い立ち上がりの成分）

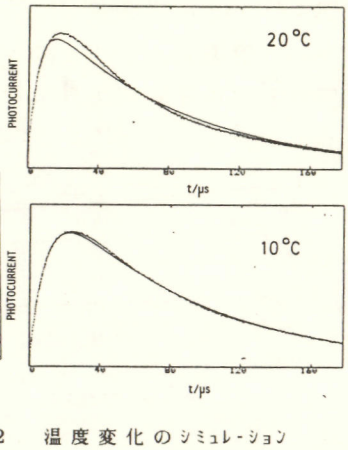


図２　温度変化のシミュレーション

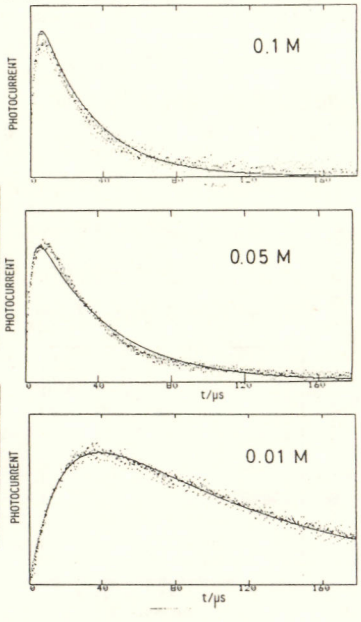


図３　濃度変化のシミュレーション

T.Azuma　M.Yuda　Y.Higuchi　K.Kasatani　M.Kawasaki　H.Sato

D121　電子注入による p-GaAs/電解質溶液界面での
エレクトロルミネッセンス ── 金属処理による消光

北海道大学理学部　○魚崎 浩平・喜多英明

1. 半導体/電解質溶液界面のエレクトロルミネッセンス（EL）測定は半導体電極反応の中間体[1]や半導体の表面準位[2]に関する有用な情報を与える事が知られている。我々はP型GaAsについて正孔注入に伴なうELを観測し逆転層生成を直接証明し[3]，またin-situで生成した化学種からの電子注入によるELを初めて報告した[4]。本研究ではp-GaAsにおいて電子注入によるELが表面をRu^{III}で処理する事により消光する事を見出したので報告する。

2. 用いた半導体はZnが$0.2\sim1\times10^{19}cm^{-3}$ドープされたp-GaAs単結晶（Morgan Semiconductor社）であり，オーミックコンタクトはIn-Zn合金でとり，各実験前にHCl-HNO_3(1:1)溶液中でエッチングを行なった。セルは窓付きの3極型であり，Ag/AgCl電極を参照極に，白金ホイルを対極とした。EL測定はパーソナルコンピュータ（日本電気(株)，PC-8801 mkII）の制御下で行なった[4]。ホトマル（浜松ホトニクス(株)，R1767）は電子冷却器により-20℃に冷却した。S/N比向上の為2~16回の平均化を行なった。0.01M $RuCl_3$の0.1M HNO_3溶液に2分間電極を浸漬する事によりRu^{III}処理を施した。電解質溶液に精製Heガスを30分以上通して脱酸素をした後測定を実施した。

3. 図1は0.5M H_2SO_4中でp-GaAsの電位を0V(15s)と-2.4V(60 m sec)の間でパルスした時の電位(A)，電流(B)およびEL強度(C)の時間依存性を示したものである。エッチング処理した電極(a)においては1M NaOH中の場合[4]と同様-2.4Vから0Vにパルスされた時に短寿命のELが観測された。これに対してRu^{III}処理した電極(b)においては-2.4Vでの電流がエッチングした電極のそれよりかなり増加したが，ELは観測されなかった。Ru^{III}処理した電極をHCl-HNO_3(1:1)溶液中でエッチングするとRu^{III}処理をしなかった電極と同様の挙動(a)を示した。以上の結果はエッチング処理した電極では-2.4Vにパルスされた時生成した吸着水素が0VでGaAsに注入した電子が価電子帯の正孔（多数キャリア）と再結合して発光すると考えると説明される。Ru^{III}処理により表面準位が導入され還元電流が増加するが，吸着水素のエネルギー準位が禁止帯内に存在する事になり伝導帯への電子注入が不可能となり発光が起こらなくなるものと考えられる。

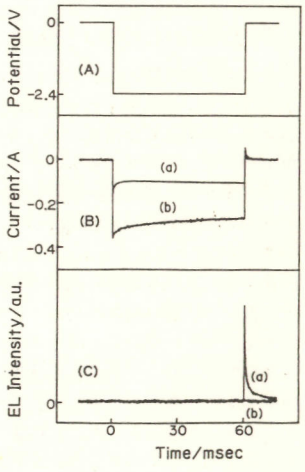


図1. p-GaAs（Znドープ，$4.7\times10^{18}cm^{-3}$）の0.5M H_2SO_4中での電位(A)-電流(B)-EL強度(C)の時間依存性.
(a)エッチング処理 (b) Ru^{III}処理

1. Y.Nakato, A.Tsumura and H.Tsubomura, CPL, 85, 387 (1982).
2. H.Morisaki and K.Yazawa, APL, 33, 1013 (1979).
3. K.Uosaki and H.Kita, JPC, 88, 4199 (1984).
4. 魚崎浩平，喜多英明，電化第52回大会講演要旨集A318 (1985).

Kohei Uosaki, Hideaki Kita

D 122

炭酸ガスの電気化学光電池による還元

(山口大・工)　○小倉興太郎　高木貢　高曲賢治

(1)目的　我々は CO_2 の活性化プロセスとして接触反応を用いる間接電気化学的還元について報告した。これは金属錯体と第1級アルコールから成る均一系触媒の存在において固体触媒を電極メディエータとするプロセスである。つまり、CO_2 は均一系触媒によって電気的活性種に転換され、メディエータからの電子を受け入れ還元される。現在までの研究ではメディエータへの電子の供給は主として電気エネルギーによって行なった。本報告においては電気化学光電池によって電子を供給し、光エネルギーによって炭酸ガスの還元を試みた。

(2)実験　使用した金属錯体はペンタシアノ鉄(II)、ペンタクロロクロム(III)、ビス(オキサラト)クロム(III)錯体や鉄(III)-1,2-ジヒドロキシベンゼン-3,5-ジスルホナト(tiron)、鉄(III)-edta錯体などである。前者の錯体は常法にしたがって合成したものであり、後者の錯体は溶液内で金属イオンと配位子の反応により調製されたものである。触媒溶液は 0.1M KCl水溶液に金属錯体と第1級アルコール(メタノールまたはエタノール)を添加して調製し、貯液槽(1L)に入れ、窒素ガスで十分脱気したのち CO_2 を通じて飽和溶液とした。電極メディエータとして用いた固体錯体は Everitt塩(ES、$K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$)である。ESは白金板上に析出した Prussian blue(PB)を電気化学的に還元して生成した。電解槽は正極室と負極室からなり隔膜で仕切り、負極室は光が入射できるように石英窓を設けた。光アノードは n型CdS とし、光源には 500W Xeアークランプを用いた。負極室の溶液には CdS のアノード溶解を防ぐために還元剤として Fe^{II}(edta)錯体を添加した。この溶液は N_2 飽和溶液である。一方、正極室の電極は ES で修飾した白金板であり、溶液は CO_2 を飽和した触媒溶液である。生成したメタノールはPoropak Qを充てん剤とするガスクロおよびPoropak Rを充てん剤とするスチームクロマトによって定量した。前者の試料採取の方法は前報の通りである。①

(3)結果　本プロセスにより CO_2 の還元によって得られた生成物はメタノールのみであった。この還元の全反応は次のように示される。②　この反応は CO_2 のメタノールへの還元と ES の PB への酸化から成るレドックス反応である。しかしながら、

$$CO_2 + 6ES + 6H^+ \rightleftharpoons CH_3OH + 6PB + 6K^+ + H_2O$$

この反応の活性化には均一系触媒の存在が不可欠である。図 1 は金属錯体として鉄(III)-タイロン、ペンタシアノ鉄(II)、ペンタシアノ鉄(II)、ペンタクロロクロム(III)、ビス(オキサラト)クロム(III)を用いた場合の生成メタノール濃度をセル電圧に対してプロットしたものである。図から明らかなように閉回路においてメタノール生成量は最大で、セル電圧を大きくするにつれて減少し開回路においてゼロである。メタノール生成量ーセル電圧の関係は光電流ーセル電圧の関係に対応している。閉回路におけるメタノール生成の電流効率は 84.2%(鉄-タイロン)、87.5%(ペンタシアノ鉄)、81%(ペンタクロロクロム)、82.4%(ビス(オキサラト)クロム)、であった。これらの錯体の外にもヘキサシアノ鉄(II)やペンタシアノニトロシル鉄(III)錯体についても検討したがいずれも CO_2 の還元には至らなかった。このことは本プロセスにおいて触媒として有効な金属錯体は配位圏内に少なくとも 1個のlabileな配位子(通常は水分子)を有するものであることを示唆している。メタノール生成量は pHが高くなるにつれて減少した。これは CO_2 の還元反応に必要なプロトンの減少あるいは ES の安定性の低下によるものである。

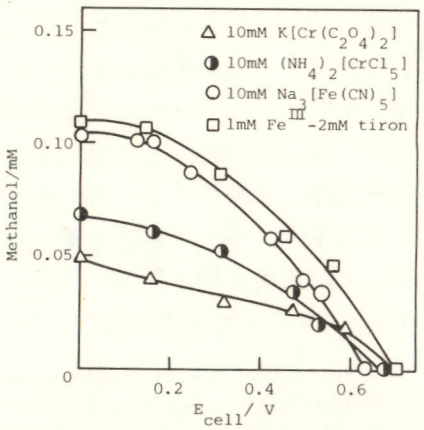


Fig. 1, The concentration of methanol produced versus cell voltage in the presence of various metal complexes.

References

1) K. Ogura, S. Yamasaki, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 81, 267 (1985).
2) K. Ogura, M. Takagi, K. Takamagari, Second China-USA-Japan Symposium on Catalysis, 6B, 1985.

Ogura Kotaro, Takagi Mitsugu, Takamagari Kenji

D 123

金属被覆 p-GaP電極による CO_2 の光電解還元生成物

名古屋工業大学応用化学科

池田章一郎，斎藤康久，前田益伸，伊藤　要

1．太陽エネルギーを化学エネルギーに変換する一つの試みとして，半導体電極を用いた二酸化炭素（CO_2）の光電気化学還元により有機物を合成しようとするものである。p-GaPを光カソードとし，水溶液を電解液とした場合，CO_2からの生成物はギ酸とCOであり，電極表面へのPbおよびZnの被覆はそれぞれ，ギ酸，COの生成を促進させることを明らかにした。また非水電解液を用いた場合には，CO_2の還元生成物にシュウ酸も確認し，電極表面へのPbの被覆は，その生成を選択的に促進させることを明らかにした。本報では，非水電解液中において，Pbの他にIn，Znなどの金属を被覆した電極を用いた結果を，CO_2の電解還元における電極金属の触媒作用と比較して報告する。

2．電極はp-GaPの単結晶ウエハーを1cm^2に切り出し，裏面にIn-Zn合金でオーミックコンタクトをとり，埋め込み用エポキシ樹脂で絶縁固定化して調製した。電極表面への金属の被覆は光照射下での電着法で行った。CO_2の光電気化学還元用の装置には，石英ガラス窓付の密閉型テフロン製セルと，反応ガス供給用密閉式循環回路を組合せたものを使用し，カソードには5ml，アノードには10mlの電解液を用いた。そしてUV-37フィルターを通して，300Wキセノンランプで照射しつつ，定電位的に実験を行った。電解液中および循環ガス中の生成物は高速液体クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーによってそれぞれ分析した。

3．水溶液（0.1M　TEAPaq）を電解液とした場合のCO_2の光電気化学還元生成物はギ酸とCOであり，副産物としてH_2Oの還元によるH_2の生成を認めた。裸のp-GaP電極では，ギ酸生成の電流効率は最大で40%，COは数%で後はH_2であった。電極表面にPbを被覆したPb-p-GaP電極では，ギ酸が50%となり，Znを被覆したZn-p-GaP電極では，COが16%にも達した。その他，In-p-GaP電極，Cu-p-GaP電極などの電極を用いて検討した。

次に，非水溶媒であるプロピレンカーボネート（PC）からなる非水電解液（0.1M TEAP／PC）を用いた場合，CO_2の光電気化学還元生成物は，シュウ酸，ギ酸，COであり，裸のp-GaP電極では，それぞれ，10%，15%，45%となった。一方，Pb-p-GaP電極では，シュウ酸生成が50%となり，In-p-GaP電極では，COの生成が90%にも達するようになって，他の生成物はかなり抑制された。

これらの結果は，各種金属電極を用いたCO_2の電解還元において，非水電解液中でのPb電極では，シュウ酸を，In電極ではCOを選択的に生成するという事実とよく対応するものであり，従って，CO_2の光電気化学還元においても，p-GaP電極を光カソードとして用いた場合，それに被覆した金属の種類がCO_2の還元反応および還元生成物にかなりの影響をおよぼすことを明らかにしている。

また，光電極として使用する直前におけるp-GaP電極のエッチングに，冷王水の代りに熱王水を用いると，その電位－電流曲線は，貴な電位領域でかなりの光電流が流れるようになることを観察した。したがって，エッチングの方法によっては，貴な電位領域でのCO_2の光還元の可能性が考えられるので，その挙動について検討した。

S.Ikeda , Y.Saito , M.Maeda , K.Ito

D 124

$[Ru(bpy)_3]^{2+}$系を用いる炭酸ガスの光還元の試み

埼玉大学工学部　○加瀬 博明，飯田 武揚，山根 健二，三田村 孝

1．目的　$[Ru(bpy)_3]^{2+}-MV^{2+}$-トリエタノールアミン(TEOA)系に炭酸ガス流通下で光照射を行なうとギ酸及びホルムアルデヒドが生成する。[1] このギ酸とホルムアルデヒドは、田附らによると炭酸ガスの光還元によって生成すると報告されているが、[1] その反応機構は明確にされていない。そこで演者らは、90 atm% の $^{13}C-Na_2{}^{13}CO_3$ 及び 99 atm% の $^{13}C-{}^{13}CO_2$ を用いたトレーサー実験を行ない、反応機構の解明を試みた。

2．方法　あらかじめ N_2 ガスで脱気した 0.045 mM $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, 2 mM MV^{2+}, 50 mM TEOA からなる溶液に、CO_2 ガスを流通し光を照射した。生成したギ酸及びホルムアルデヒドは、クロモトロープ酸法を用いて定量した。また、$^{13}CO_2$ を用いる実験は、図1に示す実験装置の中で、$^{13}CO_2$ を循環させて行なった。$Na_2{}^{13}CO_3$ 及び $^{13}CO_2$ を用いる実験では、クロモトロープ酸法の他に、90 MHz $^{13}C-NMR$ 装置を用いて分析を行なった。実験中、反応溶液の温度は 25°C に保ち、光源には 500 W の高圧水銀灯を用いた。

3．結果　$[Ru(bpy)_3]^{2+}-MV^{2+}$-TEOA 系において、CO_2 ガス存在下で光照射するとギ酸及びホルムアルデヒドが生成した。このギ酸生成量は、光強度、光照射時間、CO_2 ガスの流通量に依存し、溶液成分中では特にTEOA濃度に依存した。さらに $CuSO_4$ ケミカルフィルターを用いた実験により、ギ酸及びホルムアルデヒドは、紫外光による溶液成分の分解により生じたのではないことが確認された。

$Na_2{}^{13}CO_3$ を用いた実験で、クロモトロープ酸法によりギ酸及びホルムアルデヒドを定量した結果を表1に示す。この実験における各溶液成分の濃度は、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$：0.045 mM，TEOA：100 mM，MV^{2+}：20 mM，$Na_2{}^{13}CO_3$：120 mM である。3時間の光照射では 9.7 mM，6時間では 10.1 mM のギ酸が生成したが、同一の試料を $^{13}C-NMR$ スペクトルで解析したところ、ギ酸への C-13 の濃縮は観測されなかった。このことより CO_3^{2-} の直接的な光還元によってギ酸が生成していないことがわかる。そこで、$^{13}CO_2$ を用いた実験を行ない、CO_2 が光還元されるかを調べてみた。この実験結果の詳細は発表の際に述べる。

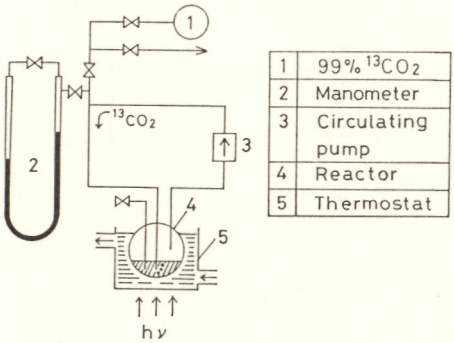


Fig.1　Schematic diagram of an experimental apparatus.

Table 1　The products obtained from the $[Ru(bpy)_3]^{2+}-MV^{2+}$-TEOA system using $Na_2{}^{13}CO_3$ as a carbon sourse.

Reac. time	Product (mM)		pH	
	HCOOH	HCHO	initial	final
3 hr	9.7	0.5	12.1	11.4
6 hr	10.1	0.6	11.5	10.8

参考文献

1) N. Kitamura and S. Tazuke, Chem. Lett., 1109 (1983)

H. Kase, T. Iida, K. Yamane, T. Mitamura

D 201

TiO_2, CdS の結晶多形と光触媒反応

分子科学研究所　°坂田忠良, 橋本和仁, 平本昌宏

1. 半導体光触媒を有機合成に応用するとき，反応をいかにコントロールできるかは重要な問題である。その点では乳酸の光触媒反応における半導体依存性は1つの典型として，興味深い。その場合は，TiO_2 と CdS で反応が著しく異った。本報告では，同じ半導体でも多形が存在するとき，その結晶形によって光触媒活性がかなり違うことが見いだされたので報告する。

2. 光触媒としては TiO_2（ルチル，アナターゼ），CdS（六方晶形，立方晶形，無定形）を用いた。反応物としては，TiO_2 では酢酸，アルコール類，CdS では乳酸および乳酸 + NH_3 ⟶ アラニン の反応に応用し，同一条件下での光触媒活性を比較した。

3. TiO_2 ： TiO_2 はルチルかアナターゼによって顕著な光触媒活性の差がみられた。表1には，酢酸とエタノールの光触媒反応に応用したときの結果を示す。酢酸の水溶液における光エルベ反応での CH_4 発生では，アナターゼはルチルより活性が高い。興味あるのは H_2/CH_4 比も大きくちがうことである。これは価電子帯の位置の差による酸化力のちがいがきいている可視性もある。この同じ光触媒を水-エタノール系からの水素発生に使ったとき，逆にルチルの方に高い活性がみられた。

CdS ： 表2に Pt などの金属を担持した CdS のみの結果を示す。反応は乳酸の分解と乳酸 + NH_3 → Ala である。とくにフルウチの CdS（Hexagonal）は水素発生にすぐれ活性がよい。一方ミツワの CdS（Amorphous）は NH_3 存在下では H_2 発生は極端に悪いがアラニンの生成は非常によい。この場合，励起電子はイミンの還元（アラニン合成）にほとんど利用されていることがわかる。このようなちがいは，主として結晶形のちがいによるバンド構造，表面触媒能の差によってもたらされている可能性があり，現在検討中である。

Table 1.

Reactant	Photocatalyst	H_2 (μmol/h)	CH_4 (μmol/h)
CH_3COOH	Pt/TiO_2(r)	19	18
	Pt/TiO_2(a)	23	119
C_2H_5OH	Pt/TiO_2(r)	1410	——
	Pt/TiO_2(a)	456	——

(r): rutile , (a): anatase

Table 2.

反応：

$CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow CH_3COCOOH + H_2$ (1)

$CH_3CH(OH)COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CH(NH_2)COOH + H_2O$ (2)

Photocatalyst	crst. struct.	React.(1) H_2 (μmol/h)	React(2) Ala (μmol/h)	React(2) H_2 (μmol/h)
CdS(Furuuchi)	Hexa.	235	23	54
CdS(Mitsuwa)	Amor.	101	120	2
CdS(Kojundo)	Cub.	24	12	5

T. Sakata, K. Hashimoto, and M. Hiramoto

D 202

$K_4Nb_6O_{17}$ およびその関連物質の光触媒活性

東京工業大学・資源化学研究所，東海大学・工学部*，(株)日本光学工業**

○工藤昭彦，柴田睦，篠崎厚史*，田中彰**，堂免一成，丸谷健一，大西孝治

1．　光触媒の研究を進める上で，新しい光触媒反応を開発すると同時に，新しい光触媒材料を探索することが重要である。われわれは，後者のことを目的として，ニオブ系複合酸化物の光触媒活性について検討した。その結果，K－Nb系複合酸化物，特に$K_4Nb_6O_{17}$が白金などの貴金属を担持しなくても，メタノール水溶液からの水素生成反応において，非常に高活性を示すことを見い出した。また，これにNiOを担持したNiO－$K_4Nb_6O_{17}$を用いることにより，純水のH_2とO_2への光分解反応に成功した。なお，$K_4Nb_6O_{17}$は，層状構造をとり，イオン交換体として働くことが知られており，構造的にも興味深い新しいタイプの光触媒である。

2．　K－Nb系複合酸化物は，K_2CO_3とNb_2O_5の混合物を空気中1200°Cで焼成することにより得られた。NiO－$K_4Nb_6O_{17}$は含浸法により調製した。反応は閉鎖循環系内で行った。光源には，500W Xe lamp または450W高圧水銀灯を，生成物の分析にはガスクロを用いた。

3．　$K_4Nb_6O_{17}$およびPt－$K_4Nb_6O_{17}$によるメタノール水溶液からの水素生成反応の結果をFig 1に示す。このように，TiO_2などの場合とは異なり，Ptなどを担持していないものでも，水素生成反応に高活性を示すことが見い出された。この場合，気相酸化生成物として，CO_2が検出された。

次に，水の光分解反応について検討した。$K_4Nb_6O_{17}$を用いた場合でも，純水からH_2が生成する。しかし，O_2の気相への脱離はおこらなかった。これに対して，500°Cの水素還元ののち200°Cの酸素再酸化の前処理を行ったNiO－$K_4Nb_6O_{17}$を用いると，Fig 2に示すように，H_2とO_2が定常的に生成することがわかった。

最後に，$K_4Nb_6O_{17}$がイオン交換体として働くことから，K^+の一部を室温で他のカチオンとイオン交換し，120°Cで乾燥したものを用いて，メタノール水溶液からの水素生成反応について調べた結果をTableに示す。カチオンの種類により活性は著しく変化し，Cr^{3+}，Fe^{3+}，H^+で交換したものは，もとの$K_4Nb_6O_{17}$よりも高活性を示した。しかし，これらを500°Cで焼成すると活性がなくなった。

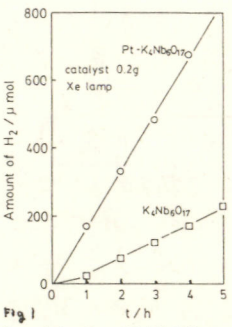


Fig 1
H_2 evolution from CH_3OH・H_2O mixed solution over Pt(0.5wt%)-$K_4Nb_6O_{17}$ and $K_4Nb_6O_{17}$

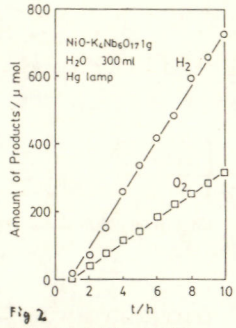


Fig 2
Photodecomposition of water over NiO(1.5wt%)-$K_4Nb_6O_{17}$
pretreatment: H_2 red. at 500°C
O_2 reoxid. at 200°C

Table

H_2 evolution from CH_3OH・H_2O mixed solution over ion exchanged $K_4Nb_6O_{17}$

exchanged ion	amount of exchanged K^+(%)	H_2 (μ mol/h)
Cr^{3+}	66	100.6
Fe^{3+}	70	109.1
Co^{2+}	40	0
Ni^{2+}	23	2.6
Cu^{2+}	60	0
Ga^{3+}	60	41.8
Ce^{3+}	29	0.3
H^+	51	250.3
—	0	50.2

catalyst: 0.2g , Xe lamp
CH_3OH・H_2O (1vol : 4vol) : 250 ml

A. Kudo , M. Shibata , A. Shinozaki , A. Tanaka , K. Domen , K. Maruya , T. Onishi

D 203

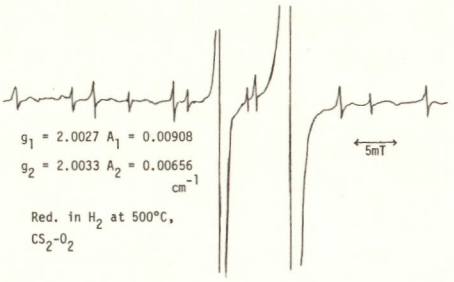
表面処理した酸化亜鉛系触媒による水溶液系の光分解

化学技術研究所　関根忠雄・米村道子・°上田　壽

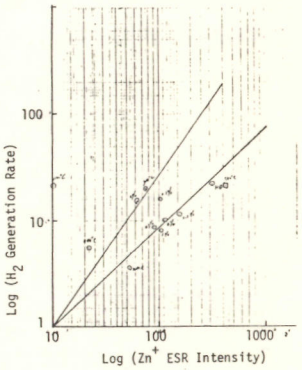
1. 目的　ZnSおよびCdSを光触媒としたNa_2SO_3やNa_2Sの水溶液の光分解については、多くの研究がある。これら触媒中の活性点又は活性種については、坪村等は結晶構造の六方晶系と関連があるとしており、上野等はZnS－CdSの密な接合状態が関係するとしている。又Reberおよび"Meier"は"metallic zinc"が生成していて、それが活性の中心であると述べている。還元されたZnが活性中心であれば、触媒の出発原料としてZnSを使用せずにZnOを用いても同様の活性種が作れるのではないかと考えて、還元種を作る方法として、電磁式粉砕器による粉砕と硫化および酸化の処理を行なった。

2. 方法　ZnO（国産化学、特級試薬）を原料とし、1時間粉砕処理をして後に硫化・酸化処理を行ない、Pt塩を担持し、更に硫化・酸化処理を行なって触媒とした。この場合の硫化処理はCS_2中減圧下で行なうもので、X線回折によってはZnSが全く認められない。光触媒活性の測定には0.35MのNa_2SO_3水溶液を用い、その中に触媒300 mgを沈めて、下方よりY－48フィルターを通した東芝H－400Pの光を~10分間照射する。N_2を50 ml/min.の速度で流しておき、発生した水素の量をガスクロマトグラフにより分析した。又ZnOの処理中に生成した不対電子について知見を得るために、ESR吸収スペクトルをJES－ME3X型装置により測定を行なった。

3. 結果　粉砕処理を全く行なわないZnOについて、硫化・酸化処理の後Pt塩を担持し、再び硫化・酸化処理して水素の生成速度を測定すると、その相対値は3.6であるが、1時間粉砕処理をしたものでは10.0であり、明らかに粉砕の効果が認められた。ZnOの重量の1%のハイドロキノンを加えて粉砕し、Ptを担持したものと担持しないものゝ水素の生成速度を比較すると、前者は22.5であるのに対して後者は9.0であり、この場合にはPtの添加効果は顕著である。300℃或は500℃で水素還元処理をしてから硫化・酸化およびPt担持、更に硫化・酸化処理をしたものでは共に20.0の値が得られたが、700℃で水素還元をして同様の処理を行なったものでは5.6に低下した。$SrTiO_3$等の場合にはSO_4^{2-}が粉末内部に生成して活性化したが、ZnOの場合には図1,2に示す様にZn^+の生成が活性と関連していると考えられる。



第1図　水素中500℃処理してから、硫化・酸化処理したZnOのESR吸収



第2図　Zn^+のESR強度と水素生成速度との関係

T. SEKINE, M. YONEMURA, H. UEDA

D 204

疎水化処理を用いる TiO_2 粉末光触媒能の選別

名古屋工業大学 °加藤民彦・前川悦朗
東京大学工学部 藤嶋 昭
京都大学工学部 本多健一

1) 通常, TiO_2 粉末は, 表面に OH 基が存在するため親水性を示し, 比重が大きく約4であるから水中では沈む. しかし, 表面 OH 基を利用してトリクロロアルキルシランとの反応により疎水性基を結合させて TiO_2 粉末を水面上に浮遊させることができる. この疎水化表面は TiO_2 粉末の光触媒反応により分解可能である. 疎水化表面の分解は水面上に浮遊する TiO_2 粉末の沈下現象として観測することができることをすでに報告した[1]. 今回は, 水面上に浮遊させた TiO_2 粉末の光沈下速度を測定することにより市販品試薬 TiO_2 粉末の光触媒活性を選別することを試みたので報告する.

2) 市販品試薬 TiO_2 粉末として, メルクアナターゼ (純度 99% アナターゼ), 和光純薬アナターゼ, 和光純薬ルチル, キシダ化学アナターゼ (純度 98% アナターゼ), キシダ化学酸化チタン (90% ルチル, 10% アナターゼ混合物) などを用いた. TiO_2 粉末表面の疎水化をクロロトリメチルシラン, ジクロロジメチルシラン, トリクロロメチルシランおよびトリクロロステアリルシラン (いずれも東京化成) などで行なった. 光照射光源に 500W 超高圧水銀灯 (ウシオ電機 USH500D) を使った.

3) TiO_2 粉末表面のシラン化処理による疎水化と TiO_2 粉末の水面上に浮遊化の関係を表1に示す. クロロトリメチルシランおよびジクロロジメチルシランによる疎水化では TiO_2 粉末を水面上に浮遊させるまでに到らなかった. トリクロロメチルシランによる疎水化で水面上に浮遊させることができた. 処理液として TiO_2 粉末 0.5g に対しベンゼン 10 ml にトリクロロメチルシラン 2×10^{-3} mol 以上を溶解したものが必要であった. トリクロロステアリルシランを用いる疎水化では前者の 1/10 濃度で浮遊化できた. 水面上に浮遊させた疎水化 TiO_2 粉末の光照射時間と沈下率の関係を図1に示す. 光触媒反応により沈下した TiO_2 粉末を分離, 乾燥, 秤量して沈下率を求めた. 市販品試薬 TiO_2 粉末の光触媒活性能が異なることを図1の光沈下曲線は示している. 光触媒能は, メルクアナターゼ > 和光純薬アナターゼ > キシダ化学アナターゼ > キシダ化学酸化チタン > 和光純薬ルチル, の順であった. メタノールの酸化で水素を発生する光触媒活性の順との対比を検討中である.

表1 TiO_2 粉末の水面上に浮遊化

処理	A	B	C	D
1	沈む	沈む	沈む	沈む
2	沈む	沈む	沈む	浮遊
3	沈む	沈む	浮遊	浮遊
4	沈む	沈む	浮遊	浮遊

TiO_2 粉末: 0.5g メルクアナターゼ
処理方法: 10ml ベンゼン溶液中 5分
A: $SiCl(CH_3)_3$, B: $SiCl_2(CH_3)_2$,
C: $SiCl_3CH_3$, D: $SiCl_3C_{18}H_{37}$
1: 2×10^{-5} mol, 2: 2×10^{-4} mol,
3: 2×10^{-3} mol, 4: 2×10^{-2} mol

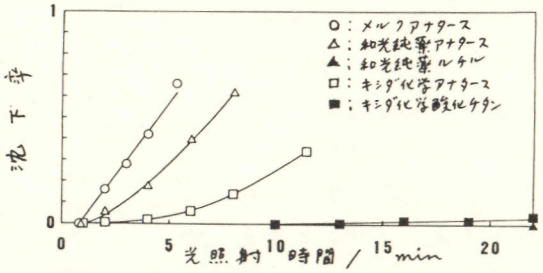


図1 水面上浮遊 TiO_2 粉末の光沈下

文献 1) 加藤, 藤嶋, 前川, 本多, 電気化学協会第51回大会講演要旨集, B213 (1984)

Tamihiko Kato, Akira Fujishima, Etur$\hat{o}$ Maekawa, Kenichi Honda.

D205　水溶液に懸濁させたブルカイト型酸化チタンの光触媒活性

（京都大学工学部）○大谷文章、半田順一、西本清一、鍵谷　勤

①TiO_2に知られている３種の結晶形のうち、これまでほとんど報告されていないBrookiteの水懸濁系での光（λ＞300 nm）触媒活性を検討した。[1]　本報告では新たに調製したBrookiteを含めて、光触媒活性をさらに詳細に検討し、活性におよぼす結晶構造などの諸因子の影響について考察した。[2]

②Brookiteは既報のとおり$TiCl_3$溶液から調整し、[1] Pt黒と混合磨砕、あるいはH_2PtCl_6溶液からの光電着により Pt担持TiO_2（TiO_2／Pt、３wt%）を得た。実験方法の詳細は既に述べた。[3]

③各TiO_2の結晶構造と光触媒活性をTable に示した。$TiCl_3$溶液を加熱下、空気酸化し、これを急冷することにより微結晶のBrookiteが得られた(A)。自然放冷した場合には、少量のRutileを含むBrookiteが得られた(B,F)。焼成することにより結晶が成長(C,D) したが、800 ℃ではすべてRutileに転移した(E)。

水溶液（5.0 cm^3）中の2-プロパノール(0.5 mmol)の脱水素反応におけるH_2生成初速度（R_{H_2}）は、Rutileのみからなる Eを除き、市販Anatase (G) より大であった。また、混合磨砕によりPtを担持したものより、光電着によるものの方が活性が高かった。しかし、いずれの担持法でも、その活性序列は同じで、活性の違いはPtの担持法ではなく、TiO_2自身によって決まり、結晶子の小さいものほど高活性であることがわかった。一方、Ag^+ を含む反応系（$AgSO_4$; 0.25 mmol,TiO_2; 50 mg）では、H^+が遊離して溶液のpHが低下するため、今回は低変化率（30s 照射）におけるAg析出量から初速度（R_{Ag}、R'_{Ag}（2-プロパノール 0.5 mmol添加系））を求めた(Table)。いずれの場合でも、R_{H_2}と同様に、結晶子の小さいBrookiteが高活性であった。また、活性が低いE、Fでは2-プロパノールを添加しても活性がほとんど増大しないのに対し、A～Dでは 1.5-2.0倍に増大した。

Fig. 1 に用いたTiO_2の粉末状態での光音響スペクトル(EDT OAS 400)を示した。Brookiteの光吸収の立上りは、Anatase (G) と同様に、400 nm付近であるのに対し、Eならびに市販Rutile(H) は420 nm付近であり、BrookiteおよびAnatase はRutileより約0.2eV 大きな禁制帯幅を持つことが示唆された。

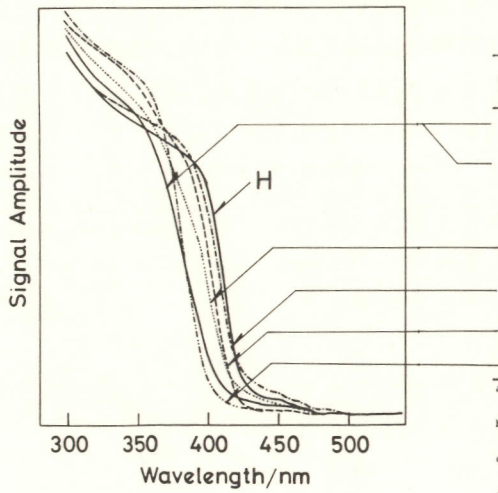


Fig.1 Photoacoustic spectra of TiO_2 powders

TABLE　PHYSICAL PROPERTY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO_2 POWDERS

TiO_2	METHOD	CRYSTAL	RATIO[c]	SIZE /nm	R_{H_2}[d]	R_{Ag}	R'_{Ag}
					μmol h^{-1}		
A	AIR OXIDATION OF $TiCl_3$ (WAKO) SOLN.[a]	BROOKITE		11	39.4	846	1110
B	AIR OXIDATION OF $TiCl_3$ (WAKO) SOLN.[b]	BROOKITE RUTILE	1 0.05	15 10	58.2 (70,0)	852	1320
C	CALCINATION OF B AT 600 °C FOR 6 h	BROOKITE RUTILE	1 0.15	19 36	49.3 (72.6)	414	834
D	CALCINATION OF B AT 600 °C FOR 9 h	BROOKITE RUTILE	1 0.12	23 64	52.3 (42.2)	360	678
E	CALCINATION OF B AT 800 °C FOR 6 h	RUTILE		>300	0.04	300	336
F	AIR OXIDATION OF $TiCl_3$ (NAKARAI) SOLN.[b]	BROOKITE RUTILE	1 0.41	52 17	14.6	492	576
G	(MERCK)	ANATASE		>300	6.0 (13.4)	468	666

[a] CONTINUAL HEATING (4 h × 5), EACH INTERVAL OF THE HEAT-TREATMENT INCLUDED RAPID COOLING WITH A BLOWER.
[b] CONTINUAL HEATING (10 h × 2), TREATED SOLUTION WAS ALLOWED TO STAND AT ROOM TEMPERATURE (12 h).
[c] RELATIVE INTENSITY RATIO OF X-RAY DIFFRACTION PEAKS: 25.5° (BROOKITE) AND 27.2° (RUTILE).
[d] RATE OF H_2 LIBERATION BY TiO_2 PLATINIZED BY "MECHANICAL MIXING METHOD" AND BY "PHOTODEPOSITION METHOD (GIVEN IN PARENTHESES)".

なお、光音響スペクトル 測定にあたり御教示いただいた大工試　荻野勲、中村治　両氏に感謝いたします。

1)日化第50春季年会3X13　2)Chem.Phys.Lett., in press.　3)J.Chem.Soc.,Faraday Trans.1,1985,81,61.

Bunsho OHTANI, Jun-ichi HANDA, Sei-ichi NISHIMOTO, and Tsutomu KAGIYA

D 207

酸化インジウムの光触媒特性

(北大触媒研究所) ○佐藤真理，門脇通

(1) 光触媒反応は光エネルギーの化学的変換の観点から注目されているが，現在のところ，光触媒として安定に用い得る半導体はTiO_2などバンド巾の大きいものに限られている。酸化インジウムはバンド巾が約2.6eVの半導体であるが，その光触媒としての性質はあまり調べられていない．我々は，市販の酸化インジウムは光酸化反応などに対する活性が低いが，水酸化インジウムを焼成して作ったものは活性が高いことを見出した．ここでは酸素同位体交換反応，CO およびC_2H_6酸化などに対する光触媒活性が焼成温度によってどのように変るかを調べた結果を報告する．

(2) 酸化インジウムは半井化学，水酸化インジウムはキシダ化学のものを用いた．焼成はO_2気流中で3～4時間行なった．反応は閉鎖循環系内で行ない，光照射には500W超高圧水銀ランプを用いた．紫外光域の活性を調べる時はUV-D33Sフィルター（240～400nm）を，可視光域の活性を調べる時には433nm干渉フィルターを用いた．反応生成物はマスによって分析した．試料にPtを担持する場合は$NaBH_4$還元法によった．

(3) 水酸化インジウムは水酸化物というより$In_2O_3 \cdot nH_2O$の構造をなしている．初めは白色であるが焼成すると次第に黄色となり，約600°Cで脱水が完了する．図1に拡散反射スペクトルの焼成温度による変化を示した．約300°Cの焼成で市販のIn_2O_3と同じスペクトルになり，高温で焼成するとさらに長波長側に吸収が拡がる．

焼成温度の異なる試料について，$^{16}O_2$-$^{18}O_2$酸素同位体平衡化，CO およびC_2H_6酸化に対する光触媒活性を測定した．いずれの反応に対する活性も焼成温度を上げると増大し，酸素同位体平衡反応では約200°C，CO およびC_2H_6酸化反応では約300°Cの焼成で最高になり，それ以上の焼成温度では下がった．可視光での活性を調べるため，433nm干渉フィルターを用いて測定を行なった．図2にC_2H_6酸化についての結果を示したが，やはり300°C焼成で活性が最高になり，それ以上では下がる．しかし紫外光に対する比で見ると焼成温度が高いほど大きくなっている．これらの光酸化反応中にCO_2はまったく生成せず，炭酸塩となっているものと考えられる．

Ptを付けた試料について水とメタノールからH_2生成反応を行なったところ，500°Cで焼成して初めて活性が発現した．

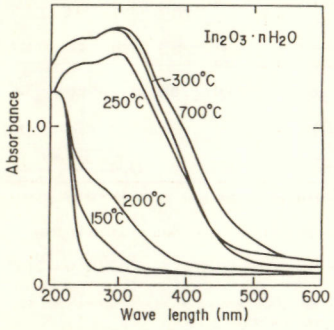


図1．焼成温度による拡散反射スペクトルの変化

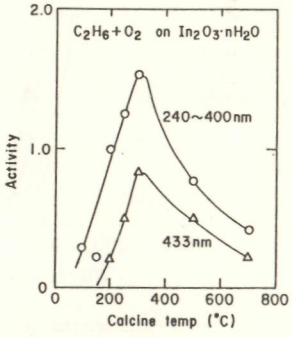


図2．焼成温度によるC_2H_6光酸化活性の変化

S. Sato, T. Kadowaki

D208

硫化亜鉛光触媒のＥＳＲ

（大阪大学工学部）○柳田祥三　石丸昌晃　朴鐘震

１．講演者らは、硫化亜鉛粉末が白金等の貴金属を担持することなくの水の還元水素発生反応、有機物質の２電子還元反応、１電子酸化ラジカル経由炭素ー炭素結合生成反応、オレフィンのシスートランス光異性化反応等の優れた光触媒となりうることを明らかにしてきた。[1] 今回、硫化亜鉛の光触媒反応条件下の電荷分離、並びに、硫化亜鉛の光触媒反応に於ける中間体に関連したＥＳＲスペクトルに関する知見を得たので報告する。

２．用いた硫化亜鉛は、$ZnSO_4$ の溶液とNa_2Sの溶液を等モル量攪はんしつつ混合することにより調製した懸濁状のものを用いた。各試料は溶存酸素を除くために窒素ガスを吹込むか、凍結脱気溶封した。測定は、液体窒素温度下100 W 高圧水銀灯による照射(>250nm)後行うか、または、-90 ℃にてXeClエキシマーレーザー(308nm) を照射しつつ行った。エキシマーレーザーを用いるＥＳＲ測定は京大理学部広田研究室山内清語博士の指導を受けた。

３．硫化亜鉛懸濁水溶液を液体窒素温度に冷却しつつ100W高圧水銀灯にて外部照射すると、Fig. 1に示すような３本のシグナルが観測された。XeClエキシマーレーザーによる照射下の-90 ℃の測定によっても相当するシグナルを観測することができた。以前より単結晶硫化亜鉛を溶融亜鉛で処理したり、機械処理、もしくは中性子線を照射することよって負に荷電したイオウ欠陥(F-center)に基づくシグナルがg=2.0034に観測されることが知られている。さらに、最近Shono[2]は単結晶硫化亜鉛に電子線を照射してF-centerによるシグナルのみならず、trapped holeによるシグナルを報告している。これら各シグナルの g値の比較より、懸濁状硫化亜鉛に光照射して観測された各シグナルは、効率よく分離した電子と正孔の存在を示すものと解釈できる。事実、電子供与体のtetrahydrofuran を共存させるとＥＳＲシグナルは僅に観測されるのみであり、分離した電荷が化学反応によってすみやかに消費されるものと考えられる。isopropanol を加えた懸濁状硫化亜鉛水溶液を、XeClエキシマーレーザーにより照射しつつ、-90 ℃にてＥＳＲを測定したところ、isopropanol のα－ラジカルに基づくシグナル(Fig. 2)を直接観測することができた。正孔によって isopropanolが１電子酸化され、脱プロトンして上記のラジカルを与えたものと解釈できる。しかし、プロトンが電子によって還元されて生成する水素ラジカルに基づくシグナルは観測できなかった。

Fig. 1

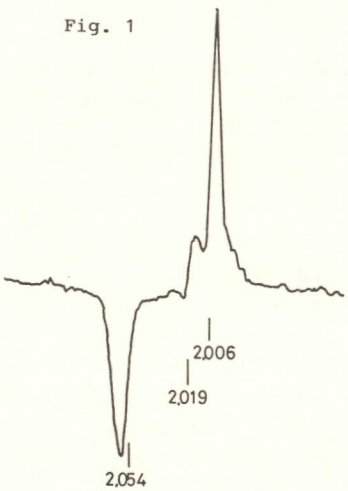
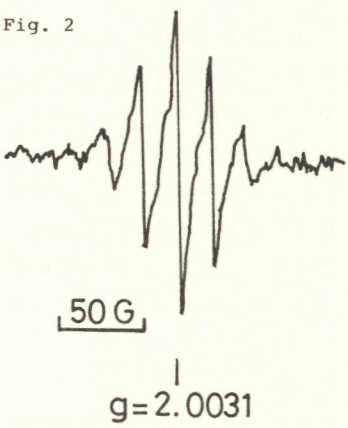


Fig. 2



文献 1) S. Yanagida et al., J. C. S. Perkin 2, in press.
2) Y. Shono, J. Phys. Soc. Jpn., 50, 2344(1981).

Shozo Yanagida, Yoshiteru Ishimaru, Chyongjin Pac

D 209

懸濁半導体光触媒によるN－アルキル化反応

（京都大学工学部）大谷文章　○尾崎晴喜　西本清一　鍵谷　勤

① 我々はすでに、水溶液系の反応の応用として、白金黒担持酸化チタン(TiO_2-Pt)などの半導体粉末を懸濁させた各種アルコール中における無水条件下での光触媒反応により、脂肪族ならびに芳香族アミンのN位がアルコールのアルキル基により置換され、二級ならびに三級アミンが生成することを報告した。[1] ここでは、基質としてアンモニアガス(NH_3)を用いるとアルコールの水酸基がアミノ基に変換され、三級アミンが効率よく合成できることを見出したので報告する。

② 酸化チタン（TiO_2、メルク、アナターゼ型）と白金黒（Pt、5 wt%）をメノウ乳鉢で混合磨砕して触媒とした。触媒（52.5mg）ならびに無水アルコール（5 cm^3）を硬質ガラス試験管（約３００nm以上の光を透過）にとり、氷冷下でアルゴンガスを２０分間通じた後、密栓した。NH_3 を試験管の気相部分に注射器で注入し、磁気攪拌下、４００W高圧水銀灯の紫外光を照射した。生成物は主としてＧＣにより定量した。

③ アルコール中における光触媒反応の結果をTable に示した。TiO_2-Pt を懸濁させた脂肪族一級アルコールにアンモニア非存在下で光を照射するとアルコールの脱水素反応がおこり、ほぼ等量のアルデヒドならびに水素が生成した。エチレングリコールの場合には一方の水酸基のみが酸化されたヒドロキシエタナールが生成した。これらの系にNH_3 を導入するとアルデヒド類の生成量は減少し、アルコールのアルキル基を３個含む三級アミンが主生成物として得られた。[2]

$$3RCH_2OH + NH_3 \xrightarrow[h\nu>300\,nm]{TiO_2/Pt} (RCH_2)_3N + 3H_2O \quad (R = H, CH_3, CH_3(CH_2)_2, CH_2OH)$$

メチル、エチル、ブチルアルコールの場合、対応する一級あるいは二級アミンはほとんど検出されなかった。エチレングリコールの場合には、一級あるいは二級アミンとアルコールの分離、定量が困難で、Table には定量可能であった三級アミンの生成量のみを示した。これらのN－アルキル化反応が、触媒、光照射のいずれが欠けてもほとんど進行しなかったことから、TiO_2の光励起により開始するものと考えられる。

すでに報告したように、[1] アルコール中でのTiO_2-Pt 光触媒反応による一級アミンの三級アミンへの変換が二級アミンを経由することから、本反応系においてもNH_3 とアルデヒドから生成したイミンが白金上で水素添加を受けてまず一級アミンが生成し、これから、二級アミンを経由して最終生成物として三級アミンを生成したと考えられる。

Table　Photocatalytic amination of alcohol by TiO_2-Pt[a]

Alcohol	Product/μmol			
	H_2	Prim-amine	Sec-amine	Tert-amine
CH_3OH	121.7	≈0	≈0	9.2
CH_3CH_2OH	65.5	≈0	≈0	25.3
$CH_3(CH_2)_3OH$	105.3	≈0	7.1	60.1
$HOCH_2CH_2OH$	51.4	——	——	41.2

[a] NH_3 (100 μmol) and alcohol (5.0 cm^3) were placed in a test tube irradiated by 400-w high pressure mercury arc for 20 h under Ar at room temperature.

④文献

1)大谷、尾崎、西本、鍵谷、第50春季年会、3X26 (1985).

2)福島、石塚、野坂、三山、第６回エレクトロオーガニックケミストリー討論会、p.58 (1985).

Bunsho OHTANI, Haruyoshi OSAKI, Sei-ichi NISHIMOTO, and Tsutomu KAGIYA

D211

アクセプター/増感剤/ドナー電極での光電荷分離

東京工業大学 工学部　西山勝彦　○藤平正道

1. 目的 本研究では、図1aに示すようにドナー(D)、増感色素(S)、アクセプター(A)の空間配置を規制して、分子レベルのフォトダイオードを作ることを目的とする。このためにA, S, Dを分子内に有する水に不溶性の界面活性剤を合成しLangmuir-Blodgett膜形成装置によりA、S、Dの順に金半透明電極(Au OTE)上に積層して、その光電気化学的挙動を検討した。

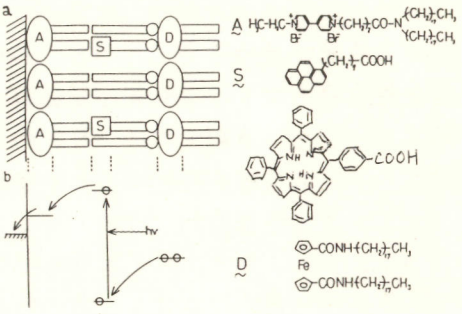


図1.

図2.

2. 方法 用いた界面活性剤を図2に示す。増感界面活性剤としては、テトラフェニルポルフィリンの1つのフェニル基にカルボキシル基を持つ化合物TPP-COOHも用いた。$Py C_9 COOH$ を除きすべて合成した。膜の安定化のために必要に応じ高級脂肪酸(C_nCOOH)のCa塩を混合した。

3. 結果 A, S, D界面活性剤のそれぞれとC_{19}-COOHとの混合膜のπ-A曲線を図3に示した。膜形成は、凝縮単分子膜を形成している表面圧に保ち垂直浸漬法及び水平付着法を併用して図1aに示すようにAu/A/S/Dを積層した。この他にもフォトダイオード機能と配置とが対応していることを確めるためにAu/D/S/A、Au/AAA/SSSS/DDDD等の膜も積層した。図4にはSとして、$Py C_9 COOH$を用いた時のAu/A/S/DとAu/D/S/A電極を0.1 MKCl水溶液に浸し、電位を0 V vs. SCEに保って、窒素下330nmの光を照射して得た光電流応答を示した。図1bのエネルギー準位図からAu/A/S/D電極では、アノード光電流が流れることが予想されるが、図4の結果はこの予想と一致した。Au/D/S/Aでは逆方向の光電流が観測されており、図1の原理及び積層膜が期待どおりに形成されていることを支持している。TPP-COOHの系では更に効率が向上した。

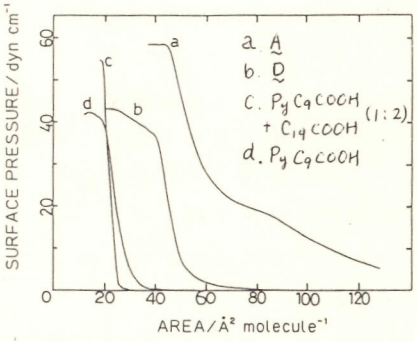


図3.

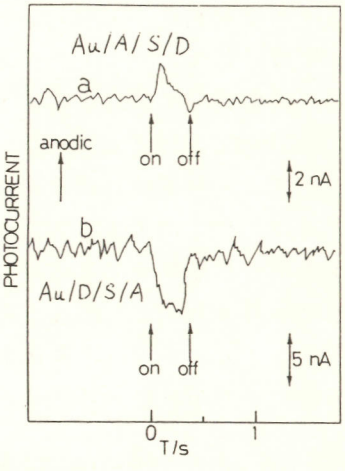


図4.

Nishiyama Katsuhiko　Fujihira Masamichi

D212

アニオン性光増感剤を捕捉した導電性高分子修飾電極

（京大工）°彌田智一・大谷彰・瀬川浩司・金子武平
清水剛夫・本多健一

1. すでに、われわれは、ピロール、チオフェン、アニリン等の電解酸化重合によって得られる導電性高分子のアノード・ドーピング過程において、種々のアニオン性機能分子が導電性高分子マトリックスに捕捉固定され、導電性高分子の機能化・膜改質されることを明らかにした。本研究では、負電荷を有する光増感剤を捕捉した導電性高分子修飾電極を調製し、その可視光照射による光電変換特性について検討した。

2. アニオン性増感剤（SENS）として、ポルフィリン金属錯体（$MTPPS_4^{4-}$, M=Zn, Pd…）、バソフェナントロリンルテニウム錯体（$Ru(BPS)_3^{4-}$）、インジゴカルミンジスルホン酸（$IndS_2^{2-}$）等を用いた。アニオン性増感剤を捕捉した導電性高分子は、2~10 mM SENS 水溶液中、ピロール（0.2 M）を電解酸化重合し、ITO電極被覆膜として得た。（SENS-PPy-ITOと記す）光電流は、3mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 水溶液中、可視光を電極に照射下、ポテンショスタットで電極電位を規制し、ロックインアンプを用いた光交流法によって測定した。

3. $ZnTPPS_4^{4-}$, $Ru(BPS)_3^{4-}$, $IndS_2^{2-}$ は、効率良くPPyに捕捉され、捕捉量は通電量に比例した。イオウの元素分析値より単位ピロール当たりのスルホン酸基数は、PPyのドーピングに伴う単位ピロール当たりの電子移動数と良く一致し、SENSの負電荷と部分酸化されたPPyの正電荷との静電的相互作用による捕捉であるといえる。電極電位を脱ドーピング電位より充分卑に保っても（-1.0 V）、捕捉量の減少はわずかであり、電解質陽イオンの膜内への拡散が示唆された。本方法が、SENSを電極上に捕捉固定するのに有効であることが示された。

Fig. に $ZnTPPS_4^{4-}$-PPy-ITO電極の光電流-電極電位曲線を例示した。光アノード電流は、電極電位が0.2 V vs SCEで立ち上がり、700 nA/cm² (0.7 V)に達した。0.9 V 以上では、PPyの不可逆的酸化、$ZnTPPS_4$ の酸化のため、光アノード電流は徐々に減少した。光電流の作用スペクトルは、修飾電極の透過吸収スペクトルにほぼ一致した。$ZnTPPS_4^{4-}$ を捕捉していないPPy-ITO電極では、有効な光アノード電流は得られなかった。以上より、本光電流は、PPy内の $ZnTPPS_4^{4-}$ の oxidative電子移動による色素増感光電流と考えた。本研究は、PPyの電解酸化重合を利用した新規な可視光増感修飾電極を提供するものであり、半導体微粒子触媒表面への色素固定にも応用可能と考えられる。

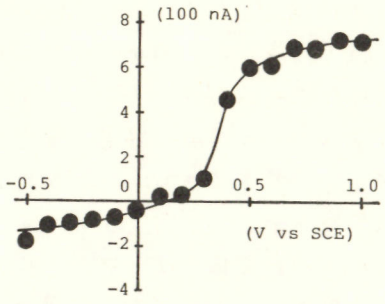


Fig. Photocurrent of $ZnTPPS_4$-PPy-ITO working electrode at various electrode potentials in 0.1 M KCl containing 3mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ under >390 nm irradiation.

1) 彌田，大谷，清水，第49回日本化学会春季年会 講演予稿集 p316 (1984)

T. Iyoda, A. Ohtani, H. Segawa, T. Kaneko, T. Shimidzu, K. Honda

D213

有機太陽電池における オプティカルフィルター効果

広島大学総合科学部総合科学科

*岩嶋宏幸、播磨裕、山下和男

1．目的　有機半導体を用いて作成したサンドイッチ型光電池の光活性界面を判別する際に光学的フィルター効果（Optical Filter Effect, OFE）は有用な目安となる、と同時に有機薄膜中での光誘起電荷分離機構に関する有用な情報を提供していると思われる。本研究では膜厚の変化に伴うOFE の観測にもとずき、ポルフィリン蒸着膜の空乏層の厚さ および エキシトンの拡散長を評価することを試みた。

2．方法　真空蒸着法により、有機物の膜厚を変えて、Al/ZnTPP(or H_2TPP)/Au のサンドイッチ型セルを作成し、Al側 あるいは Au 側から光照射（光照度一定）を行なって、光電流アクションスペクトルを測定した。

3．結果　Fig.1 は Al/ZnTPP/Auセルについての OFEを示す。ZnTPP 膜が薄い場合（約 30 nm）、アクションスペクトルは ZnTPP膜の吸収スペクトルと良い一致を示しているが、膜厚の増加とともに光活性な Al/ZnTPP 界面に到達する光量が減少する為に、Soret バンド（約 430 nm）での光電流は顕著に減少する。ここで、Al側 およびAu側から光照射して得られる Soret バンドでの光電流を それぞれ i_{Al}、i_{Au} と表す。その比（$R=i_{Au}/i_{Al}$）とZnTPP、H_2TPP など有機半導体の膜厚の関係を片対数グラフにプロットしたものが、Fig.2 である。これから分かるようにZnTPP および H_2TPPの双方について、膜厚が増すにつれ Rが連続的に減少していることがうかがえる。ZnTPP と H_2TPPを比較すると、明らかにその曲線の傾きおよび、位置に違いがある。この相違が何に因るかを明らかにすることを目途に、モデル計算との比較をもとにポルフィリン膜の光吸収特性、空乏層の厚さ、エキシトンの寄与などについて考察した。

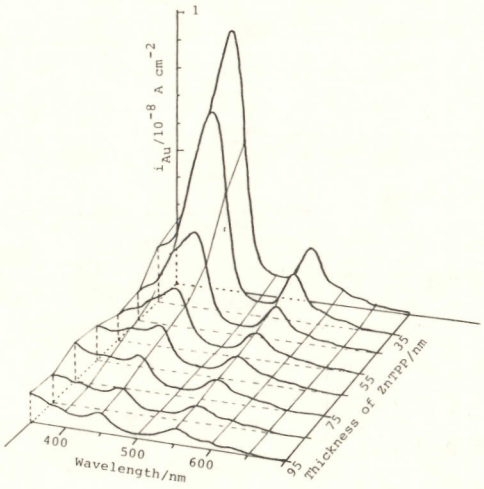


Fig. 1. Photocurrent action spectra of Al/ZnTPP/Au cells with varying thickness of ZnTPP films. Illumination is made through Au.

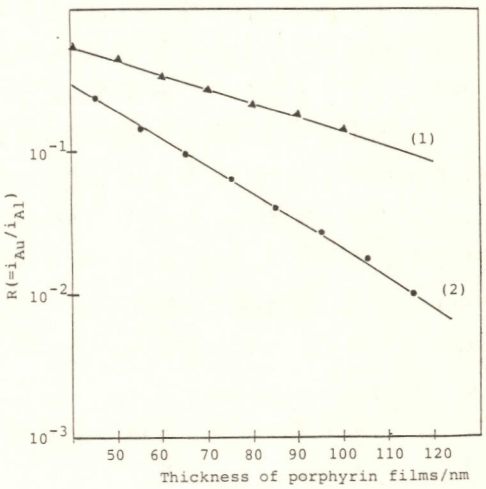


Fig. 2. Dependence of R on thickness of porphyrin films for (1)Al/H_2TPP/Au and (2)Al/ZnTPP/Au cells.

Hiroyuki Iwashima, Yutaka Harima, Kazuo Yamashita

D214

全反射しみ出し波法による固液界面の極性モニターについて

(東大工, 京大工*) ○伊藤公紀, 藤嶋昭, 本多健一

1. 電気化学的分光増感を分子デバイスによる光電変換のモデル系とみなすとき、固液界面はまさに分子と電極とを結ぶ"インターフェイス"である。しかし固液界面が色素分子物性に与える影響に関する情報は少く、分光増感機構にも不明な部分が多い。ここでは吸着色素の蛍光を全反射しみ出し波法(ATR)でその場測定し、特に色素の半導体への電子注入準位と固液界面の極性との関係を検討した。

2. ZnOコート, SnO_2コートガラス、及びガラス基板をBaI_2溶液など高屈折率液体を介して直角プリズムに貼り付け、全反射用セルを作製した。ローダミンB(RhB)、ローズベンガル(RB)の溶液を基板に接しさせて吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定した。

3. 図1はガラス上に吸着したRBの吸収及び蛍光スペクトルである。蛍光のピーク波長は約576 nmであり、水溶液より10nm近く長波長シフトしている。図2にガラス-水界面の吸着色素の相対蛍光量子収率ϕ(蛍光強度/吸光度)を示す。図の吸光度の範囲では両色素とも一定のϕが得られておらず、ダイマーなどによる消光が強いようである。RBのϕはRhBの約1/5であり、水溶液中の値~1/15と比較するとRBの蛍光がガラス-水界面で強くなっていることが示唆される。RBの蛍光が低極性雰囲気で強くなること、吸着RBの吸収スペクトルが水溶液中に比べて長波長シフトすること[1]などから考えてガラス-水界面で色素の感ずる極性は水溶液中よりも小さいと思われる。ATR法と適当なプローブ分子とを組み合わせた界面の雰囲気のモニターは充分可能であると結論できる。図3にZnO, SnO_2と水の界面に吸着した色素のϕを示す。濃度消光の程度はガラス上より小さい。高吸光度でRhBのϕがガラス上よりSnO_2上で大きくなったがこれはSnO_2のラフネスが大きく色素吸着量が大きくなったためと思われる。低吸光度領域では半導体上で両色素ともガラス上より小さいϕを示し、半導体への電子注入による蛍光消光が大きな効率で起っていることを示す。従って分光増感電流の重要な部分はRhB, RBの励起一重項から生ずると言える。

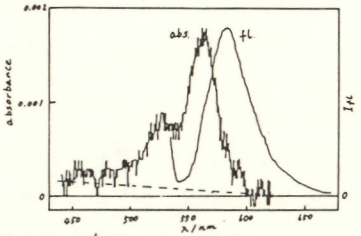


図1. 10^{-5} M RB水溶液のATR吸収, 蛍光スペクトル

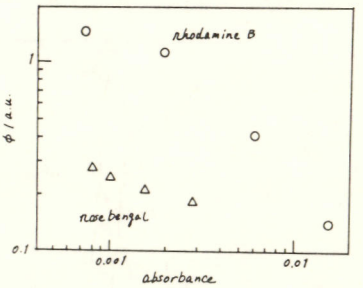


図2. ガラス-水界面に吸着した色素の蛍光収率と吸着量(吸光度で表す)

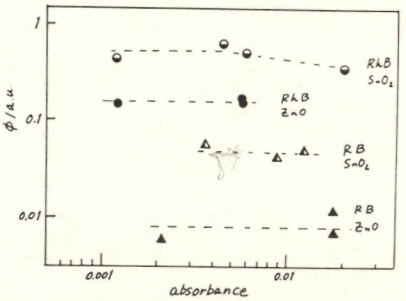


図3. ZnO, SnO_2/水界面に吸着した色素の蛍光収率と吸着量. 蛍光収率の単位は図2と共通にとった.

1) 伊藤ら, '85春 日本化学会 要旨集 P240

Kiminori Itoh, Akira Fujishima, Kenichi Honda

D215　ルテニウム錯体及びキサンテン系色素から半導体への光電子移動過程　— 半導体基板依存，水の影響，温度依存 —

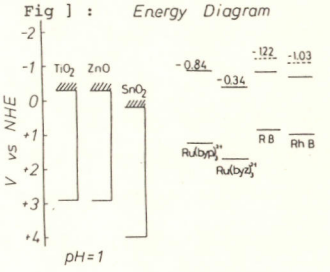
分子科学研究所　○橋本和仁，平本昌宏，坂田忠良

〈序〉 半導体表面に吸着した色素から半導体の伝導帯への電子移動は色素増感半導体電極、写真の増感、色素増感半導体粉末による光触媒反応などの初期過程として重要であるばかりでなく、記憶素子や分子センサーへの応用の可能性も持つ興味ある現象である。我々は $Ru(bpy)_3^{2+}$ やその水に不溶性誘導体を半導体表面に吸着させ、真空中、水中あるいは種々の有機溶媒中で色素からの発光寿命、時間分解スペクトルの測定を行ない電子移動過程に対する情報を得てきた。[1][2] 本報告においては $Ru(bpy)_3^{2+}$, $Ru(bpz)_3^{2+}$ (bpz：ビピラジル)，ローダミンB (RhB)，ローズベンガル (RB) から半導体への電子移動の半導体依存，水蒸気の効果、温度依存性について調べた結果を示す。

〈実験〉 実験方法は基本的には以前の報告時と同様である。[1][2] 但し、サンプルホルダーは外部から水蒸気を導入できるように改良したOxford社製クライオスタットを用いた。また、ナノ秒光源はLambda Physik社エキシマー励起色素レーザー，ピコ秒光源はSpectra Physics社シンクロナス励起モード同期色素レーザーを用いた。

〈結果〉 (1) 半導体基板依存　電子移動速度は色素、半導体の種類に著しく依存する。例えば、RBの場合 TiO_2 への電子移動速度は $10^{-9}\,s^{-1}$ 以下なのに対し SnO_2 へは約 $10^{-10}\,s^{-1}$ と1桁以上速い。また図2に示すようにルチルに吸着した $Ru(bpy)_3^{2+}$ と $Ru(bpz)_3^{2+}$ の発光減衰曲線は大差ないがアナターゼに吸着した場合は $Ru(bpy)_3^{2+}$ の方が速い減衰を示した。

Fig 1 : Energy Diagram



(2) 水蒸気圧力依存　図3に示すように TiO_2 に吸着した $Ru(bpy)_3^{2+}$ からの発光の初期減衰速度は水蒸気の導入により著しく遅くなる。この結果は色素と半導体表面との相互作用が水の導入により小さくなることを示唆している。同様の結果は時間分解スペクトルの測定からも得られた。

(3) 電子移動の温度依存　$Ru(bpy)_3^{2+}$ から TiO_2 への真空中での電子移動速度を室温から液体窒素温度まで変化させて測定した。これから電子移動の活性化エネルギーを求めると 0.01eV 以下と非常に小さな値が得られた。

Fig. 2 : Luminescence Decay curves from Ruthenium complexes adsorbed on TiO_2 in vacuo.

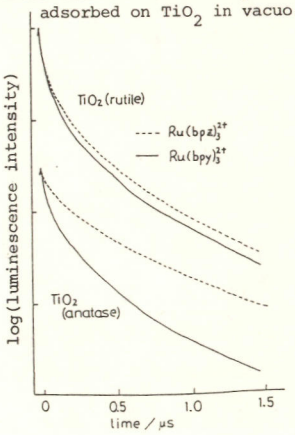
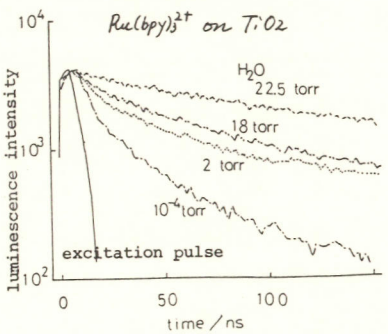


Fig.3 : The Effect of Water Vapor on the Luminescence Initial Decay Curve.



(1) J.P.C., 86, 4516 (1882)
(2) 光化学討論会予稿集 1984年 P373

K.Hashimoto, M.Hiramoto, T.Sakata.

D216

固体表面上での色素のケイ光挙動

東京大学 工学部　○馬場 亮，伊藤公紀，藤嶋 昭
京都大学 工学部　本多健一，

1。目的　固体と相互作用している色素を用いた分子デバイスとして光電変換素子，分布帰還型色素レーザーや，光化学ホールバーニングを用いたメモリーなどが考えられている。しかし、固体上での励起色素の絶対量子収率を始め未解決の問題は少くない。固体表面の色素のケイ光挙動は不均一界面の構造や物性を知るプローブとしても有用であるが、励起色素を囲む雰囲気の極性がケイ光強度（I_{fl}）などの挙動を説明しうるか，特に均一系溶液からの外挿が可能なのかを中心に検討を加えた。

2。実験　ケイ光色素としてはキサンテン系色素を用い，均一系でのケイ光測定は、濃度消光が起こらない様な低濃度領域で行った。

3。結果と考察　図1,2は各々、ガラス上およびMeOH中での各色素のI_{fl}の吸光度（Abs.）依存性を示す。ガラス上では、低いAbs.で無ケイ光性ダイマーへのエネルギー移動などによるケイ光の消光が均一系に比べて低い濃度から始っている。また、フルオレセイン（Fl.）はガラス上よりも均一系での方が他の色素に比べて強いI_{fl}を示している。次に、種々の溶媒を用いてI_{fl} (at Abs.$=10^{-2}$)を測定した結果を、溶媒の極性を表わすパラメーターE_T値で整理したものを図3に示す。ローズベンガルとローダミンBのI_{fl}の比がガラス上で約7であり，図3で見ると$E_T \fallingdotseq 60$における比に相当し，ガラス表面の極性が水とMeOHの中間程度であることが示唆される。しかしながら、Fl.のI_{fl}がガラス上で低くなる原因として、ガラス表面の酸，塩基点と色素との相互作用という固体表面の特性も考慮しなくてはならない。従って、均一系のデータから固体表面の特性を外挿するのは問題が少なくない。一方，固体表面上の色素のケイ光絶対量子収率については、薄層溶液中の色素の量子収率に漸近するとする報告や、逆に固体上ではケイ光寿命が伸びるという報告もあり定説がない。そこで、光音響分光法等を用いてこの問題にも検討を加えている。

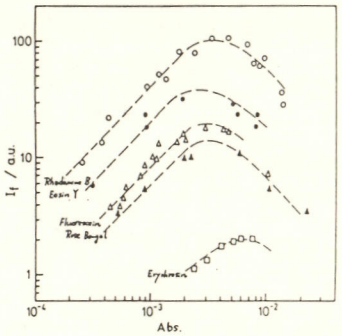


図1。ガラス上での色素の吸収とケイ光強度

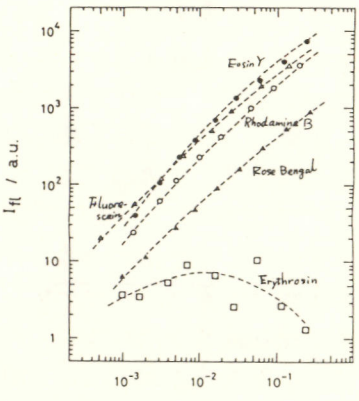


図2。MeOH中での色素の吸収とケイ光強度

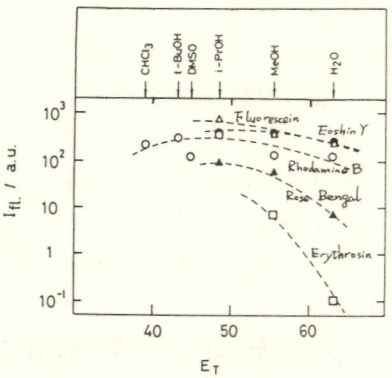


図3。均一溶液における色素のケイ光強度と溶媒のE_T値

R. BABA , K. ITOH , A. FUJISHIMA , K. HONDA

D217

水の可視光誘起分解素子としての n－CdS／高分子Ru（bpy）$_3^{2+}$膜／RuO_2系

（理　研）○金子　正夫
（東学大）　岡田　徳男，寺谷　敞介，田矢　一夫

1．　光触媒を設計する場合に光反応中心と触媒が最も重要であるが，この間に電荷リレー系を関与させると目的とする反応をうまく行わせられる場合がある．n－CdS電極に高分子ペンダント型のRu（bpy）$_3^{2+}$膜を被覆し，膜中に触媒としてRuO_2を分散させた素子を用いると，ハロゲン化水素の可視光分解が可能なことは報告した（1）が，この系では電荷リレー体としてのRu（bpy）$_3^{2+}$の共存が必要条件である．同じ素子が水の可視光分解にも有効であることを見いだしたので報告する．

2．　n－CdSに高分子Ru（bpy）$_3^{2+}$膜をDMF溶液から被覆した後に，RuO_4水溶液（5mg ml^{-1}）に浸漬し，RuO_2を膜中に析出させた．二室型セル（Fig.1）に0．5MKNO_3と0．1MHNO_3を含む水溶液4mlを入れ，アルゴンガスを1h吹き込んで置換した後に，500Wキセノンランプからの可視光を照射した．生成ガスはガスクロマトグラフにより調べた．酸素量は溶存気体および反応中に洩れた空気をブランクとして差し引き，発生量を求めた．

3．　RuO_2を分散した高分子Ru（bpy）$_3^{2+}$膜を被覆したn－CdSはKNO_3水溶液中における光照射でも安定であることをCVにより確認した．定電位下での光照射により，CdSと対極（白金）の表面に気泡の発生が観察された．電極電位－0．4V（vs．Ag）における3hの光反応で発生した気体のガスクロマトグラム（Fig.2）から，酸素と水素の発生が確認され，この時流れた光電流に対する気体発生効率は67．4％であった．Ru錯体およびRuO_2の共存が必要条件で，この水分解素子においてCdSの光励起で生じたホールは，CdS→Ru（bpy）$_3^{2+}$→H_2O RuO_2のリレー機構で水を酸化すると結論される．

文献）1）K.Rajeshwar, M.Kasneko, A.Yamada, R.N.Noufi, J.Phys. Chem. 89, 806(1985)

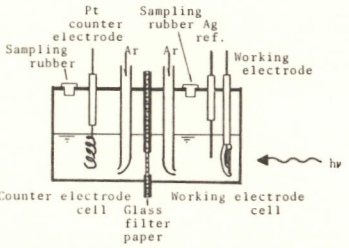
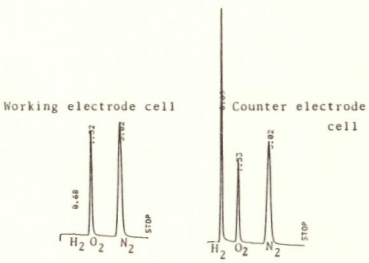


Fig. 1　Two-compartment photoelectrolysis cell



	Relative peak area			
	H_2	O_2	N_2	O_2/N_2
Working Electrode	27	2994	5858	0.511
Counter Electrode	4899	2257	5229	0.416

Fig. 2　Gas chromatogram of the gases evolved by irradiation of n-CdS modified with polymer-pendant $Ru(bpy)_3^{2+}$ and RuO_2.
0.5M KNO_3 and 0.1M HNO_3, under Ar at -0.4V(vs.Ag), 3 h's irradiation.

Masao Kaneko, Tokuo Okada, Shousuke Teratani, Kazuo Taya

イオン交換膜・電解質

D 218～D 224

D 会 場

D218

イオン交換膜におけるイオンの拡散と電導

九州大学 理学部 ○君塚英夫，甲斐原 稍，伊藤桂子

(1) 目的

カチオン交換膜におけるイオンの拡散と電導ならびに電気浸透の関係について，実験的および理論的検討を行い，Despić-Hills の理論の誤りを指摘する。

(2) 方法

カチオン交換膜（旭化成，CK-1，1.0t）の両側の電解質水溶液の濃度が等しい条件で，(i) トレーサー法による，カチオン α の自己拡散係数 D_α^*，膜内イオン濃度 $\bar{C}_\alpha$ の測定，(ii) 膜電導度 G_m および輸率 t_α の測定，(iii) 膜電位 E と電気浸透流 J_v の測定から電気浸透電導度 $g_e = -FJ_v/\bar{v}_w E$（$\bar{v}_w$：水の部分モル容積）の決定，(iv) H側に砂糖を添加し，浸透圧差 $\Delta\pi$ による体積流 J_v^0 を測定し，体積流電導度 $g_p = F^2 J_v^0/\bar{v}_w \Delta\pi$（$F$ はファラデー定数）を決定する。これ等の結果から，拡散性の当量電導度 $\lambda_\alpha^* = |z_\alpha| F^2 D_\alpha^*/RT$（$R$ は気体定数；T は絶対温度），等電性の当量電導度 $\lambda_\alpha = \delta(G_m t_\alpha)/\bar{X}$（$\delta$，膜厚；$t_\alpha$，輸率；$\bar{X} = |z_\alpha|\bar{C}_\alpha$；$z_\alpha$，荷電），流体の単位容積当りの荷電 $X = g_e \bar{v}_w / g_p$ が求められる。[1] 電解質としては塩化物を用いた。

(3) 結果

λ_α と λ_α^* の結果を右図に示す。従来，これらの差は電気浸透によるとする Despić-Hills 式[2]

$$\lambda_\alpha - \lambda_\alpha^* = (Fr)^2 \bar{X}/8\eta \qquad (1)$$

（r：膜内細孔半径；η，溶媒粘度）

で議論されていた。非平衡熱力学的取扱いによれば，[1]

$$\lambda_\alpha - \lambda_\alpha^* = \delta g_{\alpha\beta}/(1-t_\alpha)\bar{X} \qquad (2)$$

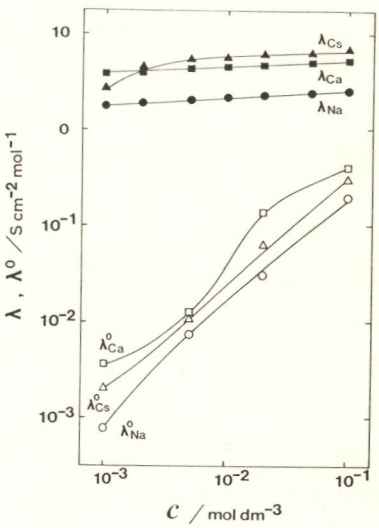
となるが，$g_{\alpha\beta}$ はカチオン－アニオン相互作用による電導度単素なので，電気浸透との直接的な関係は無い。電気浸透流の無い時の等電性の当量電導度を λ_α' とすると，

$$\lambda_\alpha - \lambda_\alpha' = \delta(X\bar{v}_w)^2 g_p/\bar{X} \qquad (3)$$

の関係が成立する。[1] 式(3)に Poiseuille の法則を適用し，若干の近似をすると，式(1)に似た関係式

$$\lambda_\alpha - \lambda_\alpha' = (FXr)^2/8\eta\bar{X} \qquad (4)$$

を得る。実験的には $X < \bar{X}$ であることが確かめられるので，Despić-Hills の誤りは，式(1)と(4)を比較すればわかるように，$\lambda_\alpha' = \lambda_\alpha^*$，$X = \bar{X}$ と置いたことにあるということが指摘できる。



1) H. Kimizuka, Y. Nagata, K. Kaibara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 2371 (1983)
2) A. Despić, G.J. Hills, Diss. Faraday Soc., 21 150 (1956)

H. KIMIZUKA, K. KAIBARA, K. ITÔ

D219

電気透析法における重金属多価イオンの選択透過性

(横国大、工) 大矢晴彦 ・根岸洋一
(横国大工、キリンビール)°島田和彦

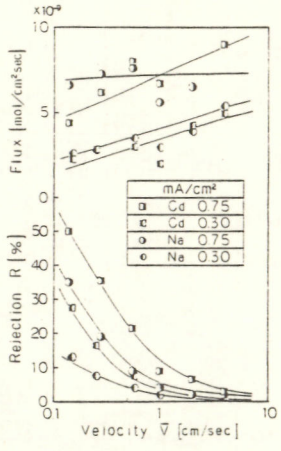
1.目 的　本研究では、人体に有害な重金属イオンを効率よく回収することを目的として、電気透析実験および浸漬実験を行った。電気透析実験よりイオンの膜透過のある選択透過係数(動的選択透過係数)を、浸漬実験よりイオンの膜透過のない選択透過係数(静的選択透過係数)を求めて、両者の一体化を試みたので報告する。

2.方 法

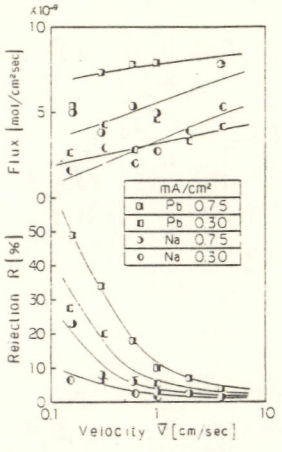
電気透析実験　試料溶液として$\frac{1}{50}$NのNaClと$\frac{1}{100}$Nの重金属塩化物($CoCl_2$, $MnCl_2$, $CdCl_2$, $PbCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$)との混合溶液を用いた。また、スケールの原因となる水酸化物の生成を防ぐために、電極液をpH2～3、試料溶液をpH3～4に調整した。液温は25±1°Cとし定電流で実験した。ナトリウムイオン濃度および重金属イオン濃度の分析は原子吸光フレーム光度計を用いた。

浸漬実験　電気透析実験と同様に、種々の混合溶液に測定対照膜を48hr浸漬後、膜抵抗を測定した。その測定対照膜を48hr純水中に浸漬後、72hrHCl溶液に浸漬させて、塩素イオンはモール法で、金属イオンは原子吸光フレーム光度計で測定した。続いて、種々の混合溶液に測定対照膜を48hr浸漬後、$\frac{1}{100}$N NaClと$\frac{1}{50}$N重金属塩化物の混合溶液を溶液IIとして、飽和甘汞電極を用いて起電力を測定した。

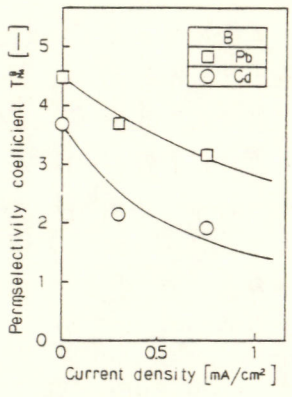
3.結 果　ナトリウムとカドミウムおよびナトリウムと鉛混合系の実験結果をFig.1,2に示した。カドミウムおよび鉛はナトリウムより分離しやすく、電流密度が0.75 mA/cm²よりも、0.30 mA/cm²の方が(カドミウムおよび鉛の分離率)／(ナトリウムの分離率)の値が大きいことがわかった。また、分離率は液流速に大きく影響されるが、イオンの透過流束は液流速にあまり影響されないこともわかった。選択透過係数への電流密度の影響をFig.3に示した。電流密度が0 mA/cm²(y軸上)の値が静的選択透過係数であり、電流密度が0.30 mA/cm²と0.75 mA/cm²の値が動的選択透過係数である。



Fig,1 Rejection and Flux



Fig,2 Rejection and Flux



Fig,3 Effect Perm.Coef. on Curr.Density

H. Ohya , Y. Negishi , K. Shimada

D220

合成ゼオライトのアンモニア溶液中における イオン交換反応および反応生成物の性質

青山学院大学理工学部　宇山 晴夫、松本 修
東京工業大学理学部　神崎 愷

1．目的．合成ゼオライトを硝酸リチウムのアンモニア溶液に浸漬することにより、ゼオライト中に過剰のアルカリ金属イオンが含まれることを見出した。[1] 今回は、他のアルカリ金属硝酸塩を用いた場合の、アルカリ金属の交換量およびアンモニアの吸着量について検討し、さらにその反応生成物の導電率を測定した。

2．方法．ゼオライト（東洋曹達工業（株）製、粒状（14～30mesh）4Aおよび13X）は、NaCl水溶液で前処理を行なった後、含水量を一定にしたもの(A)、および、これを排気しながら所定の温度で一定時間加熱脱水処理したもの(B)を用いた。イオン交換は、一気圧のアンモニア雰囲気中、−70℃でアルカリ金属硝酸塩のアンモニア溶液にゼオライトを浸漬することにより行ない、反応後の試料について、X線回折、赤外吸収スペクトル、ゼオライト中のアンモニアおよびアルカリ金属の定量を行なった。導電率の測定はLCRメータ（測定周波数1KHz）で行なった。

3．結果．X線回折の結果、(A)の格子定数は、4Aで12.3Å，13Xで24.9Åであったのに対し、硝酸リチウムのアンモニア溶液に浸漬した場合のみ、両者ともに0.2Å程度小さくなった。赤外吸収スペクトルにおいては、アンモニアのみを吸着した際に見られた1400 cm^{-1}のアンモニウムイオンの吸収帯以外に硝酸塩のアンモニア溶液に浸漬した場合には、1380 cm^{-1}に硝酸イオンによると考えられる鋭い吸収帯が見られた。図1および2に、イオン交換したゼオライト中のアンモニアおよびアルカリ金属の量とアルカリ金属イオンの結晶半径との関係を示す。アンモニアの量は、用いたゼオライトにより異なり、アルカリ金属の量は、(A),(B)ともに、半径が大きくなるに従い、減少した。その際、過剰のアルカリ金属の量は硝酸リチウムの場合が99%、次いでカリウム、ルビジウム、セシウムの順に減少した。導電率の測定は、硝酸リチウムを用いた場合について、室温から300℃の温度範囲で行ない、その結果4A，13Xともに、(A)、アンモニアを吸着させたもの、溶液に浸漬したものでは、それぞれ異なる温度依存性を示した。

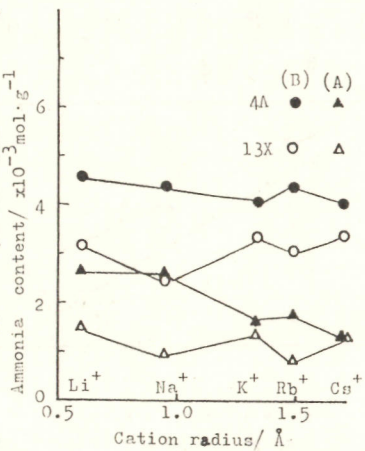


図1．アンモニア含有量

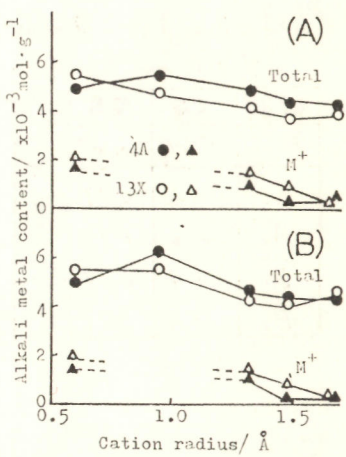


図2．アルカリ金属含有量
(M^+: Na^+以外のアルカリ金属)

1）宇山、神崎、松本、電気化学協会第52回大会講演要旨集、P 274 (1985).

H. Uyama, Y. Kanzaki, O. Matsumoto

D221　パーフルオロカルボン酸膜中の酸素の透過

京大・工○小久見善八，黒江 徹，竹原善一郎
立命館大・理工　市川幸男，山本善史

1　目的

パーフルオロ系のイオン交換膜はその優れた化学的，熱的安定性のために種々の目的に用いられている。この膜をゼロギャップセルやＳＰＥ電解に用いる場合，気体の発生する系では，膜を通しての気体の透過が効率の低下や安全上の問題を引きおこす。前に，ナフィオン中の酸素，水素の透過を検討し，これらの気体のナフィオン中への溶解度が非常に高いことを報告した。[1,2] ここでは，パーフルオロカルボン酸膜中の酸素の透過を詳細に検討した。

2　方法

前に述べた[1] ＳＰＥ電極を用いる電気化学的検出法によって膜内を透過する酸素の流束をモニターし，その経時変化から膜中の酸素の拡散係数と溶解度を求めた。カルボン酸膜上への多孔性白金の結合には化学めっき法を用いた。パーフルオロカルボン酸膜は旭硝子㈱より提供された。厚さ0.15mm，0.08mm，イオン交換容量1.2 meq./g-dry，および1.4 meq./g-dry を水熱処理して用いた。膜の対イオンを種々変えて含水量を変えた。含水量は膜の乾燥前後の重さを測定して計算した。

3　結果

カルボン酸膜の含水量は，ナフィオンの場合に比較して，交換容量が大きいにも拘らず，10%以下と低かった。酸素の溶解度は図1に示すように，含水量の増加と共に減少し，ナフィオンの場合と同じ傾向を示した。その値は1×10^{-5} mol/cm³ とナフィオンと同程度となった。酸素の拡散係数Dは，$10^{-6}\sim10^{-8}$ cm²/S となり，ナフィオンの場合よりも小さくなった。また，膜のポリマー分率の変化に対し，交換容量によって異なる依存性を示し，一定となるナフィオンとは異なる挙動を示した。

試料	容量	膜厚
	meq./g	mm
A_1	1.2	0.08
A_2	1.2	0.15
B_1	1.4	0.09
B_2	1.4	0.17

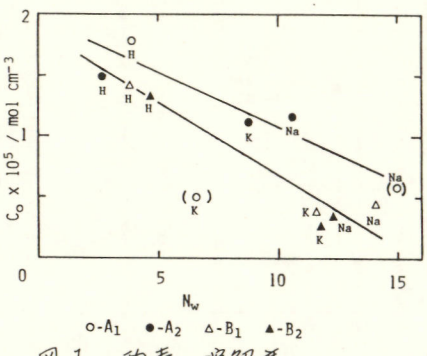


図1　酸素の溶解度

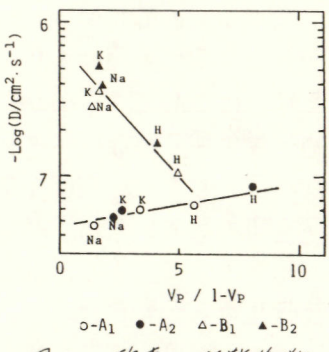


図2　酸素の拡散係数

1) Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, J. Electrochem. Soc., 131, 769 (1984).
2) Z. Ogumi, T. kuroe, Z. Takehara, J. Electrochem. Soc., 印刷中.

Z. Ogumi, T. kuroe, Z. Takehara, Y. Ichikawa, Y. Yamamoto

D 222

イオン交換膜電気泳動における泳動イオン検出法

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

1　目的　イオン交換膜を用いた等速電気泳動法は移動度の類似したイオンや放射性同位体の分離等に有効であるが，従来，泳動中のイオンを簡便に計測する方法がなく，膜を細断して測定していたため検出感度が低かった．前報[1]では膜の電位勾配を測定して，膜中の泳動イオン量と電位の経時変化を対比し，電位勾配から泳動イオンを簡便に定量できることを報告した．本報では，膜の電気抵抗と電位変化との関係を検討し，電位変化が定性分析の指標となっているかどうか確かめる．さらに，検出限界として，検出部を通過するイオン量と電位変化から求められるイオン量との関係を検討する．

2　方法　Fig. 1に示した形状の陽イオン交換膜(セレミオンCMV)を用い，両端に電極室を設ける．陰極液は0.5 mol/l H_2SO_4，陽極液はKOH(又はNaOH)とLiOHとの各0.7 mol/l混合溶液を用いる．0.8 mAの直流で3 min通電し，陽膜中にK^+とLi^+の混合泳動帯を形成する．さらに陽極液を除去し，0.5 mol/l $CuSO_4$に変え，再び同じ電流を通じCu^{2+}イオンによる置換泳動を行う．陰極室から1 mm陽極寄りの陽膜上に陰イオン交換繊維を接触させ，陰極室との間を検出部とし，膜の電位変化を測定する．

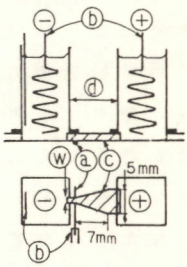


Fig. 1 Cell assemblies
a; Anion exchange fiber
b; Pt electrode
c; Cation exchange membrane
d; Distance of electromigration
w; Outlet width (1 mm)

3　結果　陽膜をKOH, NaOH, LiOHおよび$CuSO_4$に浸漬し，K^+, Na^+, Li^+, Cu^{2+}形とした膜のそれぞれについて一定の直流を通じ，印加した電圧を測定した．その電圧は膜の電気抵抗に比例し，Kの抵抗を1とした時 K:Na:Li:Cu = 1:1.72:2.54:3.64 の関係が得られた．この値は細江らの報告[2](K:Na:Li = 1:1.48:2.32)とほぼ等しい．K^+(又はNa^+)とLi^+イオンを泳動しCu^{2+}で押出した．電位変化の一例をFig. 2に示したが，各泳動帯境界の電位変化についてH^+とK^+泳動帯の境界が通過する時の電位変化を1とした時にK:Na:Li:Cu = 1:1.54:2.59:5.13 の関係が得られた．これは電気抵抗の比と近似しており，電位勾配の変化から泳動イオンの定性分析が可能であることがわかる．一方，0.8 mAで1 secにイオンが進む膜面積は1/24 mm^2であった．検出部の面積を0.5 mm^2とすると，そこを通過する時間は12 secとなる．その泳動イオン量は0.10 μmolでありそれ以下では検出できないと考えられる．ところで試料中のK量を減少させて泳動した時に電位曲線から検出できる限界は0.11 μmolであり，理論値と良く一致した．この検出限界は膜を細断して求めた限界[2](22 μmol)やV字形切込膜[1]の限界(0.75 μmol)に比べ小さい．

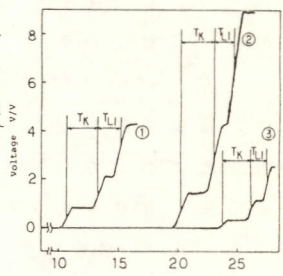


Fig. 2 Voltage change V with time T under the various migration distance
Sample: 0.2 M KOH, 0.2 M LiOH; 0.8 mA for 3 min
Displacing solution: 0.5 M $CuSO_4$; 0.8 mA

	Migration distance	E
1	10 mm	0.57
2	13 "	0.62
3	15 "	0.62

1) 川口，鈴木，竹内，第52回電化大会 355(1985)　2) 細江，垣花，張，日化 97, 1421(1976)

A. Kawaguchi , T. Suzuki , Y. Takeuchi

D223　　MD法による$AlCl_3$-NaCl系溶融塩浴の構造解析

——浴組成変化と構造変化——

東京理科大学理工学部　○棟田高行，小浦延幸

1．目的　Al/FeS_2型溶融塩二次電池の電解液である$AlCl_3$-NaCl系について、その構造解析を続けている。これまでの溶液X線回折法あるいはコンピュータシミュレーションによる研究で、この系の基本的な浴構造は$AlCl_4^-$の正四面体であるということを明らかにしてきた[1]。今回は、浴中のイオン種の活量を大きく変化させる要因である浴組成変化ならびに温度変化について、それらがどのように浴構造を変化させるか、MD法によって検討を行った。

2．方法　コンピュータシミュレーションはMD法（分子動力学法）により行った。ここで、50mol%$AlCl_3$-50mol%NaCl系では1296個（Na,Al:216個，Cl:864個）、60mol%$AlCl_3$-40mol%NaCl系では1024個（Na:128個，Al:192個，Cl:704個）の粒子の系について計算を行った。二体ポテンシャルは、Huggins-Mayer型を用いた。浴温度は200℃を基本とし、60mol%$AlCl_3$の系では温度も変化させた。イオンの位置のデータから角度分布関数を求め、さらに今回は、各イオンの配位数の分布と浴構造の投影図も求めた。計算には、分子科学研究所の大型計算機を用いた。

3．結果　浴組成変化について、熱力学データ[2]から、この系における各イオン種の活量を計算した。明らかに、$AlCl_3$の濃度が高くなるにしたがって$AlCl_4^-$の活量は小さくなり、逆に$Al_2Cl_7^-$は大きくなっていた。このことは、シミュレーションの結果より得られた二体分布関数からも明らかである（Fig.1）。すなわち、60mol%$AlCl_3$系では最大ピークがAl-Clのイオン間距離の約2倍の0.42nmにみられ、50mol%$AlCl_3$系ではさらに遠く0.6nm付近にみられることより、50mol%$AlCl_3$系では主として$AlCl_4^-$が単独で存在しており、60mol%$AlCl_3$系ではdimerの$Al_2Cl_7^-$も存在していることがわかるからである。他方、Clからみた Alイオンの配位数の分布についても、この組成の違う二つの系で、異なった様相を見せている。

一方、60mol%$AlCl_3$の系についての温度変化では、高温度の方が$AlCl_4^-$の活量は大きく、$Al_2Cl_7^-$の活量は小さくなっている。このことについても、MD法により検討を行った。

さらに、浴中のイオンの構造を理解するために浴構造の投影図を描き、各イオンの動きなどもみた。

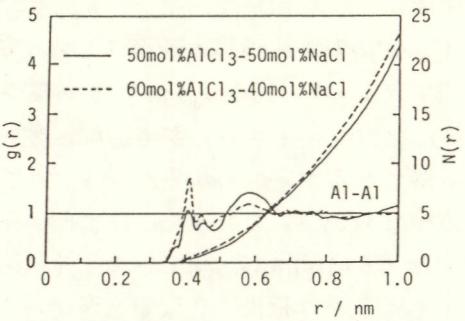


Fig.1 Pair correlation functions g(r) and radius dependence of the average coordination numbers N(r) at 200°C.

1)　高橋，小浦，棟田，電気化学　52，631（1984）

2)　L.G.Boxall, et al., J.Electrochem.Soc., 120, 223 (1973)

T.Muneta,　N.Koura

D 224

溶融酸性硫酸塩の溶解特性（Ⅲ）

（山梨大工 ）＊日方 元，初鹿敏明，鈴木 喬

1．目的 低融点溶融塩を溶媒とする電解浴から機能性材料を得る目的で、これまで各種金属酸化物に対する溶融酸性硫酸塩系の溶解特性を調べてきた。その結果、この溶融酸性硫酸塩系では150－200Cの範囲において、結晶水はもとより熱分解によって生じる水の影響がなく、また、アンモニウム塩とナトリウム塩を混合することにより、融点（185．7C）付近で、硫酸水素ナトリウムがピロ硫酸ナトリウムになる反応を抑え、安定な浴になるとともに、系の融点が低下することが判明した。今回は希土類金属酸化物に対するこれら系の溶解特性を調べるとともに、従来の結果と比較、検討したので報告する。

2．実験 デシケーター中で十分乾燥した硫酸水素アンモニウム（$NH_4 \cdot HSO_4$）の単独系および、これと硫酸水素ナトリウム（$NaHSO_4 \cdot H_2O$）をモル比（1：1）で混合した系に各種の希土類金属酸化物を溶解し、上澄み液についてEDTAキレート滴定法により溶解度を求めた。また、可視吸収スペクトルの測定により、浴中の金属酸化物の溶存状態を調べた。

3 結果 150C、24時間、ホットプレート上で撹はんした後、測定により求めた溶融酸性硫酸塩系の各種希土類金属酸化物の溶解度を表に示す。また、従来の溶融ギ酸アンモニウム系の120Cにおける結果も併せて表に示した。表からギ酸アンモニウム系に比べて、酸性硫酸塩系では浴の温度が高いにも係わらず、溶解度は低いことを示しており、浴の色も透明であった。また、ここに示した希土類金属酸化物のうち酸化イットリウムと酸化イッテルビウムは多少、溶解するが、酸化ランタンはいずれの溶媒にも溶けなかった。しかしながら，酸化ネオジムと酸化ランタンは溶融ギ酸アンモニウムおよびホルムアミドの浴に一旦、溶解した後、沈殿を生じて、浴中には溶存しなくなった。特に、溶融ギ酸アンモニウム浴には気体を発生しながら、かなり溶解した。これらの沈殿は口過した後、粉末X線回折法により調べてみると、ギ酸ネオジムとギ酸ランタンであることが分かった。

Table Solbilities of rare earth metal oxides in various soluvent systems (g/100g)

Solvent / Rare earth metal oxides	NH_4HSO_4 ~$NaHSO_4$	NH_4HSO_4	$HCOONH_4$ ~$HCONH_2$	$HCONH_2$	$HCOONH_4$
Y_2O_3	0.025	0.025	0.330	0.096	3.244
Yb_2O_3	0.062	0.065	1.197	0.009	1.565
Nd_2O_3	——	0.052	0.013	——*	——*
La_2O_3	——	——	——	——	——*

Hikata Hajime , Hatusika Toshiaki , Suzuki Takashi

バイオメディカルサイエンスと電気化学

D 301～D 323

D 会 場

D 301　チトクロムC固定化電極のメディエータ機能

東京農工大学工学部　°大道　高弘・由良　洋文・石田　正夫・永田　良平・
田中　靖之・赤池　敏宏
職業訓練大学校　青柿　良一

1、緒言　酸化還元補酵素であるチトクロムC（Cyt.C）を電極上に固定し、その機能を電気化学的に制御することができれば、生体系の電子移動反応を対象とした触媒電極，メディエータ電極としての応用が期待できる。

我々は、ポリアニオンであるグルタミン酸とそのベンジルエステルの共重合体(Glu-65)被覆電極を用いることにより、その膜内にCyt.C が静電的相互作用により固定化されたタイプのCyt.C 固定化電極を調製できることを見出してきた[1]。そこでこのCyt.C 固定化電極の機能として、生体内レドックス種へのメディエータ機能を評価した。

2、実験　In_2O_3/SnO_2電極にDMF 溶液としたGlu-65を吸着法，キャスト法の二通りの方法で被覆しGlu-65被覆電極を調製した。この電極を各イオン強度の40μM Cyt.C 溶液(pH 7.4リン酸緩衝溶液）に一定時間浸せきさせることにより、Cyt.C 固定化電極を調製した。この両タイプのCyt.C 固定化電極の機能をチトクロムオキシダーゼ(Cyt.Oxi）への電子移動反応により評価した(Fig.1）。

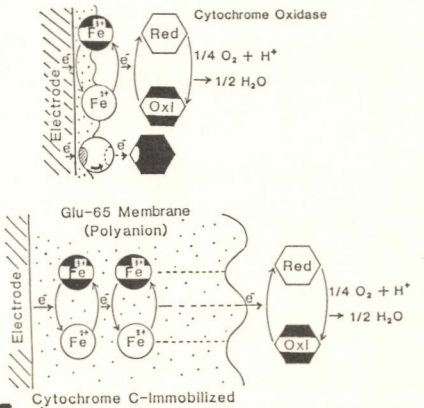


Fig.1

3、結果および考察　Fig.2 に電極電位を-0.2Vvs.SCE に設定した時の各Cyt.C 固定化電極におけるCyt.Oxi 溶液の還元電流値を示す。Glu-65を被覆せずにCyt.C を直接吸着させた電極では、ほとんど電流は観察されないが、Glu-65被覆電極にCyt.C を固定化した電極では、明らかに還元電流が増加した。すなわち、このGlu-65/Cyt.Cから成るCyt.C 固定化電極が、Cyt.Oxi への電子移動反応のメディエータ電極として機能していることが判る。さらにどのイオン強度においても、その機能はGlu-65膜内にCyt.C を固定化したタイプの電極の方が優れていた。これはCyt.C －ゲル内固定化電極では、Cyt.C の回転拡散が比較的容易であるのに対し、Cyt.C －吸着固定化電極では、Cyt.C の回転拡散が容易でないためにCyt.Oxi との反応が起りにくくなっているためと考えられる。一方、Cyt.C －ゲル内固定化電極では、Cyt.C 固定化量の多い低イオン強度のものほど大きな還元電流が観察されるが、単位固定化量当りの還元電流値は、反対に高イオン強度のものほど大きかった。この傾向は、その膜内での見かけの拡散係数値と対応した。

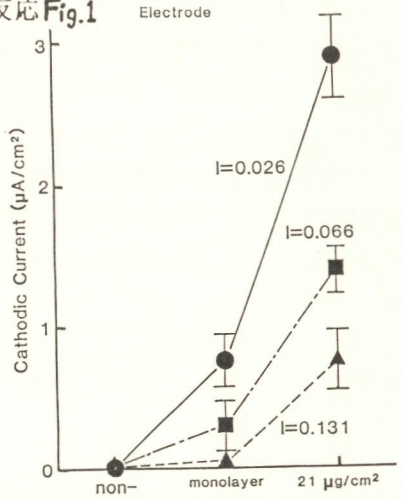


Fig.2
Reduction of cytochrome oxidase at cytochrome C-immobilized In_2O_3/SnO_2 electrodes (E=−0.2V vs.SCE).

1)大道他；第34回高分子年次大会，予稿集，p.482

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

D 302

チトクロムCの電極反応におけるプロモーターの役割

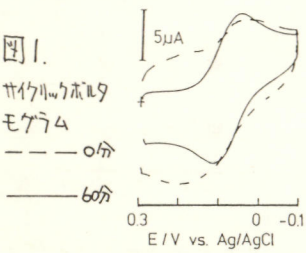
横浜国立大学工学部　范可君．古川光正．仁木克己

目的　　裸の金電極上でのチトクロムC（cyt.c）の電極反応は不可逆である．しかしながら，4－4'ビピリジンと共存するチトクロムcは，可逆的な電子移動を示すことがすでに報告されている。本研究では，チトクロムCの電極反応において，4－4'ビピリジンの役割を明らかにすることを目的とした。

方法　　金電極へのチトクロムC及び4－4'ビピリジンの吸着挙動は位相弁別型交流ポーラログラフィー（PSACP）及びサイクリックボルタンメトリ（CV）で調べた。なお，チトクロムC及び4－4'ビピリジンの濃度はそれぞれ167μMと10mMであり，PSACPでは周波数30Hzを用いた。測定はPH7の0.03Mリン酸緩衝溶液中で　25℃で行なった。電位は全て，Ag/AgCl参照電極に対して測定した。

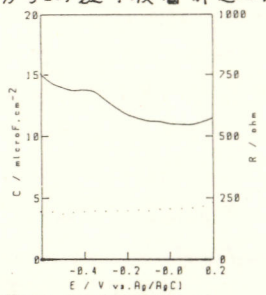
結果　Au/cyt.c＋4-4'bipy系を調べると，図1に示すようにCV測定結果に時間依存性のあることが判明した。この原因を解明するために，Au/4-4'bipy/cyt.C＋4-4'bipy.及びAu/cyt.c/cyt.c+4-4'bipy系について，同様な測定を行なった。前者について，時間0分におけるCVの測定結果は，Au/cyt.c＋4-4'bipy系の時間0分と同様な結果を得た。後者において，時間0分のときに測定したCVにcyt.Cの酸化還元波が見られなかったが，時間の経過と共に，cyt.Cのピークが現れた。以上のことから，Au電極表面にcyt.Cと4-4'bipyの競争吸着が起こっていると考えられる。本研究で用いたAu/cyt.c＋4-4'bipy系では，4-4'bipyの濃度がcyt.Cのそれより大きいので，時間0分では，ほぼ4-4'bipyのみが吸着しているが時間の経過と共に，cyt.Cも吸着され，最終に吸着平衡に至ったと考えられる。次に，film transfer法を用い，cyt.C＋4-4'bipy混合溶液に浸漬したAu電極をbuff.sol.に入れ，次に4-4'bipy.sol.に入れ，CV及びPSACPをそれぞれ測定した。buff.sol.でのPSACPを図2に示す。-0.35近辺に擬似容量が現れた。これは，Au/cyt.C系のPSACP測定結果と一致する。そして，そのAu電極の4-4'bipy.sol.におけるPSACPの結果を図3に示す。擬似容量が0V附近に現れ，これは，Au/cyt.c＋4-4'bipy混合溶液系でのPSACP測定結果に近い。同電極を再びbuff.sol.と4-4'bipy.sol.に入れて測定し，それぞれほぼ同様な結果が得られた。これは，buff.sol.で，4-4'bipy分子がAu電極から脱着し，4-4'bipy溶液で，再び吸着されていることを示唆している。即ち，Au電極表面上では，cyt.Cと4-4'bipy分子との競争吸着が起こっていることがわかる。

図1.



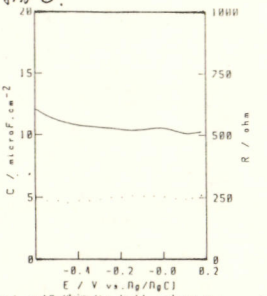
Au/167μM cyt.c+10mMbipy.

図2.



167μMcyt.c+10mMbipy/in buff.sol

図3.



167μMcyt.c+10mMbipy/in buff.sol/10mMbipy sol.

HAN KAKUN.　M. FURUKAWA.　K. Niki.

D 303

多ヘムタンパクチトクロム c_3 のコンダクタンス測定

横浜国立大学工学部　　°相楽秀次・仁木克己

（目的）一般にタンパク質に水が吸着すると伝導の活性化エネルギーは低下し，伝導度が増大することが知られている。本研究ではタンパク質としてチトクロム c_3 (Dv.H) を用い，水和したタンパク質の電気伝導度の測定を直流法及び交流法を用いて行い，伝導メカニズムの解析を行った。

（方法）石英板上にマスクを通して金を蒸着してくし型電極（電極間隔 35 μm）とし，高濃度のチトクロム c_3 溶液を電極表面にスピンコートした。銅線を銀ペーストを用いて金電極にコンタクトさせチトクロム c_3 薄膜素子とした。試料溶液の作成には比抵抗 17.5 MΩ 以上の超純水を用いた。素子の直流伝導度測定は二端子法で行い，複素アドミッタンス測定にはロックインアンプ（PAR-5204）を用い，30 Hz から 530 kHz の周波数範囲で測定した。

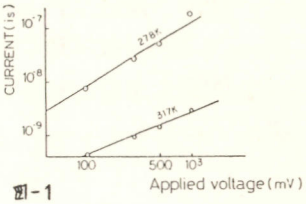


図-1
The dependence of i_s on the applied voltage.

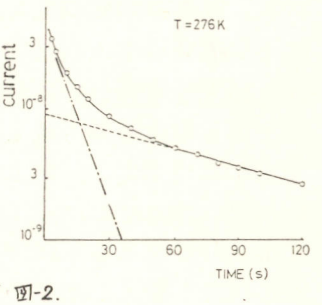


図-2.

（結果）チトクロム c_3 に直流電圧を印加した際，結晶中を流れる電流は経時変化に従いほぼ指数函数的に減少した。この電流-時間特性は温度変化とともに若干様子を異にした。電流の減衰は電極付近に存在するフリーキャリアーの蓄積による逆電場の存在によって生じたものと思われる。印加電圧 OFF 時には逆方向電流が観測された。この逆方向電流を片対数スケールでプロットしたものが図-1である。この図から分かる様にただ1つの指数函数で近似することはできずむしろ2つの指数函数的な減衰電流成分で構成されているものと解釈される。順方向減衰電流は数十分経過した後に定常値 (i_s) に達する。この定常電流 i_s と印加電圧との関係はオーム則からややずれている(図-2)。この i_s の電場に対する非オーミック的な依存性は，サンプル/電極界面でのキャリアー移動に対する障壁の存在によってもたらされた結果として解釈される。同一雰囲気中での素子の複素アドミッタンス測定の結果を図-3に示す。ここには示していないが 302 K の時には複素平面上に円弧が1個しか現れなかったのに対し，276 K においては円弧が2個出現した。さらに直流及び交流抵抗の温度依存性を調べた結果，室温以下の温度領域において温度低下に伴い抵抗値はほぼ直線的に減少した。室温以下の温度領域内で素子中のキャリアー密度の急激な変化を想定することは困難であり，素子中に存在するプロトンおよび電子との共存によってこの様な電気活性を生じたとの解釈もなしうる。

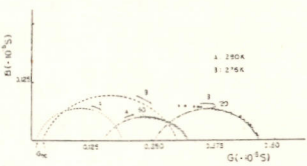


図-3

S. Sagara , K. Niki

D 304

電極/溶液界面における神経トランスミッターの吸着挙動

東京薬科大学・°楠 文代, 伊藤国夫, 高村喜代子

1．目的 神経系におけるシナプス伝達が行われる場合，シナプス間隙に放出された神経トランスミッターは拡散によりシナプス後膜に達し，後膜上の受容体部位に結合する．このような受容体作用のモデルとして，すでに我々はアセチルコリンやノルエピネフリンについて電極/溶液界面における吸着を取扱った．本報では，このようなモデルの妥当性を確かめるべく，さらに多くのトランスミッターとその関連薬の吸着挙動を明かにしてそれらを相互に比較した。

2．方法 神経トランスミッターとしては，γ-アミノ酪酸(GABA)，グリシン，β-アラニン，グルタミン酸，アスパラギン酸，塩化アセチルコリン，ドーパミン，ノルエピネフリン，エピネフリンなどの市販品を用いた。吸着の測定は光反射法により行った．作用電極にはAu板を，支持電解質溶液には1/15 M リン酸塩緩衝液(pH 7)を使用した。

3．結果と考察 いずれの神経トランスミッターの場合にも，反射率－電位曲線上にPZCを中心とする電位領域で吸着による反射率の減少が観察された．吸着平衡到達時の反射率変化量($\Delta R/R_0$)を測定し，電位に対して$|\Delta R/R_0|$をプロットしたところ，GABA，グリシン，β-アラニン，ドーパミン，ノルエピネフリン，エピネフリンおよびセロトニンの場合には，PZC付近を極大とするベル状の形状を示した(Fig.1)．一方，アセチルコリン，グルタミン酸，アスパラギン酸の場合には，PZC付近を極大とするピークに加えて正電位側の立ち上がりをもつ$|\Delta R/R_0|$－E曲線を得た(Fig.2)．$|\Delta R/R_0|$が吸着量に比例するとみなせば，pH 7 リン酸塩緩衝液中では前者のトランスミッターは中性有機分子の吸着挙動を，後者は電極面の帯電状態に応じて分子の吸着部位が移行するという若干複雑な吸着挙動をとると考えられる。また，それらの関連薬であるアゴニストの吸着挙動はトランスミッターと同様であったが，アンタゴニストでは吸着力がトランスミッターのそれより大であることを知った。

中枢神経系における神経トランスミッターの作用機構から，GABA，グリシンなどは抑制性の，アセチルコリン，グルタミン酸などは興奮性のトランスミッターと言われている。この両群のトランスミッターでは上述のように電極上の吸着挙動にも明らかな違いが認められた．またアンタゴニストは，受容体に強く結合して刺激伝達の遮断をきたす薬物であるが，その吸着力はトランスミッターやアゴニストよりも大であった。これらの事実は，電極表面への吸着が受容体部位への結合の単純なモデルとみなせることを示唆すると思われる。

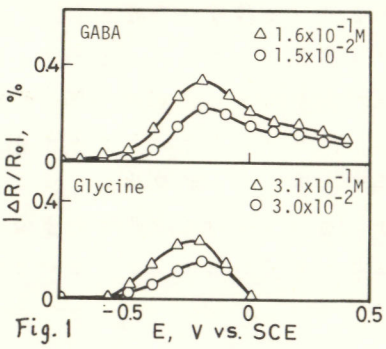


Fig. 1

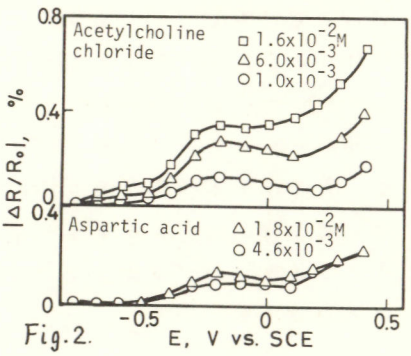


Fig. 2.

F. Kusu, K. Ito, K. Takamura

D 305

導電性高分子を利用したシナプス後膜モデル

東工大工学部・°篠原寛明・相澤益男

1. 演者らは先に電解重合ポリピロール薄膜の電気化学ドーピング特性を種々の電解質水溶液中で検討し、ドーピング速度が電解質アニオン径に大きく依存することを見出し、ポリピロール膜マトリックスがイオンシーブ効果を有することを報告した。さらに電解重合時の電解質アニオン種により膜マトリックスの微細構造を制御し、シーブ孔の大きさを調整できる可能性も示された。これらの結果から構造制御したポリピロール膜は、径によってアニオンの通過を制御するイオンチャネルとして応用でき、イオンの通過はドーピング電流としてとらえられると考えた。本報ではポリピロール膜が低分子アニオンのイオンチャネルとして作用することを示し、シナプス後膜モデルへの適用を検討した。

2. 0.1 M のピロール水溶液中において定電位酸化を行い、Pt電極上にポリピロール薄膜を合成した。膜のシーブ孔が小さな膜を合成するために電解質として NaCl を用いた。合成した膜を十分に洗浄後、電解質のみを含む水溶液中に浸漬して電気化学測定を行った。測定は Pt 板を対極, Ag/AgCl 電極を参照電極として常法に従った。

3. 図1は 0.1 M NaCl 水溶液および種々の濃度の NaCl を含む 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中でのポリピロール膜の微分パルスボルタンメトリーの結果を示す。0.1 M NaCl 水溶液中では 0.05 V 付近にピークをもつ Cl^- のドーピング電流が測定されるが、0.1 M Na_2SO_4 水溶液中では SO_4^{2-} の径が大きいため、0 V 付近のドーピング電流はほとんど認められなかった。さらに Na_2SO_4 水溶液中に加える NaCl 量の増大により、0 V 付近のドーピング電流が増大することが示された。またポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSSNa）水溶液（0.1M-SO_3^-）でも、サイクリックボルタンメトリーを行ったところ、0 V 付近にドーピング電流は見られないが、NaCl の添加量に従い、ドーピング電流の増大が観測された。以上の結果はドープ速度のきわめて遅い大アニオン溶液中に Cl^- のような低分子アニオンを添加することにより、ドープ速度が増大することを示し、ポリピロール膜が低分子アニオンのイオンチャネルとなることを示唆した。次に PSSNa 水溶液（0.1M-SO_3^-）中において、0.1 V と −0.6 V の間で 10 秒幅の電位パルスを繰り返し印加した。ドープ，脱ドープ電流は途中で NaCl 水溶液を滴下することにより増大し、その増加量は Cl^- の滴下量に従うことが示された。この結果 Cl^- の到達が膜での電流の増大となって現われることが示され、ポリピロール膜が分子信号を電気信号に変えるシナプス後膜の1つのモデルになり得ると考えた。

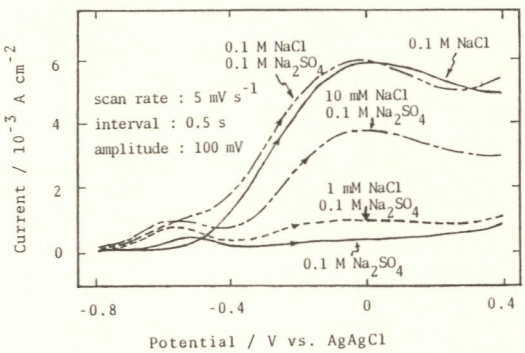


Fig.1 Differential pulse voltammograms of a polypyrrole film as an ion channel membrane.

H. Shinohara and M. Aizawa

D 306

酵素固定化導電性高分子膜の電気化学合成

（筑波大学物質工学系）　相澤　益男・°矢吹　聡一

1．酸化還元酵素と電極との電子移動について種々の研究が行われている．前報ではポリピロール膜被覆電極とグルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）とが電子授受を行うことを示した．本報では，ＧＯＤを固定化した導電性高分子膜を電気化学的方法により合成し，さらにこの膜が酵素活性を保持するとともに，酵素の電子移動を行い得ることを示す．

2．0.1Mピロール，1M ＫＣｌの水溶液を窒素で脱酸素し，ＧＯＤ(30mg/ml) あるいはアルコールデヒドロゲナーゼ（ＡＤＨと略す．12mg/ml）を溶かした．この溶液に，直径0.5mm，長さ7.5mm の白金線を浸漬し，ＧＯＤに対しては+1.0V vs. Ag/AgCl，ＡＤＨは+0.7V の定電位で電気化学重合を行った．その後，この膜を充分に洗浄して酵素活性を測定した．ＧＯＤの酵素活性は，0.17mM dianisidine, 90mMブドウ糖，1.3U/ml peroxidase, 0.1Mクエン酸緩衝液（pH=5.3）中に，ＧＯＤ固定化ポリピロール膜を１０分間浸漬して行った．また0.3M EtOH，8mM ＮＡＤ，0.1Mリン酸緩衝液（pH=7.5）中にＡＤＨ固定化ポリピロール膜を浸漬し，ＡＤＨの酵素活性を測定した．

3．0.1Mピロール，1M ＫＣｌ水溶液中にＧＯＤ（東洋紡，115U/mg）あるいはＡＤＨ（Boehringer,400U/mg) を溶かし，pHを調節して電気化学重合を行った．通電量が85mC/cm² になるまで重合を行い，酵素固定化ポリピロール膜を得た．酵素活性を測定した結果，ポリピロール膜に固定化されたＧＯＤは活性を保持していることが明らかになった．さらにpHが５から８までの範囲では，酵素活性はほぼ一定であり，約30mU/cm²の活性を持つことが明らかになった．そこでpH=7として，ＡＤＨ固定化ポリピロール膜を作成した．その結果，ほぼ30mU/cm²の活性を持つＡＤＨ固定化ポリピロール膜が得られた．

次に，このＧＯＤ固定化ポリピロール膜についての電気化学的挙動を調べた．脱酸素した0.1M ＫＣｌ，0.1Mクエン酸緩衝液(pH=5.3)中で，-0.4V においてポリピロールの脱ドーピングを行った．次に微分パルスポルタンメトリー（ＤＰＶ）を-0.2V から還元方向に行った．その結果をFig.1 に示す．また同様にして，ポリピロール膜中に固定化したＦＡＤのＤＰＶもFig.1 に破線で示す．これより，固定化ＧＯＤは膜中で電気化学還元されることが示された．

次に，このＧＯＤ固定化ポリピロール膜を，脱酸素した1mM Glucose 溶液1ml 中に浸漬し，ＧＯＤの還元体を0.3V において定電位電解酸化した．その結果，Glucose が溶存酸素がない状態でも連続的に酸化されることが明かとなった．以上より，ポリピロール膜に固定されたＧＯＤが酵素活性を有し，ポリピロール膜と電子授受を行っていると結論した．

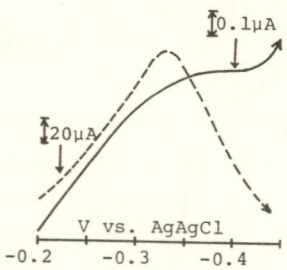


Fig. 1
Scan rate : 2 mV·s^{-1}
Pulse interval : 1.0 s
Pulse amplitude: 50 mV

M．Ａｉｚａｗａ，　Ｓ．Ｙａｂｕｋｉ

D 307　グルコースデヒドロゲナーゼと電極との相互作用

東京農工大学・工学部　°田中　靖之　、大道　高弘　、由良　洋文　、
石田　正夫　、永田　良平　、赤池　敏宏
職業訓練大学校　青柿　良一

1.目的

近年、酸化還元酵素を電極表面に固定化し、その酵素の酸化還元反応を電気化学的に制御することにより酵素と基質との反応を制御しようとするバイオカタリスト電極に対する関心が高まりつつある。そこで、本研究では酸化還元酵素としてグルコースデヒドロゲナーゼ(GUDH と略す) を用い、電極と酵素との相互作用を高分子修飾電極で変化させることによって、酵素と電極との間の電子の授受の可能性、並びに酵素活性の電気化学的制御の可能性を検討する。

2.方法

酸化還元酵素は、Gluconobacter oxidansのグルコースデヒドロゲナーゼ(協和醗酵工業㈱製造) を用いた。実験は窒素気流下で行い、作用極にはIn_2O_3/SnO_2を蒸着したガラス電極(ネサガラス：日本板硝子㈱製造)、並びにグラッシーカーボン電極(GCEと略す) を用いた。対極には白金線を用い、参照極は飽和カロメル電極(SCE) を用いた。GUDH溶液は、あらかじめ窒素バブルにより溶存酸素を除去した0.1Mトリス－HCl 緩衝液(pH 8.5)並びに0.025Mリン酸緩衝液(pH 7.4)に一定量のニコチンアミドーアデニンジヌクレオチドリン酸($NADP^+$) とGUDHを溶解することにより調製した。作用極のネサガラスはアセトンおよび界面活性剤で超音波洗浄し、GCE はアルミナ懸濁液で磨いてから使用した。高分子修飾電極はこれらの作用極の上に吸着法で高分子材料をコートした。高分子材料は正電荷をもつポリマーとしてポリアリルアミン(PAA) 、負電荷をもつポリマーとしてポリメタクリレート酸(PMA) 、荷電を持たないポリマーとしてポリビニルピロリド(PVP) を用いた。

3.結果

中性領域(pH 7.4)でネサガラスについては+0.5～-1.0v、GCE については+1.0～-1.5v までサイクリックボルタンメトリーを行った。しかし、ネサガラス、GCE ともに全くピークは観察されなかった。また、GUDHの最適pHであるアルカリ性領域(pH 8.5)でも同様の結果であった。このことより、GUDHとこれら未修飾電極との間では電子の授受は行われないことが判った。さらに、ポリアニオン(PMA)、ポリカチオン(PAA)、および荷電を持たないポリマー(PVP) をコートした電極についても同様の解析を行った。GUDHの等電点が酸性領域(pH 4.85)にあることからポリカチオンコート電極上にGUDHが集積されることが期待される。しかし、この電極を用いてもGUDHのピークは全く観察されなかった。同様に、PMA、PVP コート電極についてもピークは観察されなかった。当研究室では、既にチトクロームC についてこのような高分子修飾電極を用い、電極－タンパク質間相互作用を制御することによりその電子移動過程を制御できることを見出している。しかしながら以上の結果が示すように、GUDHの場合は電極とGUDH間の静電的相互作用を単純に制御するだけでは、酵素を電子授受に適した配向状態に制御できないものと考えられる。

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

D 308

走磁性細菌より分離した磁気微粒子のキャラクタリゼーション

東京農工大学 工学部 資源応用化学科

*草薙博司，神谷晋司，松永是

1．1975年、R.P.Blakemoreによって発見された走磁性細菌は地磁気を感知し、磁力線に沿って泳ぐため、菌体内で極めて微小で、形の均一な磁気微粒子を含有している．この磁気微粒子はS極とN極の磁気モーメントを有する物質で、その磁気的構造にはすぐれた特徴を持つものである．本研究は医療及び磁気記録材料など幅広く利用価値が期待されている磁気微粒子を分離し、その特性について検討した．

2．走磁性細菌は培養または池から直接磁石により集菌することにより得た．走磁性細菌の培養は池の泥殿物50 mlに蒸留水200 ml、コハク酸0.005％、硝酸ナトリウム0.0025％、塩化アンモニウム0.0025％を加え、pH6.5で行った．また、円柱状容器に蒸留水を満たし、上に磁石のS極を張り付け、下方にろ紙を取り付けたものを池に沈め、6～10時間放置することで走磁性細菌を集菌することができた．集菌した走磁性細菌は透過型電子顕微鏡で観察した．磁気微粒子は集菌した菌体を微量遠心機で濃縮し、この菌体を0.2％リゾチーム溶液で37℃、1時間反応させ細胞壁を溶かし、さらに5 M NaOHで12時間処理し、周囲の膜組織を溶かすことで菌体から分離でき、洗浄、精製した．このようにして分離した磁気微粒子の特性はTDK中央研究所の協力でFT-IR分光装置、エネルギー分散型分析装置、試料振動磁力計などを用いて解析した．

3．透過型電子顕微鏡によって代表的な4種の走磁性細菌が確認できた．これらの細菌に共通する点は、菌体内にはっきりとした電子を透過しない粒子の鎖状の部分が存在していたことであった．この粒子が走磁性細菌特有の磁気微粒子であると思われた。演者らの研究室で分離された走磁性細菌は2種の桿菌、それぞれ1種ずつの球菌とらせん菌であった．これらの中で、球菌は菌体内に2本の平行に並ぶ鎖状磁気微粒子を保持し、その数は平均12個であった．また、鞭毛を鎖状の磁気微粒子の片側だけに持っていた．桿菌は1本の鎖状の磁気微粒子を保持し、その数は桿菌Aでは平均18個、桿菌Bでは平均12個であった．また、鞭毛を鎖状の磁気微粒子の両側に持っていた．らせん菌は1本の鎖状の磁気微粒子を保持し、その数は平均18個であった．また、桿菌同様、鞭毛を鎖状の磁気微粒子の両側に持っていた．球菌と桿菌Aの保持していた磁気微粒子は800 x 450 Åの大きさであり、桿菌Bとらせん菌の保持していた磁気微粒子は450 x 350 Åの大きさであり、共に円柱状の形をしていた．エネルギー分散型分析装置により菌体から分離した磁気微粒子の主元素は鉄と酸素であることが示された．また、磁気微粒子のFT-IR吸収スペクトルは純磁鉄鉱Fe_3O_4のFT-IR吸収スペクトルと非常によく似ており、そのピーク値も波長約1300 cm^{-1}と約600 cm^{-1}付近で一致した．磁気微粒子は強磁性体であり、強い磁気モーメントと弱い磁気モーメントが反平行に並んでいるフェリ磁性体であった．試料振動式磁力計により、磁気微粒子を含む走磁性細菌の単位菌体当りの磁化率は1 emu／g dry wt cells であった．

H.Kusanagi, S.Kamiya, T.Matsunaga

D 309

走磁性細菌より分離した磁気微粒子への抗体の固定化

東京農工大学 工学部 資源応用化学科

•神谷晋司，松永是

1．単磁区構造の磁気微粒子は内部スピンが平行であるために磁気モーメントが大きい．走磁性細菌から分離した磁気微粒子は単磁区構造をとるため磁気モーメントも大きく比較的弱い磁場で制御することができる．また，微粒子径も500 Å程度なので血管などにおいても移動可能である．このため医療などの分野において薬剤運搬のキャリヤとして期待される．ここでは走磁性細菌より分離した磁気微粒子に大腸菌の抗体を固定し，大腸菌との反応について考察した．

2．培養または泥から磁石により集菌した走磁性細菌はリゾチーム溶液で溶菌し磁気微粒子を分離した．さらに，磁気微粒子を被覆しているタンパク質を5 M NaOHで12時間処理し取り除いた．走磁性細菌より分離した磁気微粒子をγ-アミノプロピルトリエトキシシランと10分間反応させ洗浄し，2.5%のグルタルアルデヒドを含む0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0）と1時間反応させ洗浄した．さらにトリアミンと1時間反応させ洗浄し，再びグルタルアルデヒド溶液で1時間反応させた．この磁気微粒子を大腸菌抗体溶液中で4 °C，12時間反応し抗体を固定化した．人工の磁気微粒子であるZn-フェライト（5000Å）も同様に大腸菌抗体を固定化した．また，タンパク膜で被覆されたままの走磁性細菌の磁気微粒子にはγ-アミノプロピルトリエトキシシラン処理を行わずに大腸菌抗体を固定化した．抗原抗体反応は定常期まで培養した大腸菌を用い，大腸菌懸濁液中に抗体を固定化した磁気微粒子を加え攪拌し反応させ磁気微粒子に大腸菌を結合させた後，磁気微粒子を磁気的に分離し大腸菌懸濁液中の残存菌数を測定した．

3．走磁性細菌より分離した磁気微粒子は500～1500Å程度のサイズであった．また，Zn-フェライトに比べ微粒子径が1/10と小さいために単位磁気微粒子あたりの表面積が非常に大きい．そのために抗体の固定化量が多く非常に表面活性が高かった．大腸菌抗体を固定化した磁気微粒子50 mgを用い抗原抗体反応により大腸菌を結合させた場合，2時間で約8×10^6個の大腸菌と結合した．これに対し，抗体のかわりに牛血清アルブミンを固定化した磁気微粒子50 mgを用いた場合，2時間後においても全く大腸菌と結合しなかった．さらにアルブミンを固定化した磁気微粒子上に再び大腸菌抗体を固定化した磁気微粒子50 mgを用いた場合，2時間で2×10^6個の大腸菌と結合した．そして，大腸菌の結合した磁気微粒子を酸素電極上に固定したところ，大腸菌の呼吸活性があり，明らかに大腸菌抗体を固定化した磁気微粒子に大腸菌が結合したことが示された．このことより磁気微粒子に大腸菌抗体を固定化することで大腸菌が分離できることが示された．また，大腸菌が結合した磁気微粒子を0.2Mグリシン-HCl緩衝液（pH 2.3）で洗浄することで抗原抗体反応により結合した大腸菌を分離することができ，抗体を固定化した磁気微粒子を再使用することが可能であった．

S.Kamiya, T.Matsunaga

D311

半導体マルチバイオセンサとその応用

日本電気（株）　中央研究所

川名　美江・木村　純・栗山　敏秀

１．目　　的　　演者らはＳＯＳ／ＩＳＦＥＴを用いた半導体バイオセンサに関する一連の研究を行なっている。微小センサの場合、製造のポイントはイオン感応部のみにいかに効率よく酵素膜が形成できるかにある。特にマルチバイオセンサの場合には、多種類の機能性膜をそれぞれのＩＳＦＥＴ上に形成する手段が必要である。我々はすでに、図１に示すようにＩＳＦＥＴのゲート領域以外の部分に有機ポリマー膜を形成し、マイクロシリンジによる滴下法でこの開口部に機能性膜が形成できることを報告したが[1]、この方法では滴下位置、量の制御がやや困難であった。そこで、この滴下にインクジェットを用いれば、酵素膜が効率よく形成できると考えた。

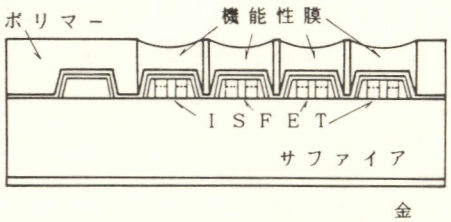


図１　マルチバイオセンサの構造

２．方　　法　　溶液をウェハ上の所定の位置に滴下するために図２に示す装置を用いた。インクジェットのノズルから滴下する液滴を顕微鏡を用いて観察し、Ｘ－Ｙステージを動かすことにより位置決めを行なった。牛血清アルブミン（ＢＳＡ）５％、ウレアーゼ１％を含む水溶液を図１に示した有機ポリマーで形成された開口部に滴下した後、０．５％グルタルアルデヒド水溶液を滴下し、架橋させて固定化酵素膜を得た。

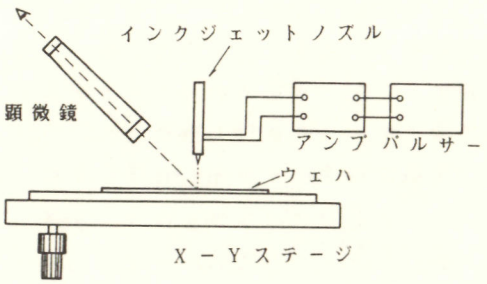


図２　インクジェットによる滴下装置

３．結　　果　　図３に得られたタンパク膜を示す。膜の大きさは 250μm x 500μmである。この酵素センサは100mg/dlの尿素溶液に対して約50mVの応答を示した。酵素の種類を変えて同様に製膜すれば、簡単に各種の酵素膜を形成することが可能である。インクジェットを用いた滴下法による膜の形成では、酵素のほとんどを無駄なく利用することができ、抽出しにくい酵素や高価な酵素でもバイオセンサに利用することが可能になる。位置決めを自動化する事によって、この方法は大量生産の有力な手段として期待できる。

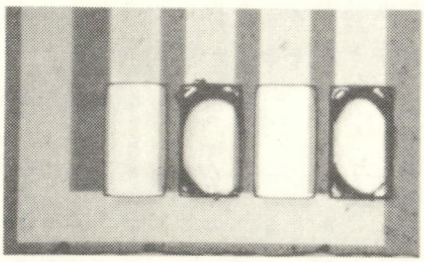


図３　インクジェットにより形成された固定化酵素膜

１）　信学技報　ＥＤ８４－１５８

Yoshie KAWANA, Jun KIMURA, Toshihide KURIYAMA

D312

好熱菌のスレオニンデアミナーゼを用いたＩＳＦＥＴ型スレオニンセンサー

埼玉大学工学部　○川辺　健，飯田武揚，飯島　昇，三田村　孝，
原　正史，勝部昭明

１．目的　中等度好熱性細菌（Bacillus stearothermophilus NCA 1503株）の酵素スレオニンデアミナーゼを抽出・精製及び固定化し、これと半導体イオンセンサーであるイオン感応性電界効果トランジスタ（Ion Sensitive Field Effect Transistor :ISFET）とを組合せた ISFET型のスレオニンセンサーの試作を行い、そのセンサーの特性を研究した。

$$\underset{\text{L-threonine}}{CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH} \xrightarrow{\text{threonine deaminase}} \underset{\alpha\text{-ketobutyric acid}}{CH_3CH_2COCOOH} + NH_3$$

２．方法　酵素はポリウレタンによって包括固定し、これを ISFET（日立製作所製）のゲート部の Si_3N_4 膜上に塗布して固定化膜を形成して、L-スレオニンがα－ケト酪酸とアンモニアに分解するときのpH変化を ISFETで検出した。測定に用いた装置を図１に示す。

３．結果　酵素固定化膜を形成していない ISFETのpH応答特性を測定した結果を図２に示す。図２より pH5～11の範囲で直線的な応答を示し、その勾配は-44mV/pH（30℃）であった。これより ISFETはpHセンサーとして使用できることがわかった。また２つの ISFETを用い差出力化を行ったところ、pHに対する応答は相殺されて０となり、これにより溶液全体のpHに対する出力は補償されることがわかった。一方、好熱菌由来の酵素は常温菌のものより高い安定性を持ち、分子識別素子として実用化するに十分なものであった。そこで、酵素をポリウレタンによって固定化し、 ISFET型のスレオニンセンサーを試作した。測定溶液は 0.1mMピリドキサールリン酸を含む10mMリン酸カリウム緩衝液（pH 9.0）を用い、この測定溶液に所定の濃度となるようにL-スレオニン溶液を加え、L-スレオニンに対する応答を30℃で測定した。L-スレオニン濃度に対するゲート電位の応答を図３に示す。図３より、L-スレオニン濃度 0.1～30mMの範囲で ISFETの界面電位変化と濃度の対数との間に直線関係が認められた。またこのときの値は試料注入後30分経過時の値である。以上のことから、本センサーによるL-スレオニンの検出定量が可能であることが明らかとなった。

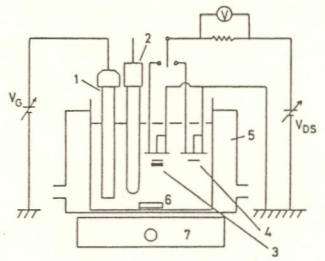


Fig.1 Schematic diagram of an apparatus for the threonine FET sensor.
1:Ag/AgCl electrode,2:pH meter, 3:ISFET with immobilized membrane, 4:ISFET without immobilized membrane,5:Thermostat,6:Stirring bar,7:Magnetic stirrer

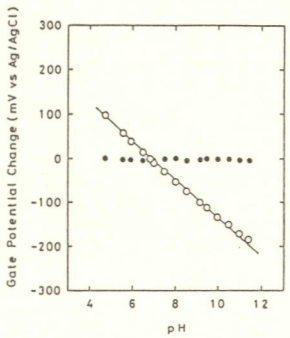


Fig.2 pH dependence of the gate potential of ISFETs.
○:Single output
●:Differential output

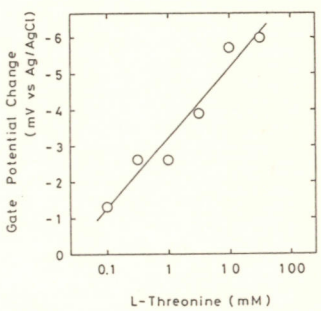


Fig.3 Calibration line for the threonine FET sensor at various L-threonine concentrations.

T.Kawabe, T.Iida, N.Iijima, T.Mitamura, M.Hara and T.Katsube

D313

耐熱性微生物センサーの開発

東京工業大学 資源化学研究所　民谷栄一°、横山憲二、
軽部征夫
東京工業大学 理学部　大島泰郎

〈目的〉 近年、バイオリアクターによる有用物質の生産に関する研究が注目されている。特に、リアクターでの反応効率を上げるためには、耐熱性の生体素子(微生物、酵素)が有利であると考えられている。一方、こうした耐熱性素子を用いるバイオリアクターの制御を行うためには、耐熱性バイオセンサーの開発が重要と考えられる。本研究では、温泉から分離した耐熱性微生物と酸素電極を組み合せて、高温で長期安定に使用できる微生物センサーを製作し、その特性について検討した。

〈方法〉 伊豆南熱川温泉の泉源付近(61°C)より採取、分離した耐熱性微生物をグルコースを唯一の炭素源とする培地を用い、65°Cで一昼夜培養した。培養後、この菌体を緩衝溶液(20mM KH_2PO_4、10mM Na_2HPO_4、10mM NH_4Cl、pH 7.0)中で洗浄し、メンブランフィルター(ニトロセルロース、孔径 0.45μm)上に吸着させた。これを酸素電極上に装着し、さらに透析膜で被覆して微生物センサーを製作した。測定はバッチ方式で所定濃度のグルコース溶液を注入して行った。また得られた応答出力値を指標として測定を行った。

〈結果〉 製作したセンサーにグルコースを添加すると、5～10分間で応答が定常に達することがわかった。そこで、グルコース濃度とセンサーの応答値との相関を調べたところ、0～20μMで直線関係が認められた(図1)。次に温度の影響について調べたところ、65°Cで応答の極大値が得られた(図2)。またこのセンサーを70°Cで2時間放置した後、65°Cに戻し測定を行ったところ、再び同様の応答が得られた。これらのことはバイオセンサーが耐熱性であることを示している。次にグルコース以外の糖に対する応答について調べたところ、グルコースを100とした相対値で示すとフラクトース29、ガラクトース98、マルトース96、サッカロース95、ラクトース61の応答であった。またセンサーの連続使用性について50°C pH 7.0の条件下で調べたところ、40日以上にわたって安定した応答が得られ、このセンサーは長期間使用できることが示された。

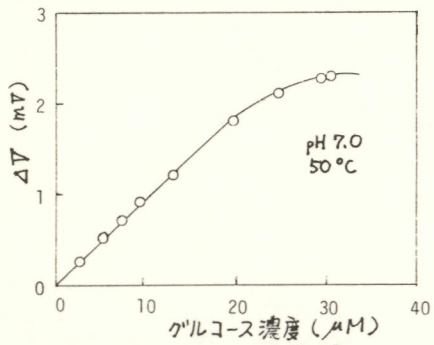


図1 検量線

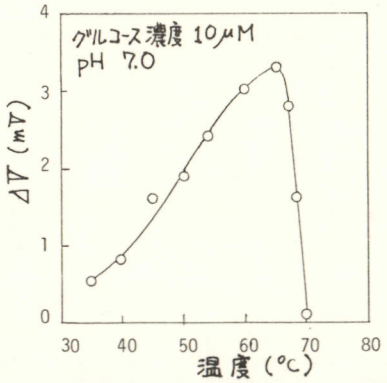


図2 温度による影響

E. Tamiya、K. Yokoyama、I. Karube、T. Ohshima

D314

酵素サーミスターによる金属イオンの計測

幾徳工業大学　工業化学工学科　佐藤生男

1．目的　酵素サーミスターは分子識別素子として固定化酵素を，トランスデューサーとしてサーミスターを用いる熱計測型のバイオセンサーである。酵素反応に伴うエンタルピー変化量の検出を計測原理とするため，極めて汎用性に富むバイオセンサーとして注目される[1]．

今回は金属酵素（カルボキシペプチダーゼA，以後CPDAと略記）を識別素子とする，亜鉛イオンの計測結果について報告する。

2．計測原理　金属酵素からその活性発現に必要な金属イオンを，キレート剤などを用いて除去し，アポ型に変換すると，その触媒活性が認められなくなる。このアポ型酵素に金属イオンを付与すると，その添加量に対応して酵素の活性が再び発現される。したがって，酵素活性の回復率を求めることで，金属イオンを定量できるものと考えられる。金属酵素を適宜選択することで特定の金属イオンを特異的に検知でき，また酵素を固定化することで，連続的に，繰り返し，再使用することが可能とされる。

3．方法　CPDAをアルキルアミノ化多孔性ガラス（CPG，平均孔径569Å）上にグルタルアルデヒドを架橋剤として固定化した（4℃，pH 7.0，20時間）。この固定化CPDAをプラスチック製のカラムに充填し，図に示す恒温槽中に装着した。キャリヤー溶液としてTris－塩酸緩衝液（pH 7.5）を用い，試料液の注入にはループ式バルブ及び三方向バルブを利用した。キレート剤液として 100 mM EDTA溶液を，基質液として ヒプリル-L-フェニルアラニン（HLPA）液を用いた。

4．結果　亜鉛イオンの結合した固定化CPDAリアクターを用い，基質濃度と温度変化との関係を調べた。基質液を注入すると，約2分後に発熱ピークが出始め，5分後に注入前のレベルに戻った。この発熱ピークは基質の加水分解で生成するヒプリル酸のキャリヤー溶液へのプロトン化熱に起因するものと考えられる。次にキレート剤溶液のアポ化に及ぼす通液量の影響を検討すると，15 mℓ以上適用することでほぼ定量的にアポ化されることがわかった。そこでアポ化酵素カラムに亜鉛標準液を 0.5 mℓ注入した後，基質液を0.5 mℓ注入すると活性の回復を示す発熱ピークが得られた。少なくとも 0.1~0.5 mMの濃度範囲で回復率との間に直線関係が成り立つことが示された。

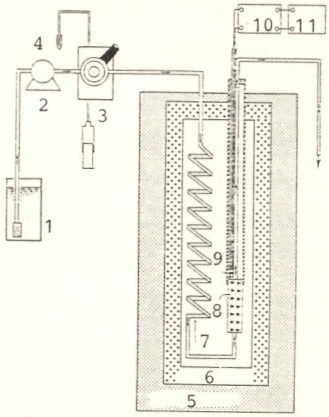


図　フロー型熱計測システム
1. キャリヤー溶液 2. ポンプ 3. 注入器 4. 試料液 5. 断熱層 6. 恒温槽 7. 熱交換器 8. 固定化酵素カラム 9. サーミスター 10. ブリッジ・増幅器 11. 記録計

文献 1）Klaus Mosbach，佐藤生男，蛋白質・核酸・酵素，30，285，(1985)

Ikuo SATOH

D315

モデル尿中の細菌の電極による薬剤感受性試験

東京農工大学 工学部 資源応用化学科

°重松明典，中島寿昭，松永是

1．ある種の病原菌に対して最も効果的な抗生物質を検索することは，医療の分野で重要である。しかし，従来の薬剤試験法では長時間を要するために迅速な試験法が望まれて来た。すでに，演者らはE.coliをモデル菌体とし，B.P.G.(Basal Plane pyrolitic Graphite)電極を用いたサイクリックボルタメトリーにより，菌体の薬剤感受性を短時間に調べられることを報告した。ここでは，尿路感染症の判定にこの方法を応用するために，尿中の細菌の薬剤感受性試験を電気化学的に行った。

2．採尿後直ちにフィルター滅菌した尿にE.coliを希釈して加え，2～3時間，37°Cで静置したものをモデル感染尿とした。このモデル感染尿50mlに抗生物質（アンピシリン，テトラサイクリン，クロラムフェニコール，ゲンタマイシン，コリスチン）溶液0.1ml，Rogosa培地50mlを加え，37°Cで3時間放置後メンブランフィルター上に菌体懸濁液8mlをのせ吸引し，菌をメンブランフィルター上に集めた。このメンブランフィルターをB.P.G.電極上に装着し作用極とし，対極には白金線，参照電極には飽和甘コウ電極を用いて，0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0）の入った25ml H型セルでサイクリックボルタメトリーを行い，抗生物質を加えない試料のサイクリックボルタモグラムと比較して，細菌の薬剤感受性を求めた。また，モデル感染尿中の生菌数はコロニー計数法を用いて測定した。

3．モデル感染尿（E.coli 10^3～10^5cells/ml 含有）にRogosa培地を加え放置したときの，ピーク電流の経時変化を測定した。添加直後のピーク電流はいずれの菌数でも0.1μA付近でほとんど差がなかったが，3時間放置すると，モデル感染尿中の菌数が10^3cells/mlのときはピーク電流が0.2μA以下なのに対し，10^5cells/mlではピーク電流は0.4μA以上となり，両者の間に明確な差が認められた。これより，この方法を尿路感染症の判定に利用できることが示唆された。次に薬剤耐性試験を行うために，アンピシリン，テトラサイクリン，クロラムフェニコールについて耐性のあるE.coli，および耐性のないものを含有するモデル感染尿を調製し，3時間放置後ピーク電流の測定を行った。その結果いずれの抗生物質でも，耐性菌は0.3μA以上のピーク電流を示し，0.2μA以下のピーク電流を示す非耐性菌との間に明確な差が認められた。次に抗生物質の濃度を変え，この系での最小発育阻止濃度（MIC）を求めた。その結果は，どの抗生物質においても，抗生物質濃度がMIC以下になるとピーク電流が増加し，それより高い濃度ではほぼ一定のピーク電流を示すことが認められた。この系でのMICは，アンピシリンにおいては12μg/ml，テトラサイクリンにおいては3.75μg/ml，クロラムフェニコールでは8.5μg/ml，ゲンタマイシンでは2.5μg/ml，コリスチンでは1.25μg/mlであった。以上の結果より，電極を用いた薬剤感受性試験法は，菌体を3時間培地を加えて放置することによって，10^3cells/mlと10^5cells/mlの菌体を区別することができ，しかも，薬剤感受性と最小発育阻止濃度の測定も，可能であることがモデル感染尿で示された。

A.Shigematsu, T.Nakajima, T.Matsonaga

D316

生体細胞電気特性計測システムの応用－Ca^{++}桔抗作用機能計測

理化学研究所．電波研究所．東京芝浦電気株式会社．国立療養所中野病院

柿沼　貞徳　　坂斎　誠　　山中　正昭　　飯尾　正明

〔目的〕 癌細胞への化学療法に於、治療中、抗癌剤の効果が無くなる耐性化現象が、広く臨床に於認められて居り、癌細胞が、細胞levelで獲得したCellular Resistanceの一つ交叉耐性現象は機能的化学構造的異質他種抗癌剤まで、耐性を示す癌細胞と成る。さらに交叉耐性癌細胞が他種抗癌剤をも細胞外に、積極的に排出し耐性化を保持する為の共通排出機構を有する。そこで、Ca^{++}拮抗剤と抗癌剤の併用が、排出機構を阻害し、抗癌剤を細胞内に蓄積せしめ、BRM（生体応答調整物質）殺傷効果を高めるか試みた。癌種増加数療法脱methyl化高周波誘電緩和計測器を動的In situ非破壊観察治療で相乗効果を調べた。更にMg^{++}, Ca^{++}拮抗剤の細胞への影響、抗癌剤の排出阻害効果を蛍光偏光解消法・電気二色法System装置で、観察しData processing systemとNMR(CT)等の相関情報総合Dual control System操作を行った。更に、Tcell分泌BCGF・BCDF活性化ヒト抗体産生BCellと増殖力の強いヒト・リンパ芽球細胞を融合させ、ヒト-ヒトhybridomor産出、肺癌診断用C_{11}-labeledモノクロナール抗体を肺癌細胞に結合させ、Positron-CT system（陽電子断層撮影）で癌転移分布を診断する。

〔方法〕 細胞外溶液中のCa^{++}・Mg^{++}・K^{+}・Cl^{-}・H^{+}・OH^{-}濃度効果が、B及びTcell、RedCell、酵母、Adriamycin耐性癌細胞に如何なる状態変化を育ちすか。Verapamil等Ca^{++}拮抗剤と抗癌剤の併用効果が、交叉耐性癌細胞を非破壊で而も、dynamic & in situ（測定所要時間 sec order）高性能高周波誘電緩和法・電気二色性・nano秒蛍光偏光解消法Dual control Systemで細胞膜表面荷電量（受容体と関係）、細胞表面膜組成変化（癌細胞との比較）、受容体の膜分布状態、膜流動性変化、Ca^{++} channel機能の計測。更に肺癌診断用C_{11}-labeled monoクロナール抗体を用いた、Positron-CT観察。

〔結果・考察〕 癌遺伝子自からMethylationを行い、宿主への異物侵入防御監視機構を擦り抜けヒト宿主細胞遺伝子内に組み入り癌増殖させる能力を持ち合せて居る為、宿主正常細胞までmethylationする副作用大なるalkyl化抗癌化学療法は言うまでもなく、代謝拮抗も効果ない。抗生物質・BRMでも排出交叉耐性機能を持つ物出た。Adriamycin耐性ヒト骨髄性白血病 abl ki-ras, DNA結合性myc発癌遺伝子持つリンパ腫、リンパ球細胞内Ca^{++}含有量は10^{-5}～10^{-6}M orderで正常細胞に比し高値である。しかし、Cell外Ca^{++} 200～300mM時は、Cell内Ca^{++}は10^{-5}M orderを維持するが、細胞外液Ca^{++} 0～60mMでは、Ca^{++}channel排出現象が起る。しかしながら、Verapamilは、Norepinephrine作用・細胞内Ca^{++}貯蔵部位からのCa^{++}遊離促進作用と異なり、細胞外からのCa^{++} ions流入を抑制せず、汲み出し、Ca^{++}channelは、膜電位的遮断効果で阻害作用を行っている。そこで、Ca^{++}拮抗剤と抗癌剤の併用は、細胞表面受容体糖蛋白鎖に抗癌剤が結合しCell内に入る。糖脂質結合性Verapamilは、Cap形成流動化後Cell内に入り2×10^{-5}M程度でカジュモリンに作用し、膜電位変化を誘起し1時流動性を上昇させるが、Ca^{++}排出、Ca^{++}channel阻害と抗癌剤汲み出し阻害作用育らし、耐性癌細胞も24～30hrで死滅した。高周波加熱相乗効果種類問わず大。Mgの存在はMgATPase増加がCaATPaseの減少起し、小胞体へのCa^{++}取り込み貯蔵化を減少させ、逆に細胞質に多少のCa^{++}遊離を許すか、現状維持であった。MgATPase増加の効果は、ATP加水分解プロテアーゼリン酸化で表面電位変化とEnerge過消費が収縮と抗癌剤排出不能少さ大、10^{-5}M Ca^{++}最大害、Cell死滅

sadanori KAKINUMA makoto SAKASAI masaaki YAMANAKA
masaaki IIO

D317

流通形薄層セル検出器による培養細胞の分泌動態の解析

（上智大学生命科学研究所）熊倉鴻之助、小原美佳　（上智大学理工学部化学科）佐藤　弦

1.目的　培養細胞から生理活性物質が分泌される過程の速度論的解析は、従来の生化学的測定方法によっては困難であった。本研究は、電気化学的検出器（ECD）を利用して、生理活性物質の分泌動態を観察できるシステムを開発することを目的とした。試作した装置によって、培養ウシ副腎髄質細胞からアセチルコリン刺激によって分泌されるアドレナリン（AD）及びノルアドレナリン（NA）の時間的変化を数秒のスケールで記録することができた。

2.方法　システムの概念図を図1に示す。培養細胞を細胞チャンバー（内容積約250 mm^3）内のメンブレンフィルターの間に保持し生理溶液で灌流する。流出した灌流液中のカテコールアミン類をモニター用 ECDで検出し、任意の時間間隔でその一部（200 mm^3）を定量用 ECDを備えた高速液体クロマトグラフィー（HPLC）に自動的に注入し、ADとNAとを分離定量する。ECD には BAS社製フロー型薄層セル（TL5A, ｸﾞﾗｯｼｰｶｰﾎﾞﾝ電極）を用い、HPLC及び電気化学系は BAS社製 LC3A ｼｽﾃﾑを使用した。HPLCのサンプリングは、刺激物質の注入と連動させたタイマー付自動注入バルブによって行なわれる。本システムの特色は、dead spaceの小さい細胞チャンバーを用いることによって保持時間を小さくした点及びHPLCを連動させることによって動態パターンの記録と同時に任意の画分の分離定量を可能にした点である。

3.結果　結果の一例を図2に示す。刺激 6 s後及び18 s後でNAとADとの分泌量、その比が明らかに変化していることが観察される。

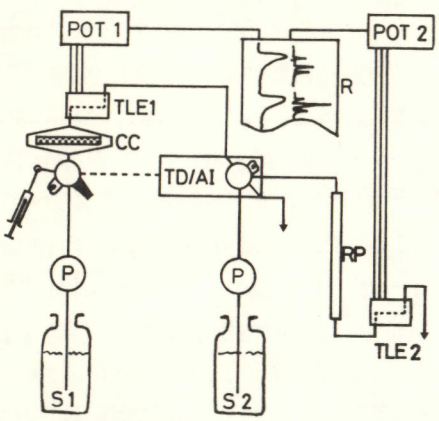


図1.システム概念図
S1: 灌流液（Locke's,pH 7.4）　S2: HPLC移動相
P: 送液ポンプ　R: 記録計
CC: 細胞チャンバー
RP: 逆相カラム（4.6 mm（φ）× 160 mm）
TLE1: ﾓﾆﾀｰ用薄層セル（450 mV vs. Ag/AgCl）
POT1: ﾓﾆﾀｰ用ポテンショスタット
TLE2: HPLC用薄層セル（700 mV vs. Ag/AgCl）
POT2: HPLC用ポテンショスタット
TD/AI:分画用遅延回路及び自動注入バルブ

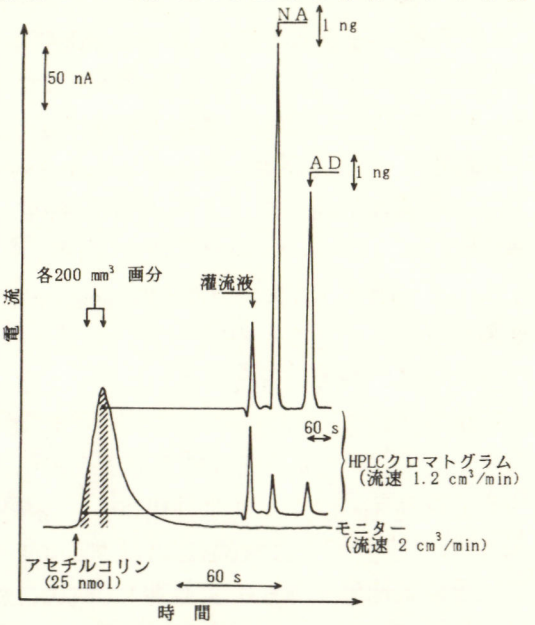


図2.　シグナル・パターンの一例

Konosuke KUMAKURA, Mika OHARA, Gen P. SATO

D 318

電気化学的なT、Bリンパ球の接着制御

東京農工大・工　◦由良　洋文　　大道　高弘　　赤池　敏宏
職業訓練大　　青柿　良一　　AHS　ジャパン　　牧野　徹

1.目　的　　我々は、電極に対する細胞接着が、電極に設定する電位によって様々に変化することを明らかにしてきた[1]。とりわけ、２つの亜集団（T 細胞、 B細胞）を有するリンパ球では、－1000 vs S.C.E.付近で、T 細胞の著しい接着率の増加と、 B細胞の著しい接着率の減少という高い選択的接着挙動をとることが解った[2]。そこで本報では、T、B細胞の選択的接着機構を明らかにするため、電極界面におけるイオン環境の変化、ならびに選択的接着におけるイオン依存性に関する解析を試みた結果について報告する。

2.方　法　　細胞接着基質としての電極には、In_2O_3/SnO_2 を薄膜加工したガラス電極を用い、電解セルの底面に固定し、3 電極によって電位を規制した[1]。ラット腸間膜リンパ節より単離したリンパ球は、ハンクス緩衝液(HBSS;Mg^{2+}, Ca^{2+} free)に懸濁させ、-1000mV vs S.C.E. の電位を印加したガラス電極と作用させた。さらにHBSSのK^+および Na^+濃度を変化させ、選択的接着挙動におけるイオン依存性なども調べた。

また、T、B細胞接着に及ぼすイオンの効果を詳細に調べるため、電極のひずみを市販のひずみゲージ（各社製品）およびロックインアンプを用いて測定した。すなわち、電極界面におけるイオンの吸着あるいは同一電荷の配向は、電極の界面張力を変化させることから、このような電極ひずみなどを検知することで、T、Bリンパ球の選択的接着挙動におけるイオンの役割を推察できるものと思われる。

3.結　果　　ガラス電極に20分間-1000mV vs S.C.E. を印加した場合、T、Bリンパ球に高い選択的接着挙動が認められ、非接着細胞である B細胞と接着細胞であるT 細胞の生存率も各々83% および 85%と良好であった。さらに、細胞懸濁液中のK^+と Na^+濃度を変化させた場合の選択的接着挙動の変化を調べた(Table 1)。その結果、 Na^+濃度の変化によってT、B細胞の接着割合が著しく変化することが示された。このような変化は、細胞のエネルギー代謝阻害剤であるNaN_3による処理で、さらに Na^+濃度にも依存しない一様の接着をとることも解った。

次に、HBSSに対する電位－ひずみ曲線から、電極界面でのイオン環境を調べた（ Fig.1 ）。その結果、より負の電位で、二重層領域において吸着・配向されたイオンの増加のためと思われる界面張力の低下が認められた。また曲線は、電位の掃引速度あるいは電解質の種類によって変化することなども観察された。

以上、二重層領域における高密度なイオンの吸着・配向と、選択的接着における Na^+依存性などから、T,B リンパ球の選択的接着挙動は、ある特定の電位を印加された電極界面において形成されるイオン種の濃度勾配をリンパ球が能動的に認識した結果であることが示唆された。

今後、選択的接着におけるT,B リンパ球の膜電位の変化などを調べることで、より本質的な接着機構の解明、あるいはより高精度な選択性の発現が可能になるものと思われる。

Table 1

Effect of Na^+, K^+, or NaN_3 on selective adhesion of T and B cells

		percent cells adhered					
a) potassium	ion concentration	0.5	2	5.5	20	50	(mM)
subset	T cell	98	92	95	99	98	
	B cell	2	2	5	3	3	

		percent cells adhered					
b) sodium	ion concentration	117	127	137	147	157	(mM)
subset	T cell	62	87 (64)	95 (63)	78 (70)	88	presence of NaN_3
	B cell	60	50 (56)	5 (52)	44 (57)	10	presence of NaN_3

T and B cells suspended in Hanks Balanced Salt Solusion (Ca^+, Mg^+free) were incubated for 20 min. under -1000mV vs S.C.E.

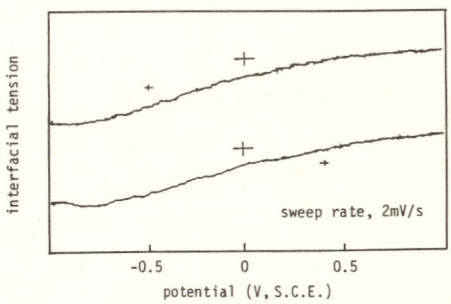


Fig. 1 Interfacial tension against potential for Hanks Balanced Salt Solution (HBSS) at 25°C. HBSS contain 137mM sodium, 5.5mM potassium, 142.5mM chlorine, small amounts of phosphate, and dextrose.

＜参考文献＞ 1) 由良、赤池、青柿、他；電気化学合同秋季大会　講演要旨集、34、東京　(1984)
2) 由良、赤池、青柿、他；電気化学合同秋季大会　講演要旨集、35、東京　(1984)

H. Yura, T. Daido, T. Akaike, R. Aogaki, T. Makino

D319

ツユクサの細胞電位

（東京農工大学工学部工業化学科）

○武川征弘・本間知夫・松岡英明

1．植物は動物の嗅覚に比べて、容易に長期間特定の場所に固定しておけるなどセンサーとしての利用を考える上で、数々の利点をもっている。実際、大気汚染を評価する生物指標として利用されている植物も多い。しかし、植物が特定のガス成分に対する化学受容器を有するか否かについては、今のところ報告が見あたらない。本研究は、CO_2や水分に対する気孔の応答がよく調べられているツユクサ（Commelina communis）に着目し、細胞電気化学的にCO_2に対する応答特性を調べることによってCO_2受容器の検索、ツユクサのCO_2センサーとしての応用の可能性について基礎的知見を得ることを目的としている。

2．図1に示すようにツユクサの葉をスライドガラス上に固定し、葉柄を基準電位として葉の裏側の細胞内電位を測定した。孔辺細胞はCO_2に対して動くことが予想されたため、安定な電位が得やすいと思われる葉脈を構成している細胞を選んだ。光照射下で定常電位が得られた後、これにCO_2ガスを物送して応答を記録した。次に光を遮断した状態で同様にCO_2に対する応答を調べた。また対照実験として、N_2ガスまたは空気に対する応答についても同様に行った。

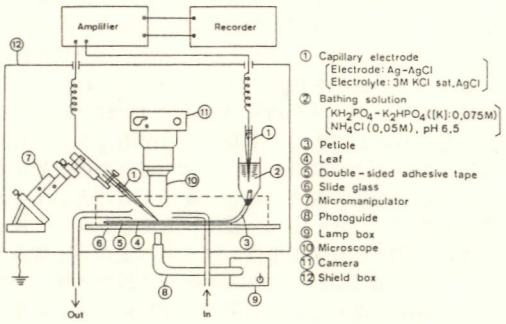


図1　装置図

3．光照射下でCO_2（100%）を物送したところ、図2（a）に示すように速い応答（負側へ100mV程ふれ、引き続き元の電位へ復帰）と遅い応答（正側への30～50mVのオーバーシュート）が観察された。CO_2を遮断すると急速に元の電位に復した。この現象はN_2ではみられなかった。一方光を遮断した場合は、定常電位が約50mVとなり遅い応答成分が顕著になった（図2(b)）。別の細胞について低濃度のCO_2を曝気したところ、図2(c)、(d)に示すように遅い応答成分が光照射下でのみ得られた。

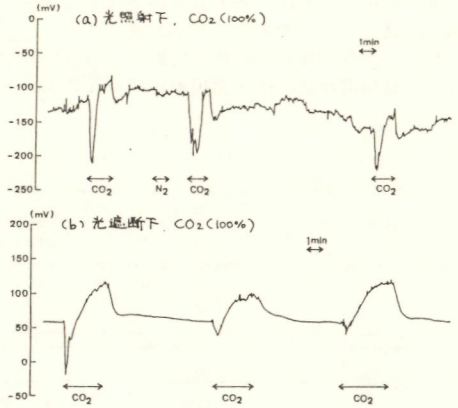


図2　C. communisのCO_2に対する応答電位

以上により、CO_2濃度および光依存性の細胞電位が得られた。また、少なくとも2種類の応答機構が関与していることが推察された。

Y. Takekawa , T. Homma , H. Matsuoka

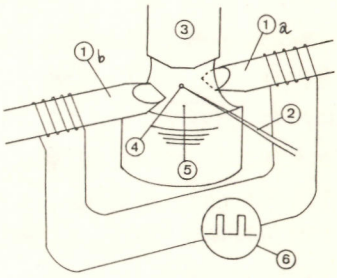
D 320

酵母細胞分裂に及ぼす磁場の影響

(東京農工大学 工学部 工業化学科)
○松岡英明・松本聡・小野彰一・武川征弘

1. 最近，電場あるいは磁場によって有用な細胞の増殖を促進させたり，逆に有害な細胞の増殖を抑制したりする試みが注目されている。このような細胞分裂の電磁気的制御機構を解明するためには，分裂周期のどの段階で特異的に影響を受けるのかについて詳細に調べることが不可欠と考えられる。演者らは既に酵母細胞にパルス状電気刺激を与えると，分裂方向が制御されることを見出しており，この結果からS期（DNA合成期）の細胞が顕著に電場の影響を受けると推定している。本研究は，電気刺激に付随して生じる磁気刺激の影響を評価する際に必要となる基礎データを得ることを目的としており，酵母細胞の分裂方向及び分裂時間に及ぼすパルス磁場の影響を調べた結果を報告する。

2. 常法に従って培養，集菌した酵母細胞一個を図1のように固定し，これに一対の電磁極を接近させて，パルス磁場を与えた。磁極に印加した電圧パルス，実際に得られた磁場（ホール素子で検出）を図2に示す。細胞分裂方向は磁力線の方向を0°とした。また細胞分裂時間は，細胞固定後，細胞分裂（発芽）の認められるまでの時間で表わした。



① 電磁極（N極→S極の方向を0°，固定方向を90°とする。
② 固定用キャピラリー ③ 顕微鏡
④ 酵母細胞 ⑤ 培地 ⑥ パルサー

図1. 実験装置

3. 磁場を印加しない場合，酵母細胞分裂方向は図3(a)に示すように特に方向依存性は認められなかった。これに対して，極大値120 Gaussのパルス磁場を印加した場合は図3(b)に示すように60～100°に集中する傾向がみられた。一方，分裂時間も磁場をかけない場合（図4(a)）に比べ，磁場をかけると40分程度で分裂する細胞の割合が増え，全体として分裂時間が短かくなる傾向が認められた（図4(b)）。以上のことから，磁場によって細胞分裂が制御される可能性が示された。

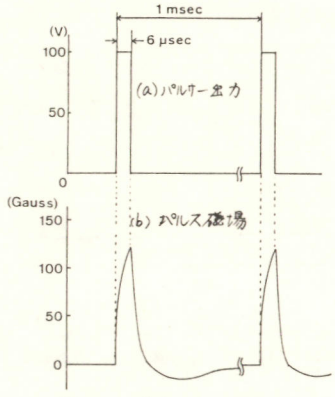


図2. 磁気パルス波形

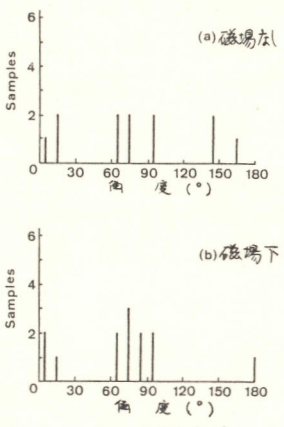


図3 細胞分裂方向

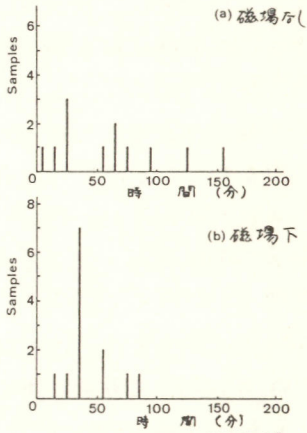


図4 細胞分裂時間

H. Matsuoka, S. Matsumoto, S. Ono, Y. Takekawa

D321

電気的DNA導入法

東京工業大学 資源化学研究所 ○民谷栄一，中島良子，軽部征夫

1．目的　DNAの細胞内への導入法は，有用生物を育種するうえで，きわめて重要な技術である。演者らは，既に電気パルス刺激を利用して細胞膜の物質透過性を変化させ，DNAを細胞内に導入することを試みている。[1] 従来，DNAの導入にはポリエチレングリコール（PEG）などの化学試薬が用いられていたが，PEGの細胞凝集作用のために，形質転換体のみならず，細胞融合体も同時に出現するという問題が指摘されている。そこで本研究では，パルス法の適用することにより，細胞融合を誘発することなしに，DNAの導入を試みた。

2．実験　DNAの受容細胞には，パン酵母の一種である Saccharomyces cerevisiae D13-1A (a his 3-532, trp 1) を，融合実験用には，S. cerevisiae AH22 (a leu2-3, 2-112, his 519) を用いた。また導入するDNAとしてはYRp7プラスミド（pBR322＋酵母染色体複製起点）を使用した。まず，細胞をプロトプラスト化した後，YRp7プラスミドと共に電気刺激用セルに入れ，所定の電圧パルスを印加した。DNAが導入された形質転換体は，ヒスチジンを含む最小培地に重層し，3～5日後に出現するコロニーを選択，計数した。なお，プラスミド抽出はBirnboimの方法，アガロースゲル電気泳動はCameronの方法，PEGによる形質転換法はOshimaらの方法に依った。

3．結果　電気パルスを各種電圧で印加したところ，5KV/cmから形質転換体が出現しはじめ，10KV/cmでは1μg DNAあたり945個の形質転換体が得られた。そこで，この形質転換体のDNAを抽出し，アガロースゲル電気泳動法で解析した。その結果，形質転換体中には，YRp7プラスミドと同一の位置にバンドが観測された。さらに，これをEcoRI SalI，HaeIII，Sau 3AI の制限酵素を用いて解析したところ，YRp7プラスミドと同じ切断パターンが得られ，酵母細胞中でDNAは欠失や修飾などの変化を受けていないことが示唆された。次に，従来法であるPEG法との差異を検討するために，得られた形質転換体中に占める細胞融合体の割合を調べた。D13-1AとAH22の2株とYRp7プラスミドを用いて実験を行ったところ，PEG法では約30%が融合体であった。しかし，パルス法の場合には融合体が全く出現しなかった（表1）。PEGを用いた場合，細胞同士の凝集が多く観測され，その結果，融合体が出現したと推定された。一方，電気パルス法では，細胞凝集は観測されなかった。このように，電気パルス法では融合体を含まない形質のそろった形質転換体を形成させることができ，この方法は酵母細胞の分子育種や遺伝解析を行なううえで，きわめて有効であると考えられた。

表1．PEG法とパルス法の相異

	PEG method	Pulse method
Trp^+	120	640
Fusant	44	0

Two strains[AH22,D13-1A] and YRp7 DNA were used in this experiment.

（参考）1）FEBS Lett. 182, 90 (1985)

E. Tamiya, Y. Nakajima, I. Karube

D 322

半導体微粒子リアクターによる水の殺菌

東京農工大学 工学部 資源応用化学科

°友田 隆造，小峰 保，松永 是

1．水道水では人体に影響を及ぼすことのない安全性の高い殺菌法及び有害物質除去法が要求される。すでに，演者らは光半導体の酸化チタン微粒子を用いて温和な殺菌法を検討してきた。[1,2] そこで今回は，酸化チタン微粒子をアセチルセルロース薄膜表面に固定し，この膜で殺菌リアクターを構成し水（水道水など）の殺菌を検討した。また同時に，水道水中の残留塩素などの有害物質の除去も検討した。

2．酸化チタン（TiO_2）固定膜は，アセチルセルロース240mgをアセトンに溶解した後，TiO_2微粒子粉末（日本アエロジル社 P-25）240mgをアセチルセルロース半乾燥膜（60 cm^2）の表面上に付着させることにより調製した。この固定膜をスパイラル状に巻き，ガラス管または石英管内に挿入した。このガラス管2~3本，ポンプ（Cole-Parmar Instrument 社 Masterflex pump），40 W水銀灯からなる殺菌リアクターを構成した。試料水としては水道水及びモデル細菌として大腸菌を含有する水道水を使用した。大腸菌含有水は12時間培養し，集菌後，菌濃度を一定になるように調製した。ポンプにより試料水をガラス管内を流通させ，TiO_2固定膜部分には40 W水銀灯（光強度 500 $\mu E/m^2 \cdot sec$）により光照射した。生菌数は，リアクター内を通過した試料水を採取し，コロニー計数法で測定した。また，残留塩素量の測定はメチルオレンジを用いる比色定量で行った。塩素標準溶液としては次亜塩素酸水を使用した。

3．E. coli はTiO_2微粒子混合系（固定膜ではなく，微粒子が分散している系）の場合，菌濃度 10^5 cells/ml では光照射すると60分で70%，90分で100%殺菌された。次にTiO_2微粒子を薄膜表面上に固定し，循環式殺菌リアクター（菌体懸濁液をポンプで系内を循環させる）を構成した。この場合，TiO_2固定量320mg，流速 2.5 ml/min の条件で固定膜部分に光照射したところ，60分で 1.3×10^3 の菌が殺菌された。次により大量の水を処理するために，循環式でなく連続式のリアクターを構成し殺菌を行った。この場合，菌体とTiO_2との接触の機会は循環式よりも減少するので，固定膜部分でのガラス管内の断面積を小さくし，TiO_2固定量を多くした。このようにして作製したアセチルセルロース固定膜を用いた殺菌リアクターに $10 \sim 10^2$ cells/ml の大腸菌を含有する水道水を流したところ，固定量2.4g，流速 7.4 ml/min の条件で水道水中の大腸菌は光照射下でほとんど完璧に殺菌された。水道水中の残留塩素の除去については，塩素濃度 1 ppm の水を流速 6.4 ml/min で系内を流したところ，TiO_2固定量4g以上ではほぼ除去できた。また，脱塩素作用が働く最低限度のTiO_2固定量は流速 6.4 ml/min では1.4g，14.5 ml/min では2.9g，45.8 ml/min では5.3gであった。さらに，水道水の臭味はTiO_2量480mg，流速 2.7 ml/min でほぼ除去できた。これらの結果から，この殺菌リアクターにより殺菌および脱塩素が可能であることが示唆される。

1) T.Matsunaga, Y.Namba and T.Nakajima, Bioelectrochem. Bioenerg., (in press)

2) T.Matsunaga, R.Tomoda, T.Nakajima and H.Wake, FEMS Lett., (in press)

R.Tomoda, T.Komine, T.Matsunaga

D 323

光半導体微粒子を用いる殺菌の機構の解明

東京農工大学 工学部 有機応用化学科

°松永 是，中島寿昭，友田隆造

1. 演者らはすでに光半導体微粒子である二酸化チタン(TiO_2)や白金を担持した二酸化チタン(TiO_2/Pt)を用い，種々の微生物の殺菌ができることについて報告した。その機構について検討を行ったところ電極を用いる殺菌法と同様に細胞内Coenzyme A (CoA)が減少することが明らかにされ，このことが殺菌機構の一つの要因となっていることが示唆された。しかし，TiO_2の光化学反応がどのような機構でおきているのかは明らかにされていない。そこで殺菌機構に関与すると考えられるCoAのTiO_2表面での光化学反応の機構について検討を行い，さらにpHなどの影響を検討しこの殺菌の律速段階を推測した。

2. CoA (0.36 μmol/ml) 4 mlにアナターゼ型TiO_2 40 mgを懸濁させ，この懸濁液を光透過性の密閉型セルに入れ，400 W 陽光ランプ(光強度 7000 μEinsteins/m²·sec)を用い光照射した。そして，懸濁液内の酸素濃度を酸素電極を用いて測定し，また懸濁液内のCoA濃度はホスホトランスアセチラーゼを用いる酵素分析法により測定した。さらにCoAの反応生成物と考えられるCoAのダイマーは高速液体クロマトグラフィーを用いて定量した。

3. CoA (0.36 μmol/ml)とTiO_2 40 mgの懸濁液4 mlに陽光ランプ(光強度 7000 μEinsteins/m²·sec)を用い光照射し，様々な光照射時間における懸濁液内の酸素濃度とCoA濃度を測定した。懸濁液内の初期の酸素濃度は0.74 μmol/mlであったが光照射時間の増加とともに減少し，20分で0.27 μmol/ml，40分で0 μmol/mlになった。また，CoA濃度も光照射時間の増加とともに減少し初期の0.36 μmol/mlが20分で0.11 μmol/ml，40分で0.002 μmol/mlとなった。さらに，反応後の懸濁液についてCoAのダイマーの検出を行ったところ，20分で0.13 μmol/ml，40分で0.19 μmol/mlのCoAのダイマーが生成した。そこで，これらの反応量，生成量の比を求め光半導体微粒子上での反応機構の考察を行った。酸素の反応量に対するCoAの反応量の比を求めたところ，約2になり酸素1モルに対してCoA 2モルが反応することが明らかとなった。また，CoAの反応量とCoAのダイマーの生成量の比は約0.5になり，CoA 2モルが酸化され，1モルのCoAのダイマーになることが明らかとなった。以上の結果より，TiO_2の光化学反応は酸素の電子捕獲とCoAのホールとの反応が共役的に起きていると推察された。次に，酸素が存在しない条件下で同様の実験を行ったところ，ほとんどCoAの減少は起きなかった。これは，TiO_2において水素生成は起こりにくいため，それに共役するCoAの反応が起こらなかったと推察された。さらに，CoAの反応のpH依存性についてpH 5～8の範囲で検討したところpHが高いほど反応性は増した。そこで，殺菌に対するpHの影響について検討したところpHが低いほど殺菌効率は増加した。以上の結果を考察すると，一般にTiO_2はpHが低いほど正の荷電を持つと言われており，そのためpHが低いほど菌表面の負の荷電との間に静電的な力が増し，より半導体と菌の接触効率が増すと考えられ，この殺菌法においてCoAの反応段階よりも半導体微粒子との接触段階が律速であると推察された。

T.Matsunaga, T.Nakajima, R.Tomoda

電気化学反応・測定法

E 101～E 124
E 201～E 224

E 会 場

E 101

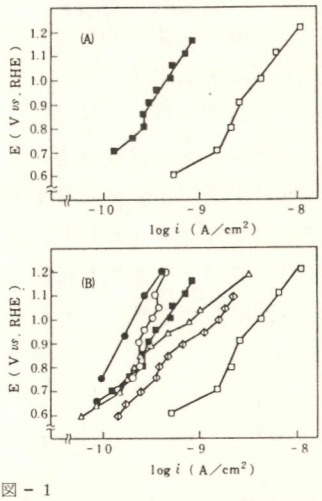
1M硫酸中におけるカーボン粉末の電気化学的酸化

(株) 東芝　重電技術研究所　　真岡忠則，上野三司，西川尚男
武知太一，城上　保

1) 目　的　濃厚りん酸液を電解質とするいわゆる第一世代の燃料電池は，電極触媒としてカーボン粉末に白金あるいはその合金微粒子を分散担持させたものを用いている。電極触媒をはじめとした電池を構成する他の多くのカーボン含有材料は電池作動状態において高温，強酸性下におかれ，さらに高い陽電位に分極された状態にあるため，長期に互る電池の運転に伴い腐食を受けやすくなる。これらのカーボンの腐食により，電極触媒の劣化，電池構成材料の機械的強度の減少が起こるのみでなく，腐食生成物による電極触媒表面の被毒現象も起こり電池性能が徐々に低下することになる。そのためこのような電池作動状態を模擬した条件下におけるカーボンの腐食については多くの報告がなされている。本報告はカーボン粉末の電気化学的な酸化腐食に対する耐久性を特にその結晶性との関連において調べることを目的としたものである。

2) 方　法　分極実験に用いたセルは参照極室（水素ガスをバブリングした白金網の可逆水素電極）を別室においた2極室のパイレックスガラス製のものである。主室に窒素ガスをバブリングした1M硫酸中，室温において定電位法によりカーボン電極の酸化電流－電位曲線を求めた。試験電極は金のリード線（0.3 mmφ）を点熔接した金のメッシュ（100メッシュ，0.07 mmφ，10×10）に数mgのカーボン粉末を圧着して作製した。試べたカーボン試料は非晶質のカーボンブラック（以下CBと略記）としてVXC-72R（キャボット社製）を，結晶性の高いアセチレンブラック（以下ABと略記）としてデンカブラック（東京電気化学工業社製）及びこれらの熱処理品を用いた。

3) 結　果　図－1(A)にCBとABの分極曲線の比較を示した。一定電位におけるABの酸化の比速度はCBのそれに比べて約一桁小さい。このことはABは電気化学的な酸化腐食に対してCBよりも安定な材料であることを示している。図－1(B)には熱処理カーボンの分極挙動を示した。CBの熱処理温度を上げていくにつれて一定電位における酸化の比速度が小さくなっていくことがわかる。この図とカーボン粉末のX線回折図との対比から熱処理によりカーボンの耐食性が向上したのは結晶のクラスターが生長したためではなく，結晶面間隔が減少したためであると推定した。



図－1
(A) Polarisation curves of VXC-72R(□) and DENKA BLACK (■)
(B) Effect of heat-treatment of VXC-72R and DENKA BLACK on polarisation behaviours.
25℃, 1M H_2SO_4, N_2 atmosphere.
VXC-72R □; NON HT　Φ; 1200℃HT
△; 1800℃HT　○; 2600℃HT
DENKA BLACK ■; NON HT, ●; 2600℃HT

MAOKA TADANORI, UENO MITSUSHI, NISHIKAWA HISAO, TAKECHI TAICHI, SHIROGAMI TAMOTSU

E102

リチウム電池における炭酸プロピレンの陽極酸化

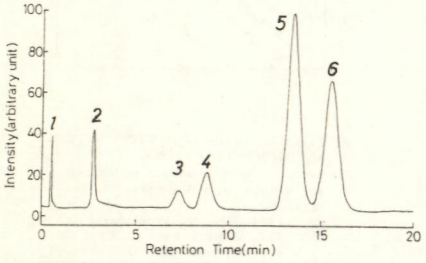
NTT 茨城電気通信研究所

荒川 正泰 , 山木 準一

1．目的 リチウム電池の開発において，電解液の酸化還元反応に対する安定性は重要な因子となる． 炭酸プロピレン（ＰＣ）を溶媒に用いるリチウム二次電池では，過充電時にＰＣが陽極酸化をうけることが広く知られており，酸化における精製の効果などが調べられている． しかし，その反応機構の検討は不十分であり，反応生成物の電池特性に与える影響は良く知られていない． 我々はＰＣの陽極酸化反応による生成物を同定することにより，その反応を調べたので報告する．

2．方法 電解液には１ＭＬｉＣｌＯ$_4$／ＰＣ，陽極にはグラファイト粉末をＰＴＦＥで結着した電極，陰極および参照極にはリチウム金属を用いた． 作成した電池は真空ラインに接続し，真空引きしてから定電流充電および定電圧充電を行なった． 充電中に発生したガス成分の量は真空ライン中の油マノメーターで測定し，その成分はマススペクトロメーターで同定した． また充電後の電解液は乾燥アルゴン分囲気下でろ過した後，ガスクロマトグラフー質量分析計（ＧＣ－ＭＳ）で分析し，成分の同定を行なった． ガスクロマトグラフィーには３ｍガラスカラム（充填剤，ＰＥＧ－２０Ｍ）を用いた．

3．結果 図１に定電流充電の結果を示す． 陽極の過電圧は大きく，約５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ）からガスの発生が見られた． 発生ガスの主成分はＭ／Ｚ＝４４のマスピークから二酸化炭素と同定した． また充電途中からリチウム極上からもガスの発生が見られＭ／Ｚ＝２のマスピークが増加することから，リチウム極上で発生するガスは水素であると同定した． 図２は充電後の電解液をＧＣ－ＭＳで分析した結果である． 短かいリテンションタイム側に測定前には見られなかった６つの新らしい成分が見出された．成分１はＭ／Ｚ＝４４から二酸化炭素，成分２はＭ／Ｚ＝５８からプロピレンオキシドプロピオンアルデヒド，アセトン等考えられたが，リテンションタイムの比較からプロピオンアルデヒドと同定した． ＰＣの酸化による分解で二酸化炭素やプロピオンアルデヒドが生成し，それらの反応により種々の化合物が生成しているものと考えられる．



1．二酸化炭素，
2．プロピオンアルデヒド
3．未同定
4．1，3－ジオキソラン，4－メチル
5，6．1，3－ジオキソラン，2－エチル，4－メチル

図２．充電生成物のガスクロマトグラム

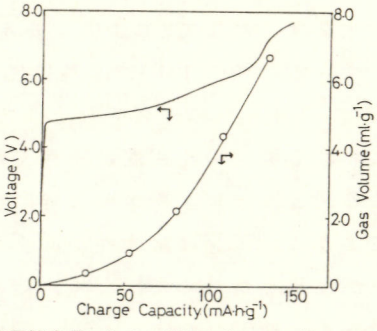


図１．定電流充電における電圧変化とガス発生量変化

M. ARAKAWA, J. YAMAKI

E 103

炭酸水素塩水溶液中での金属電極による CO_2 の電解還元（Ⅱ）

千葉大学 工学部
堀 善夫，°菊池勝平，鈴木 伸

1．目 的　各種金属電極を用いて炭酸水素塩水溶液中で CO_2 の電解還元を行ない、気液両相中の全生成物の定量分析結果をすでに報告した。それにより HCOOH, CO, CH_4, H_2 のファラデー効率の合計がほぼ100％となり、これらが主要生成物であることを明らかにした。特にCu電極では CH_4 が約40％の効率で生成することを述べた。今回はこのCu電極を中心に CH_4 生成に対する実験上の諸条件との関係を報告する。

2．実 験　実験方法は前回と同様である。Cu電極は純度99.99％であり、2 cm角厚さ0.5mmの電極部と約2mm巾の導線部が一体となったものを用い、金属銅以外の物質が電解液と接触することを避けた。電極は硝酸水溶液(1+10)を用いて酸エッチングを行ない，あるいは濃りん酸を用いた電解研摩により清浄化を行なった。電解セルは密閉式のH型セル（2室）と1室セルを用いた。電解液(0.5M-$KHCO_3$)は2回蒸留水を用いて作製し、精製した N_2 ガスをバブルしながら20時間以上 2.5 $\mu A/cm^2$ の電流密度で白金黒電極を用いて予備電解を行ない、電解液中の重金属不純物を除去した。気相生成物はモレキュラシーブ13X，モレキュラシーブ5A，ポラパックNを充填材としてGCで分析した。

3．結 果　GCの充填材としてモレキュラシーブ13Xとポラパック Nを用いることにより CH_4 の生成を確認した。酸エッチングおよび電解研摩のいずれにおいてもそれぞれ42.9％と41.7％（ただし、0.3M-$KHCO_3$水溶液中で）と同程度の CH_4 生成ファラデー効率を示し、電極清浄化の方法による違いはみられなかった。電解液の予備電解を行なわないと CH_4 生成ファラデー効率は約20％に減少した。次に1室セルを用い、アノードとカソードを分離せずに電解を行なった。なお予備電解は行なった。この結果（下図）、2室セルの場合 H_2, CO, CH_4 の濃度は直線的に増加しているのに対して、1室セルの場合は電解開始後20分から CH_4 の生成が停止している。一方2室セルを用い、O_2 を混合した CO_2 を供給して電解還元を行なったところ、CH_4 が顕著に減少し H_2 の発生が増加した。このことから CH_4 の生成は1室セルの場合、アノードで生成する O_2 によって抑制されていると思われる。

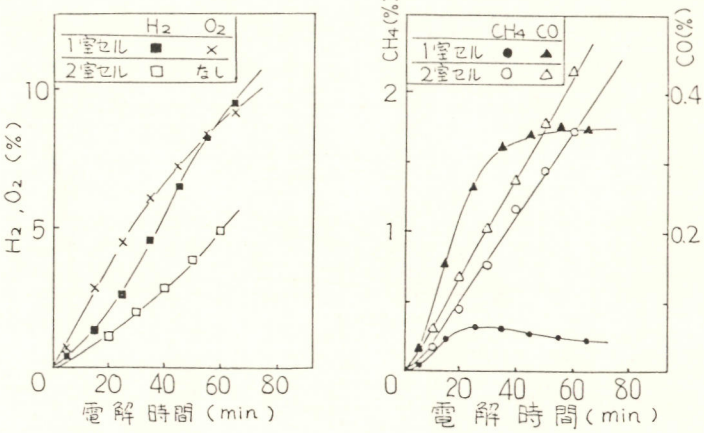


図　電解による気相生成物濃度の時間変化

Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki

E 104

回転電極による触媒電流の研究

千葉大学工学部　小林裕幸　°川島敏　大野隆司　水沢伸也

1．目的：アスコルビン酸（AA）溶液中での1－フェニル－3－ピラゾリドン（PHE）の陽極酸化において触媒電流が低回転速度域で回転速度に依存することを観察し、触媒反応速度がAAの拡散によって支配されるという機構を以前に提案した[1]。我々はさらに低回転速度域での触媒電流の電流－電位曲線において二段波を観察した。この結果が触媒反応のAAの拡散律速という機構を支持しているのでここに報告する。PHE の代わりにここではN,N,N',N'-テトラメチル-P- フェニレンジアミン（TMPPD）が用いられた。

2．方法：測定はすべて作用極として回転金ディスク電極（0.50 cm^2）を用い、pH＝9.0 25°C、窒素雰囲気下で行われた。溶液中にゼラチンを添加することによって、この作用極はAAの陽極酸化に対して選択的に不活性化された[2]。

3．結果：低回転速度（10.5 rad s^{-1}）におけるTMPPD-AA溶液の電流－電位曲線のTMPPD濃度への依存性をFig.1 に示した。TMPPD 濃度がある値より大きくなるとより貴の電位域に新しい波が現れた。この新しい波の半波電位はTMPPD のみの半波電位に等しい。

Fig.1 で得られた波高をTMPPD 濃度に対してプロットしたカーブをFig.2 に示す。第一波の低TMPPD 濃度域での直線の傾きは触媒電流のTMPPD 濃度依存性を表すものと考えてよいであろう。このことはこの傾きより計算された触媒反応の速度定数が回転リングーディスク電極を用いた測定によって得られた値[2]と等しいことから支持される。第一波の波高はあるTMPPD 濃度以上で一定となる。この一定となる電流値はLevichの式から計算されるAAの拡散限界電流に等しい。一方、第二波は第一波の波高が一定になるTMPPD 濃度で現れ、その波高はTMPPD 濃度に比例して大きくなる。この傾きはLevichの式から計算されるTMPPD の拡散限界電流のTMPPD 濃度依存性に一致する。電極付近で第一波のためにAAはすべて消費され、第二波が得られる時点ではTMPPD のみで測定しているのと同じ条件になっていると考えられる。

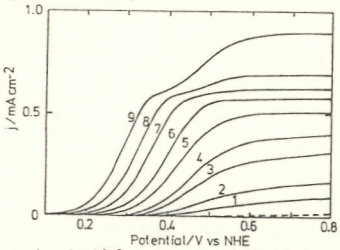


Fig.1. Current-potential curves for the oxidation of TMPPD in the AA solution(2.0×10^{-3} mol dm^{-3}) in presence of gelatin (0.06 g dm^{-3}). TMPPD concentration(10^{-5} mol dm^{-3}): 1: 0.50, 2: 1.0, 3: 2.5, 4: 5.0, 5: 13, 6: 25, 7: 50, 8: 100, 9: 250. -----: Without TMPPD. ω =10.5 rad s^{-1}, v_{scan}=11 mV s^{-1}.

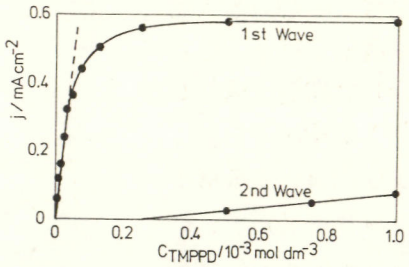


Fig.2. Dependence of the wave height observed in Fig.1 on the concentration of TMPPD.

1．小林，大野，水沢，電気化学，51，717（1983）．
2．小林，山内，大野，水沢，電気化学，52，372（1984）．

H.KOBAYASHI, S.KAWASHIMA, T.OHNO, S.MIZUSAWA

E 105

パラジウム イソシアニド錯体の電極反応

理化学研究所　　高橋勝緒、 松田 清、 山本育宏

1. はじめに

パラジウムの低原子価イソシアニド錯体、特に金属結合を持つクラスターの合成方法について、一連の研究を行なっている。これまでに、低原子価白金錯体の合成に関しては、水銀プール電極を用いた電解還元が有効な手段であることを示して来たが[1)]、パラジウム（Ⅱ）イソシアニド錯体（[$Pd\ Cl_2La_2$等）では、水銀との接触に伴う分解反応が進行し、合成上不都合を生じる。このような反応について、ポーラログラフ的手法を用いた解析を試み、リガンド置換基の影響、他の金属電極との比較を行ない、水銀電極との特異な相互作用についての知見を得たので報告する。

2. 実験

溶媒としてアセトニトリル、支持電解質として 0.1 M $n\text{-}Bu_4NClO_4$ を用いた。滴下水銀電極（DME）を用いた直流およびパルス・ポーラログラフィー、微小金属（Pt, Au, Ag, Cd 等）電極を用いたサイクリック・ボルタンメトリー（CVM）の測定を行なった。また、吊り下げ水銀滴電極（HMDE)を用いた電位ステップ・クロノアンペロメトリーも併用した。基準電極には $Ag\text{-}AgNO_3$（CH_3CN系）を用いたが、図中の電極電位Eは、飽和カロメル電極（水溶液系）基準で示した。

3. 結果と考察

図1は、白金電極を用いた、$Pd\ Cl_2La_2$(A) および $Pd\ Cl_2Lb_2$(B) のCVMの結果である。いずれの場合も、ほぼ－1Vに還元波のピークが現れる。これは、電極反応　$Pd(Ⅱ)+2e \rightarrow Pd(0)$　によるものと推定される。　この還元波は、Pt(Ⅱ)イソシアニド錯体の場合とほぼ同じである。

図2は、$Pd\ Cl_2La_2$(A)、$Pd\ Cl_2Lb_2$(B) および $HgCl_2$(C) の直流ポーラログラムである。(A),(B)が著しく異なるのに対し、(A),(C)に一致が見られる。また、$Pd\ Cl_2La_2$ アセトニトリル溶液は、水銀と混合しかくはんすると、黄色のPd錯体が分解して無色溶液に変化する。これらの結果は、(A)のポーラログラムが、$Pd(Ⅱ)+Hg(0) \rightarrow Pd(0)+Hg(Ⅱ)$ を前置反応とする、$Hg(Ⅱ)+2e \rightarrow Hg(0)$ の還元波であることを示唆している。この還元反応の限界電流領域におけるクロノアンペロメトリーの結果は、$HgCl_2$の還元と、$Pd\ Cl_2La_2$の場合が、ほぼ同様の電流－時間曲線を与えることから、律速段階は、$Hg(Ⅱ)+2e \rightarrow Hg(0)$ であると見なすことができる。

La : $CNC_6H_3(2,6\text{-}Me_2)$

Lb : $CNC_6H_2(2,4,6\text{-}t\text{-}Bu_3)$

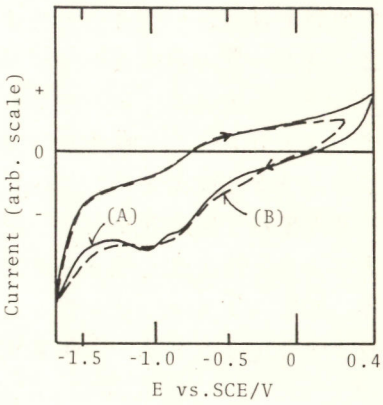


Fig.1 CVM for $Pt/PdCl_2La_2$(A) and $PdCl_2Lb_2$(B). [Pd]≃0.5mM Sweep rate=0.1V/s

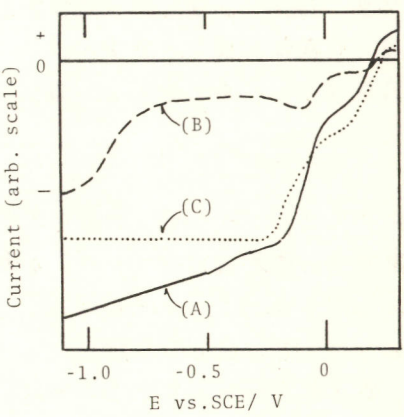


Fig.2 DC polarograms for DME/ $PdCl_2La_2$(A), $PdCl_2Lb_2$(B), and $HgCl_2$(C). [Pd] or [Hg]＝0.5～1.5 mM.

1) Y. Yamamoto, K. Takahashi, and H. Yamasaki, Chem. Lett.,201(1985).

Katsuo TAKAHASHI, Kiyoshi MATSUDA, Yasuhiro YAMAMOTO

E 106

電解還元1,1′-ビス(クロロメチル)フェロセン重合膜被覆電極上の電極反応

慶応義塾大学理工学部　西原寛、島野由岐、荒牧国次

1．目的　1,1′-ビス(クロロメチル)フェロセンの電解還元重合膜(PBCMF)は溶存種のレドックス反応の不可逆な電荷移動媒体となり、電子移動方向はフェロセン状態とフェリシニウム状態とで逆になることを報告した。[1] 今回、交流インピーダンス法及び回転電極を用いてPBCMF膜被覆電極上の反応を定量的に解析することにより、電極反応機構を明らかにすることを目的とした。

2．方法　電位掃引法により作成したPBCMF-GC電極[1]について、FRA(NFS-5720)を用いて交流インピーダンスを測定した。膜厚は3次元SEM(ELIONIX EMM-3000)及び触針計(SLOAN Dektak II)により計測した。また被覆電極を回転電極とし、ニトロベンゼン、キノンなどの溶液における限界還元電流を測定して解析を行なった。

3．結果　交流インピーダンス法で得られたCole-Coleプロットを Fig.1 に示す。有限拡散層モデルに基づく式(1)を用い

$$Z_F = R_{ct} + \sigma^{-1/2}\,\frac{\sinh(2\mu)(1-i) + \sin(2\mu)(1+i)}{\cosh(2\mu) + \cos(2\mu)}\,,\quad \mu = \delta(\omega/2D_{app})^{1/2} \qquad (1)$$

てFig.1(b)に示した等価回路についてシミュレーションによる解析を行ない、膜内の拡散係数 D_{app} と電気二重層容量 C_d を求めた。D_{app} は 10^{-10}～10^{-13} cm^2s^{-1}, C_d は 10^{-2}～10^{-3} $F\,cm^{-2}$ の値となり、C_d と Γ の間には比例関係がみられた(Fig.2)。この結果は、電解質の膜への透過が速く、電気二重層が膜-溶液界面に存在することを示唆している。Table 1 に、(2)式により解

$$\frac{1}{i_l} = \frac{1}{0.62nFA\alpha D_s^{2/3}\upsilon^{-1/6}\omega^{1/2}C_s} + \frac{1}{nFA\alpha k\Gamma_{ct}C_s} + \frac{1}{nFA\alpha D_{ct}C_t^{2}/\Gamma} \qquad (2)$$

析したニトロベンゼンの還元反応に対するPBCMF膜被覆電極の速度論的パラメータを示す。$k\Gamma_{ct}$ は $\Gamma > 3\times10^{-9}$ $mol\,cm^{-2}$ で 0.055 ± 0.013 $cm\,s^{-1}$ のほぼ一定の値となった。

膜厚測定においてリコー(株)大澤利幸氏に御協力を頂きました。深く感謝いたします。

1) H. Nishihara & K. Aramaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 709.

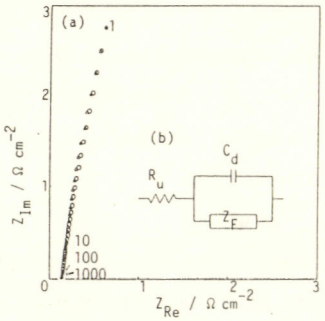


Fig. 1. (a) Impedance plane plot for a PBCMF-coated GC electrode with $\Gamma = 1.8 \times 10^{-9}$ $mol\,cm^{-2}$ at $E^{0'} = +0.525$ V vs. Ag/AgCl in 0.1 M Bu_4NClO_4-MeCN (○) with theoretical plots calculated from equation (1) for $R_u = 17\ \Omega$, $D_{app} = 6.4 \times 10^{-12}$ cm^2s^{-1}, $C_d = 2.95 \times 10^{-3}$ Fcm^{-2}, and $k_s = 4.4 \times 10^{-2}$ cms^{-1} (△). Numbers by points are frequencies in Hz. (b) Equivalent circuit of an electrochemical cell.

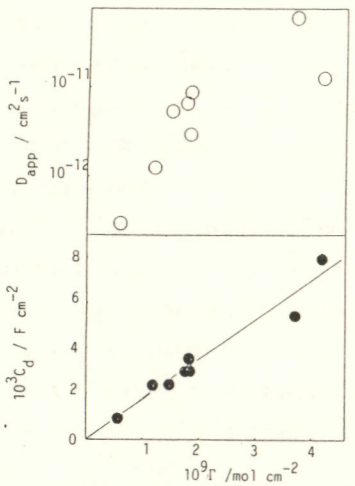


Fig. 2. Dependence of D_{app} and C_d to Γ for PBCMF-coated GC electrodes in 0.1 M Bu_4NClO_4-MeCN.

Table 1. Kinetic parameters for the reaction of PBCMF-coated electrode with nitrobenzene.

Sample	Γ /molcm^{-2}	α	$k\Gamma_{ct}$ /cms^{-1}	D_{ct} /cm^2s^{-1}
1	2.1	0.991	0.91	$<10^{-9}$
2	2.2	0.982	0.51	$<10^{-9}$
3	2.7	0.986	0.25	$<10^{-9}$
4	3.1	0.968	0.055	1.2×10^{-9}
5	3.1	0.908	0.049	$<10^{-9}$
6	3.2	0.917	0.066	$<10^{-9}$
7	3.5	0.800	0.043	$<10^{-9}$
8	4.7	0.820	0.065	$<10^{-9}$

H. Nishihara, Y. Shimano, and K. Aramaki

E107　ミセルに捕捉されたビオロゲン類の電気化学反応

東京工業大学工学部　菅　耕作、藤平　正道

1．アニオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)溶液中での各種ビオロゲン類の電気化学反応について報告する。

2．サイクリックボルタンモグラム(CV)の測定には、白金電極を用いた。支持電解質には0.1M Li_2SO_4を用いた。SDS濃度の異なる溶液中でのCVの測定は、ビオロゲンと支持電解質のみを含む溶液に、この両者とSDSを含む溶液を注射器で注入しながら行なった。測定に用いたビオロゲンは、ジメチルビオロゲン($MVBr_2$)，ジエチルビオロゲン(EVI_2)，ジプロピルビオロゲン(PVI_2)，ジベンジルビオロゲン($BeVCl_2$)，およびジヘプチルビオロゲン($HpVBr_2$)である。

3．各ビオロゲンのCVは、SDS濃度がcmc以下の時は、いずれも吸着による不規則な波形を示したが、cmc以上ではこのような影響はほとんど見られなかった。図1に、SDS濃度が0.1M，掃引速度0.1V/sの時の各ビオロゲンのCVを示した。また、図2には、これらのCVの還元側のピーク電流(i_{pc})のSDS濃度依存性を示した。MV^{2+}のCVはcmc以上では図1のような可逆な波形を示し、i_{pc}の値は図2のように減少して一定値に近ずく傾向を持つ。このような変化は水相とミセル相との間のMV^{2+}の分配平衡によって説明できる。EV^{2+}とPV^{2+}のCVは酸化側のピークが明確でないが、この傾向はSDS濃度が高いほど、また掃引速度が大きいほど顕著であり、酸化反応に先行反応があることを示唆している。この両者のi_{pc}のSDS濃度依存性はMV^{2+}と類似している。一方、BeV^{2+}，HpV^{2+}のCVはcmc以上でそのピーク電流が著しく小さいことが特徴である。HpV^{2+}の場合にはcmc以上でただちにこのようなCVを示す。BeV^{2+}の場合にはi_pが一度増加するが、このピークはピーク間隔が小さいことから吸着種によるものと思われる。以上の結果は、ビオロゲンのN置換基の炭素数が増加すると、疎水性の増大により、始めに還元体がミセル内部の反応しにくいサイトを占め、更に疎水性が増大すると、酸化体もそのようなサイトを占めるものとして理解できる。

最後に、ビオロゲンの試薬を提供して下さった東京工業大学化学工学科の大倉一郎氏に感謝します。

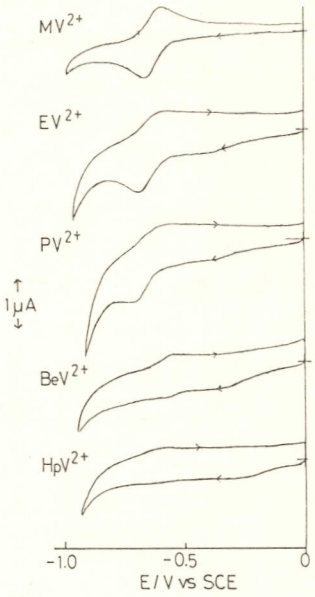


図1　0.1M SDS 溶液中のビオロゲン類のCV.

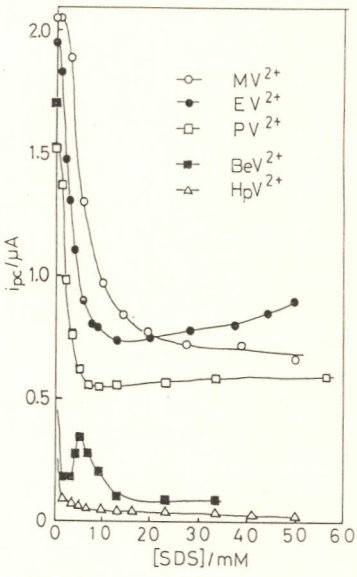


図2　i_{pc}のSDS濃度依存性.

K．Suga，M．Fujihira

E 108

ルテニウム(III)のβ-ジケトン錯体における置換基効果

遠藤 明，清水都夫，竹内 靖，星野由雅，○佐藤 弦
（上智大学理工学部化学科）

1. 目的　一連のアセチルアセトン誘導体を配位したルテニウム錯体の電気化学的性質に及ぼす配位子上の置換基の効果を系統的に調べ，規則性を見出すことを目的とした．置換基の効果は，おおむね，置換基のHammett定数によって記述できることがわかった．

2. 方法　混合配位子錯体を含む22種の錯体（Table 1）はruthenium blue法[1]で合成した．支持電解質溶液は，0.1 mol·dm^{-3} $(Et_4N)ClO_4$－アセトニトリル，基準電極は 0.1 mol·dm^{-3} $AgClO_4$（アセトニトリル）で，25 °Cにおいて測定した．

3. 結果　(1) ルテニウム(III)錯体は，少数の準可逆的な場合を除き，ネルンスト的な1電子酸化および1電子還元を示す．その可逆半波電位は，配位子上の置換基のHammett定数の和（$\sum\sigma$）と直線関係にある（Fig. 1）．ここでσとしては，β位の置換基についてはパラ位の値を，γ位の置換基についてはメタ位の値を用いるのが妥当であるように思われる．(2) 還元体（Ru^{II}錯体）のあるものは，Li^+ または Na^+ 2個までと会合する．1:1会合体は，$\sum\sigma$が小さいほど安定である傾向を示す．(3) なお，合成の際にも$\sum\sigma$が正のものほど容易であることが観察された．

Table 1 $E_{1/2}^{r}$ of $[Ru(R'\text{-}CO\text{-}CR\text{-}CO\text{-}R'')_3]$

	R'	R	R"	$E_{1/2}^{r}$/V reduction	oxidation
1	$-CF_3$	-H	$-CF_3$	+0.36	–
2	$-CF_3$	-H		-0.32	+1.22
3	$-CF_3$	-H		-0.33	+1.21
4	$-CF_3$	-H	$-C_6H_5$	-0.33	+1.28
5	$-CF_3$	-H	$-CH_3$	-0.45	+1.31
6	$-CF_3$	-H	$-C(CH_3)_3$	-0.53	+1.32
7	$-C_6H_5$	-H	$-C_6H_5$	-0.88	+0.68
8	$-C_6H_5$	-H	$-CH_3$	-1.02	+0.66
9	$-CH_3$	-H	$-CH_3$	-1.14	+0.63
10	$-CH_3$	-H	$-C(CH_3)_3$	-1.21	+0.60
11	$-C(CH_3)_3$	-H	$-C(CH_3)_3$	-1.44	+0.46
12	$-CH_3$	-Cl	$-CH_3$	-0.82	+0.80
13	$-CH_3$	-Br	$-CH_3$	-0.81	+0.79
14	$-CH_3$	-I	$-CH_3$	-0.84	+0.73
15	$-CH_3$	$-C_6H_5$	$-CH_3$	-1.21	+0.53
16	$-CH_3$	$-C_2H_5$	$-CH_3$	-1.34	+0.35
17	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	-1.30	+0.35
18	*trans*-(CF_3)-*cis*-(C_6H_5) $[Ru(acac)(bhfa)_2]$			-0.58	+1.06
19	*cis*-(CF_3)-*trans*-(C_6H_5) $[Ru(acac)(bhfa)_2]$			-0.59	+1.06
20	$[Ru(acac)_2(bhfa)]$			-0.85	+0.84
21	$[Ru(acac)_2(fhfa)]$			-0.61	+1.03
22	$[Ru(acac)_2(mClma)]$			-1.03	+0.68

1) A. Endo, et al., Chem. Lett., 1984, 437.

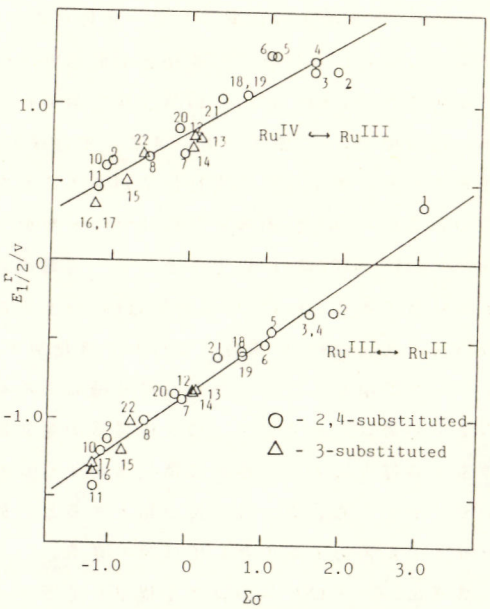


Fig.1 Dependence of $E_{1/2}^{r}$ on sum of the Hammett constants

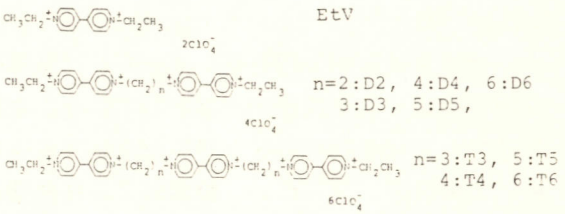
Akira ENDO, Kunio SHIMIZU, Yasushi TAKEUCHI, Yoshimasa HOSHINO, and Gen P. SATÔ

E 109

ポリビオロゲン化合物の電極還元反応

(東工大・資源研) 今林 慎一郎・喜多村 昇・田附 重夫
(東工大・総合理工) 徳田 耕一

1)目的　合成高分子、生体物質など複数の酸化還元活性点を持つ化合物の電極反応を解析することは、きわめて興味深い。活性点間に相互作用がなく、酸化還元に対し独立に振舞うならば、得られるボルタモグラムは1電子可逆波と同じになると考えられている。[1] しかし、活性点間に何らかの相互作用が存在する場合には、電極反応は複雑になることが予想される。仁木らは、4個のヘム核を有するチトクロムC3の電極反応の解析を行ない、4個のヘム核が相互作用により、各々異なる電位を持ち、それらは環境により変化することを報告している。[2] 今回、我々は種々のポリビオロゲン化合物の電極反応を観測し、化合物構造、溶媒により還元反応が変化することを見い出したので報告する。



EtV

n=2:D2, 4:D4, 6:D6
3:D3, 5:D5,

n=3:T3, 5:T5
4:T4, 6:T6

Viologen compounds and their abbreviations

$$V^{2+}\text{-}V^{2+}\text{-}V^{2+} \underset{E_1}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} V^{+}\text{-}V^{2+}\text{-}V^{2+} \underset{E_2}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} V^{+}\text{-}V^{+}\text{-}V^{2+} \underset{E_3}{\overset{e^-}{\rightleftharpoons}} V^{+}\text{-}V^{+}\text{-}V^{+}$$

Reduction potentials of viologen compounds in DMF

Red. Pot. V vs.SCE	D2	D3	D4	D5	D6
E_1	-0.310	-0.336	-0.370	-0.367	-0.380
E_2	-0.368	-0.315	-0.399	-0.410	-0.419
e_1	-0.327	-0.353	-0.388	-0.385	-0.398
e_2	-0.350	-0.297	-0.381	-0.392	-0.402

Red. Pot. V vs.SCE	T3	T4	T5	T6
E_1	-0.323	-0.254	-0.348	-0.371
E_2	-0.282	-0.376	-0.382	-0.402
E_3	-0.368	-0.410	-0.410	-0.432
e_1	-0.351	-0.382	-0.376	-0.399
e_2	-0.271	-0.376	-0.382	-0.402
e_3	-0.351	-0.381	-0.381	-0.403

* Reduction pot. of EtV is -0.406 Vvs.SCE.

2)方法　電極反応の解析は、ディファレンシャル・パルス・ポーラログラム(d.p.p)から、最小二乗線形Taylor微分補正法により行なった。測定は、0.1MTBAPを支持電解質として、DMFおよびDMF-H_2O(4:1)溶媒中で行った。

3)結果　測定に用いたポリビオロゲン化合物を上に示す。これら化合物では、ビオロゲン基の$2^+ \rightarrow 1^+$への還元反応は、上の様に2～3段階の素反応より成る。d.p.pより、各段階の電位E_1, E_2, E_3を評価した。結果を上表に示す。このE_1～E_3は、統計的要素を含んでおり、個々のビオロゲン基の電位に対応しない。そこで、0すべてのビオロゲン基は、還元前は等価である。0 1～2電子還元を受けた後、相互作用が生ずる。という仮定をおき、個々のビオロゲン基の電位e_1～e_3を見積った。表より、還元電位eは、メチレン鎖の長さにより、大きく変化することがわかる。また、D4, D5, D6, T4, T5, T6では、e_1～e_3はほぼ等しく、各ビオロゲン基間に相互作用がなく、独立に還元されることが示唆される。これに対し、D3, T3では、$e_2 > e_1$であり、2電子目の還元がより容易に行なわれることを示している。これは、ラジカルカチオン間の分子内会合体形成による安定化のためであることが、ラジカルカチオンの吸収スペクトル測定より、推測された。

1) J.B.Flanagan, S.Margel, A.J.Bard, F.C.Anson, J.Am.Chem.Soc. 100,4248(1978)
2) W.F.Sokol, D.H.Evans, K.Niki, T.Yagi, J.Electroanal.Chem. 108,107(1980)

Imabayashi Shinichiro, Kitamura Noboru, Tazuke Shigeo, Tokuda Koichi

E111

ＲＲＤＥによる金属材料の酸素還元能の検討

小山工業高等専門学校：°奥山　優、添野　悟、糸井泰彦

１．緒　言

著者らは前報で回転リングーディスク電極法（ＲＲＤＥ）に於いて捕捉率が理論値より小さな値を示す原因の一つとして、リング電極反応が必ずしもハイドロダイナミックな律速でなく化学反応の様な遅い反応に支配された場合に現われることを種々の電極材料を用いて実験的に示した。　酸素ガスの陰極還元反応は腐食系や燃料電池の電極反応として重要であるが、特に前者では単なる拡散律速として扱われることが多い。　しかし不動態化した電極では化学反応が律速する場合が往々にしてある。　この場合試料電極をリング電極として用いれば電極の酸素還元能を測定することが可能でないかと考え、実験的に確かめた。

２．実　験　法

酸素ガス発生のためのＰｔデイスク（３．０ｍｍ）と酸素還元用の試料リング電極（内径４．０ｍｍ、外径６．０ｍｍ）から成る回転リングーデイスク電極を作製した。　リング試料にはＡｕ，Ｐｔ，Ｃの他ＳＵＳ３０４ステンレス鋼を用いた。　溶液は０．５Ｍ硫酸アニオンを含みｐＨを０．３８～７．９に調整したものを用いた。　分極にはデュアルポテンシオスタットを使用した。　電極回転数は主として２０００ｒｐｍを用いたが、回転数の影響も調べた。　実験は全て精製窒素ガス気流中で脱酸素条件で行なった。　実験温度は２５±１度である。

３．実　験　結　果

Ｆｉｇ．（Ａ）はＰｔディスクによる酸素発生のアノード分極曲線とそれに応答した各種リング電極の酸素還元曲線を示している。　この時の溶液のｐＨは０．３８、リング設定電位は－０．２Ｖである。　（Ｂ）には見掛けの捕捉率をプロットしてある。　いずれも幾何学的捕捉率（０．４６）よりも小さく、かつリングの電極材料によって捕捉率は異なっている。　これは酸素還元反応がこれらの電極材料では化学律速であることを示していると考えられる。　ステンレス鋼ではｐＨの影響、リング設定電位の変化から不動態状態が活性態に比べ遙かに能率が悪く、またｐＨが大きい程還元速度が大きくなった。

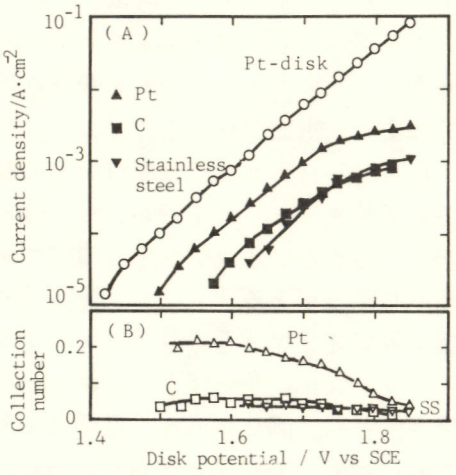


Fig. Polarization curves of RRDE for oxygen evolution-reduction using seneral kinds of ring materials (A) and collection number: N (B)

M. Okuyama,　S. Soeno,　Y. Itoi

E 112

不安定腐食における振動現象の解析(I)

職業訓練大学校，AHSジャパン*

°藤原隆雄，青柿良一，牧野徹*

1．目的　我々はこれまでに、ニッケルを例にとり不動態皮膜の破壊と修復プロセスに関する、不安定腐食について、電気化学的に種々のパラメーターの測定を行い検討してきた。今回は、電極電位をアノード方向に変化させた時に生じる電流値の振動について、測定されたパラメーターとの関係に検討を加えたので報告する。

2．方法　ニッケル板を、熱処理，電解ケンマ、超音波洗浄して、表面を一様に鏡面仕上げした後、ホウ酸緩衝液中でサイクリックに電位を変化させて、同一厚みの不動態皮膜を形成させた。これらの前処理終了後、NaCl＋NiCl₂混合溶液中で臨界孔食電位Ep(Pitting Potential)の塩素イオン濃度及びニッケルイオン濃度の依存性を調べた。さらに初期孔食電流J_oを、これがゆらぎにより生じているとの立場から測定した。

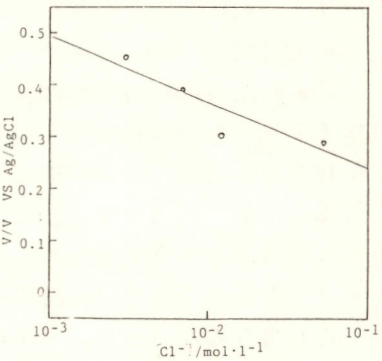


Fig.1 Epit 塩素イオン濃度依存性

3．結果　臨界孔食電位の塩素イオン濃度及びニッケルイオン濃度依存性をFig．1，Fig．2に示す。2つの図から塩素イオンだけでなく、ニッケルイオンにもEpは依存することがわかる。次に定電位でステップを加えJ_oを測定したところ、Fig．3に示すように振動電流が加わってくるのが観察された。この振動電流の振幅は電位をアノード側に上げてもほとんど変化しないことがわかった。J_oは平均の電流値から求めた。Fig．4に示すとおり、J_oはEpからアノード側に電位を上げるにつれて大きくなっていくことがわかる。現在、これらの実験結果を検討中である。

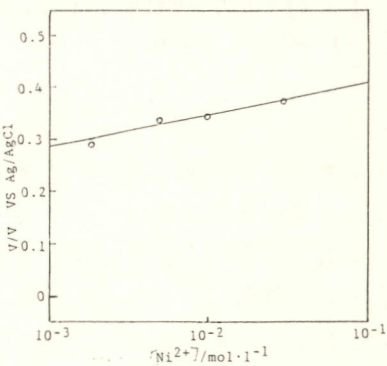


Fig.2 Epit ニッケルイオン濃度依存性

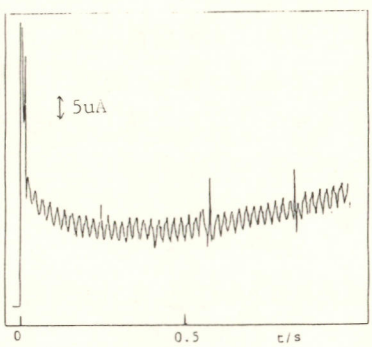


Fig.3 J_o測定チャート

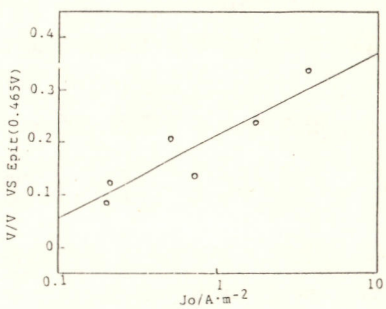


Fig.4 初期孔食電流

Fujiwara Takao，Aogaki Ryoichi，Makino Tohru

E 113

不安定腐食における振動現象の解析(II)

(職業訓練大学校・AHSジャパン)
°青柿良一，藤原隆雄，牧野徹

〔目的〕(I)でも述べたように、我々は従来から孔食が不働態皮膜の不安定破壊により生じるものであり、局部的な腐食の進行そのが界面に生じた非平衡ゆらぎそのものの成長過程を表わしているとの立場から種々の検討を行ってきた。孔食の進行による表面形態の変化は、いわばゆらぎの空間分布を反映すると考えられるが孔食にはすでに(I)で述べたように時間的な振動現象がしばしば付随してくる。振動現象が時間的秩序を表わし、空間的な分布が空間的秩序を意味すると考えると、空間的な形態の変化即ち空間的秩序が形成されるに従い時間的秩序である振動現象が生じてくると考えられる。このような観点から実験・理論の両面から検討を行ったので報告する。

〔結果〕まず、孔食によって生じる界面下の溶解金属イオン濃度の空間的分布、つまり界面での濃度ゆらぎの空間分布についての検討を行った。実験的な検討は(I)でニッケルの塩素イオンの存在下における陽極溶解に対して行われた。空間的分布をもつゆらぎを特徴づける最も重要な量の一つは空間的分布のパワースペクトル係数 $\sqrt{\alpha}$ である。この量は長さの二乗の次元をもち、従って $\sqrt{\alpha}$ はいわばゆらぎの空間的な大きさを意味するといえる。孔食の場合(I)の実験結果を理論的に検討した結果、二重層の外側の溶解金属イオン濃度 $C_m(\delta=\delta^+)$ をもとに

$$\sqrt{\alpha} \propto C_m(\delta=\delta^+)\,\theta(1)\left[\exp\left\{\frac{z_m F}{RT}\left(\frac{\partial Q_m^*}{\partial Q_m}\right)^{-1}V\right\}-1\right]\exp\left\{\frac{z_- F}{RT}\left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial Q_m}\right)^{-1}V\right\} \quad (1)$$

なる式で表わされることがわかった。ここでVは溶液沖合いを基準にした時の外部ヘルムホルツ面における電位であり、$\partial Q_m^*/\partial Q_m$ は溶解金属イオンの特異吸着についての係数、また $\partial Q_1^*/\partial Q_m$ は塩素イオンの特異吸着についての係数である。塩素イオンの特異吸着による係数は、このゆらぎが不働態皮膜を塩素イオンが攻撃することによって生じることを示している。$\theta(1)$ は孔食の全表面に占める割合である。孔食を特徴づける臨界核生成条件は $V=0$ の場合にあたる。このとき $\sqrt{\alpha}=0$ となるので、臨界条件下ではゆらぎの大きさは無限に小さくなり、いわゆる白色ノイズ状態になることを示すことになる。また $\sqrt{\alpha}$ の大きさを具体的に求めてみると大体 0.1 mm 程度で大きな値であることがわかった。このことから生じるゆらぎは溶液中の拡散に付随しているものであることが結論された。臨界条件から異なる方向に分極していくと(1)から

$$\sqrt{\alpha} \propto \exp\left[\frac{F}{RT}\left\{z_m\left(\frac{\partial Q_m^*}{\partial Q_m}\right)^{-1}+z_-\left(\frac{\partial Q_1^*}{\partial Q_m}\right)^{-1}\right\}V\right] \quad (2)$$

となる。現在、このような空間的秩序を表わす統計量と時間的振動との間の関係について検討中である。

Aogaki Ryoichi, Fujiwara Takao, Makino Tohru

E 114

金電析反応におよぼす緩衝剤の影響

関東学院大学　°伊藤政昭　山人嗣人
山王鍍金　岩城泰彦　荒巻芳幸

1. 緒言　最近の金めっきは、エレクトロニクスの急速な進歩に伴い、高度な技術が要求され高速部分めっきの技術が確立された。金めっき浴は、シアン浴の他に有機酸塩を主成分とする中性浴および酸性浴が使用されており、物性向上のために卑金属の共析などの研究がなされ、これらの成果は高速部分めっきの技術などに応用されている。しかし反応機構等に関する報告は少ない。そこで本研究では一般的に用いられているクエン酸系酸性浴、およびリン酸系中性浴での金電析反応を各種電気化学測定法より解析した。

2. 方法　電解液は、$KAu(CN)_2$ (Au として4～30g/l)、クエン酸塩($C_6H_5O_7^{3-}$ として、60～160g/l)、リン酸塩(PO_4^{3-} として20～120g/l)、pH 4.2 および6.8に調整した。作用極はニッケル、対極には白金を用い、液温40℃にて、回転電極法、界面インピーダンス法および電位走査法から各種速度論的パラメータを求め金電析反応過程の解析を行った。

3. 結果および考察　図1に、クエン酸系およびリン酸系でのインピーダンス軌跡のモデルを示した。クエン酸系では1～2種類の吸着過程を含む電荷移動過程が律速となり、リン酸系においては吸着過程は認められない。図2はリン酸系での電荷移動電流によるTafel plotを示した。この図より、Tafel式は過電圧450mV以上で成立した。この領域において解析したTafel b係数は約/40mV、化学量論係数は約1となった。クエン酸系で得られたパラメータも、ほぼ同様な値であったことから、両系とも(1)式が律速段階であると推定した。

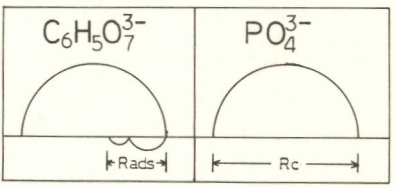


Fig.1 Models of impedance diagrams.

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

さらにクエン酸系に関しては、(2)式の様に中間成生物が吸着種として関与していると考えられる。[1]

$$Au(CN)_2^- \rightarrow (AuCN)_{ad} + CN^- \cdot (AuCN)_{ad} + e \rightarrow Au + CN^- \quad (2)$$

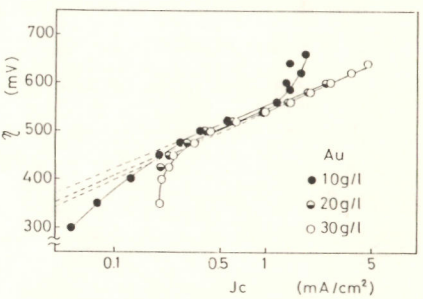


Fig.2 Tafel plot.(Impedance)

図3は、両系におけるRcと緩衝剤濃度の関係である。この図よりRcは両系とも緩衝剤濃度に対し同様な傾向が認められた。

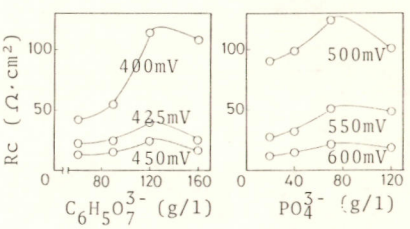


Fig.3 Effect of buffer concentration on Rc.

以上より、緩衝剤の違いは、吸着過程に影響を与えるが電荷移動過程および速度論的には、ほとんど影響しない。

1) E.T.Eisenmann; J.Electrochem, Soc., 125, 717(1978)

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

E 115　　亜鉛樹枝晶の電析とその電極反応パラメータ

埼玉大学　工学部　○野口文雄、張ヶ谷竜一、飯田武揚、三田村孝

1．目的　亜鉛樹枝晶の発生および成長に及ぼす電解条件（過電圧、浴温度、浴濃度）の影響を調査し、各種の電極反応パラメータと樹枝晶電析との関連性を明らかにする。

2．方法　電位走査法により硫酸亜鉛浴のカソード分極曲線を測定し、計算機シミュレーションにより移動係数、交換電流密度、拡散限界電流密度および活性化エネルギーを算出した。また、樹枝晶の構造をＳＥＭと透過ラウエ法Ｘ線回折試験により調べた。

3．結果　定電位電解における電流密度の経時変化の一例をFig.1に示す。0.7V 以下の低過電圧域では亜鉛多結晶の電着が起こり、電析物による電極表面積の増加に基づくわずかな電流上昇が観測された。 1.1V 以上の高過電圧域では、Fig.2aに示すシダの葉状の単結晶の樹枝晶が電析し、電解開始直後から急激な電流密度の増加が見られた。この場合、電場方向に沿う電析物の外方成長が著しく、析出物の先端には球拡散場が設定され、ほぼ活性化支配だけで定まる大電流が樹枝晶の成長先端に集中すると考えられる。従って、樹枝晶の電析で見られる電流密度の急上昇は単に電析物による電極面積の増加のみならず活性化支配下の電流が流れるためと推察される。電解時間を増すと沿面成長の割合が外方成長のそれを上まわり、Fig.2bのような(001)面から成る六角板を連ねた結晶がシダの葉状晶の表面に発達した。中間の過電圧域ではシダの葉状の樹枝晶と多結晶の析出が同時に起こり、電流密度のゆるやかな増加が観測された。交換電流密度と拡散限界電流密度は浴温度と浴濃度の増加により大きくなる傾向が認められた。交換電流密度より求めた速度定数の対数と浴温度の逆数には直線関係が成立し、直線のこう配より求めた活性化エネルギーは浴濃度の増加により減少した。また、活性化エネルギーの低い浴ほど樹枝晶は発生し易く、このことは樹枝晶成長が活性化支配下の電流密度で起こるという上述の考察を支持した。

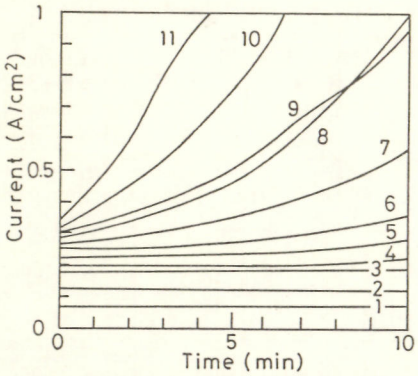


Fig.1 Variation of the current density during potentiostatic electrolysis in 1M $ZnSO_4$ at 30 °C.
Overvoltage(V) 1:0.3,2:0.5,3:0.7,4:0.8, 5:0.9,6:1.0,7:1.1,8:1.2,9:1.3,10:1.4,11:1.5

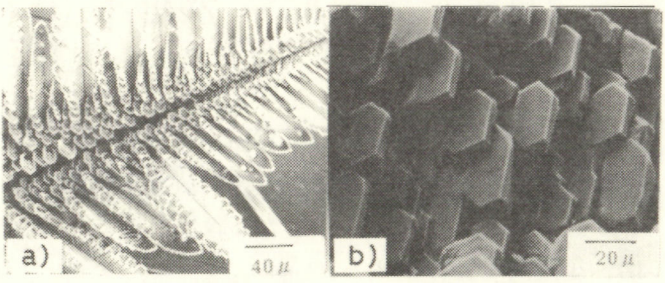


Fig.2 SEM of the zinc dendrite electrodeposited from zinc sulfate bath.
a):Fern-like zinc dendrite
b):Hexagonal plates on the surface of the fern-like dendrite.

F.Noguchi, R.Harigaya, T.Iida, T.Mitamura

E 116

パルス電解における金属イオンの移動速度

京都大学工学部　小川　真　石橋一伸
福中康博　近藤良夫

1. 目的：湿式成膜技術の有力な手段としてパルスめっき法が注目され、溶液内物質移動過程について多くの理論解析が行なわれている。しかしながらそれらの解析の多くは単純な拡散モデルに基づくものであり、その結果を実験的に検証した例は見当らない。本研究では、銅のパルス電解を行い垂直平板陰極近傍に形成される境界層内のCu^{2+}イオン濃度分布をホログラフィック干渉法を用いて測定し、金属イオンの物質移動過程について考察する。

2. 方法：幅5mm高さ80mmの垂直平板銅電極を0.05M硫酸銅水溶液中に設置し、25℃で矩形波によるパルス電解を行った。溶液中のCu^{2+}イオン濃度分布を測定するためにホログラフィック干渉法を用いた。

3. 結果：パルス電解を開始するとともに、陰極のごく近傍に電流の周期的な変化に伴う非定常的な濃度境界層が形成される。時間が経過するとその外側に通常電解と同様な一定厚さの濃度境界層が形成されることが観測された。(Photo) パルス電解の基本的な特徴は電流遮断時に濃度境界層内の析出金属イオン濃度分布が回復することであると考えられる。電極表面Cu^{2+}イオン濃度の過渡的な変化をFig. 1に示す。破線は実験値に合致するように境界層厚さを適当に与えたCheh[1]の計算値である。一点鎖線は垂直平板陰極に沿って一定の電流密度i_cの下で発達する非定常自然対流を伴うイオンの物質移動過程を示す。定常状態において達成される表面濃度が実験値と合致するように電流密度i_cを決定した。Chehの計算値は実測値と比較して、電解開始初期には減少速度が大きく、また後期には電流遮断中の濃度回復速度が大きい。これらは何れもモデルが自然対流を考慮していないことに基づくものと考えられる。一方、定常的な外部境界層の形成後における各パルス通電終了時の表面Cu^{2+}イオン濃度の測定値をパルス電流密度i_pの関数としてFig. 2に示す。電流遮断によりCu^{2+}イオン濃度がかなり回復することがわかる。

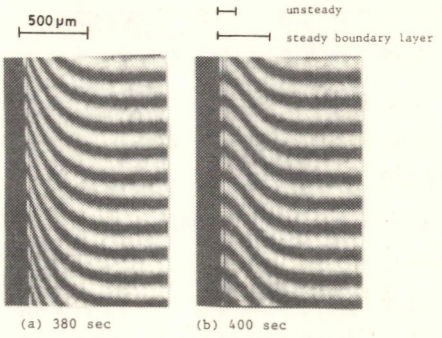


Photo. Holographic interferograms
(i_p = 2.0 mA/cm^2, T_{ON} = T_{OFF} = 20 sec)

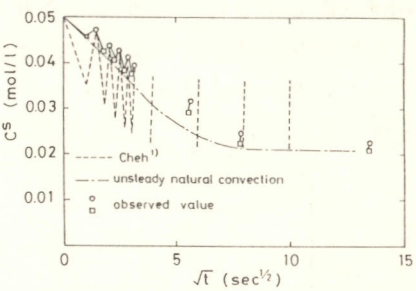


Fig. 1 Transient behavior of C^s
(i_p = 10 mA/cm^2, T_{ON} = T_{OFF} = 1 sec)

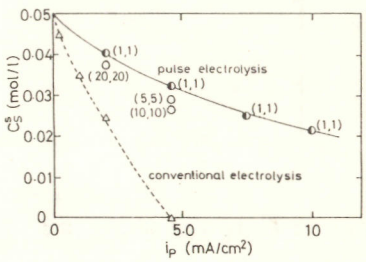


Fig. 2 Relationship between C_s^s and i_p under various (T_{ON}, T_{OFF})

1) H.Y. Cheh J. Electrochem. Soc. Vol 118 P551 (1971)

M. Ogawa, K. Ishibashi, Y. Fukunaka and Y. Kondo

E 117

不安定核生成電流の計算機シュミレーション(I)

°牧野 徹*, 青柿 良一

AHS ジャパン(株)*, 職業訓練大学校 化学系

目的　我々は平均一界面において核生成を伴う結晶成長を核生成ゆらぎ成分の成長によるとの立場から核生成条件と成長機構について理論的検討を行ってきた。その結果，核生成過程は全てゆらぎによって構成されることが判明し，電気二重層内での電子交換過程を導入することによって核生成の全ての過程を記述できる理論式ができあがった。そこで本発表では，先に計算機シュミレーションによる理論式の検討を行う多段階として必要な物理量及びパラメーターを実験的に求め，それらを用いて実際にシュミレーションを行うことにする。計算機実験はパート(II)で報告する。

方法　実験は白金極に銀を析出させることによって行った。電解質溶液は 1.0 M $NaNO_3$ と必要量の $AgNO_3$ で構成されている。白金極は実験ごとにクロム酸混液中で不純物等を取り除いた後，支持塩溶液中でサイクリック電圧を加えて電極表面を活性化した。

結果　銀イオンの交換電流密度及び電気二重層容量はクーロスタット法で求めた。また核生成が起る臨界条件である臨界核生成電位 E_{nuc} を銀イオンの各種濃度で測定し，そのプロット(図1)から dQ_m^*/dQ_H^*, dQ_i^*/dQ_H^* を求めた。ここで dQ_m^*/dQ_H^*, dQ_i^*/dQ_H^* は電極側の電気量変化に対するヘルムホルツ層内の銀イオン及びカチオンによる電気量変化の割合いを表わす。実験の結果 $dQ_m^*/dQ_H^* = 1.2$, $dQ_i^*/dQ_H^* = 0.0$ より $dQ_i^*/dQ_M^* = 0.0$ ($dQ_i^*/dQ_M^* = -(dQ_i^*/dQ_H^*)/\{1 + dQ_i^*/dQ_H^*\}$) となった。また核生成電流－時間曲線に現われる核生成電流の下限値を J_0 として各々の過電圧に対して J_0 を測定しプロットすると図のようになる。この J_0 は電気二重層内に存在するゆらぎの相関距離を表わすパラメーター α を決定する。以上のパラメーターの物理的意味については発表のとき説明する。

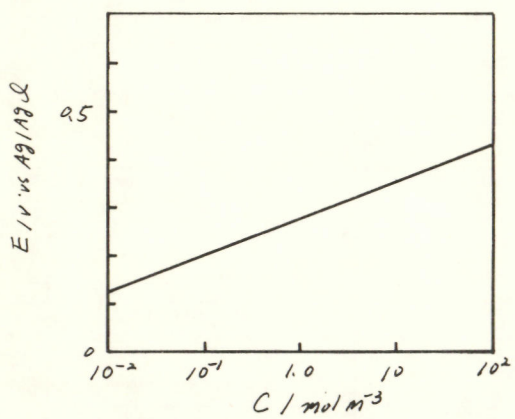


図1. 臨界核生成電位と銀イオン濃度との関係

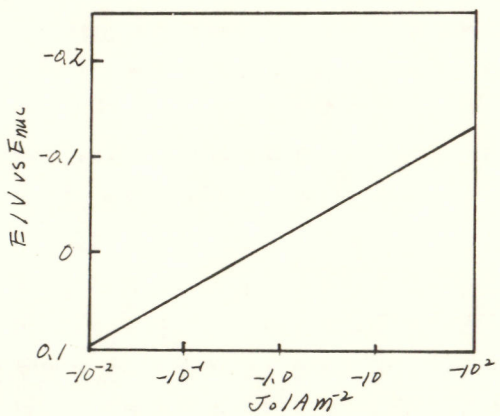


図2. 過電圧と J_0 の関係

T. MAKINO, R. AOGAKI

E 118

不安定核生成電流の計算機シュミレーション(II)

牧野 徹*, 青柿 良一

AHS ジャパン(株)*, 職業訓練大学校 化学系

目的　パート(I)で得られたパラメーター等を用いて計算機シュミレーションを行った。計算の結果，核生成電流が数10 msの範囲で減衰する過程を良く説明できることが分った。

方法　計算は下記の連立方程式を解くことによって行われる。

$$J_{act}(t) = J_{ex}\left[\frac{\theta}{\theta_{eq}}\exp\left\{\frac{2z_nF}{RT}\Delta\bar{\eta}_H^*\right\} - \frac{1-\theta}{1-\theta_{eq}}\exp\left\{-\frac{z_nF}{RT}(\bar{\eta}_2^* + (1-\alpha)\Delta\bar{\eta}_H^*)\right\}\right] \quad (1)$$

$$J_{nuc}(t) = J_{nuc}(0)\sqrt{\frac{f(t)}{f(0)}} - \sqrt{\frac{D_n f(t)}{\pi}}\int_0^t \frac{J_{nuc}(t')}{\sqrt{t-t'}}\,dt' \quad (2)$$

$$J(t) = J(t_0) - \frac{F_1(t)}{\alpha^*(t_0)}\left\{1 - \exp(-\alpha(t_0)(t-t_0))\right\} - \frac{1}{R_s}(H^*(t) - H^*(t_0)) \quad (3)$$

$$\Delta\bar{\eta}_H^*(t) = \int_0^t \frac{J - J_{act}}{C_H}\,dt \quad (4), \quad \bar{\eta}_2^*(t) = \int_0^t \frac{J - J_{nuc}}{C_D\left(\frac{d\theta_1}{d\theta_2}+1\right)}\,dt \quad (5)$$

$$H^*(\beta=0.1) = \frac{RT}{z_nF}\left(\frac{2\theta_{1m}^*}{2\theta_m}\right)\ln\frac{\theta(0)J_{nuc}(t)}{\theta(t)J_{nuc}(0)}\sqrt{\frac{f(0)}{f(t)}} \quad (6), \quad \frac{d\theta}{dt} = -\frac{J_{act}}{z_nFC_{ad\,max}^*} \quad (7)$$

ここで(1)~(7)式は電子交換電流，核生成電流，拡散電流，ヘルムホルツ層電位，拡散＝重層電位，濃度過電圧，界面の被覆率をそれぞれ表わす。

結果　図1に定電位ステップを加えたとき得られる電流－時間を示す。図中の領域(I)は電子交換電流と核生成電流が競合している場所であり，充放電過程にしてはタイムスケールが異なっている。図2は(1)~(7)式を解いて得られた電流－時間曲線であり，図1と非常に良く似た傾向を示していることが分る。

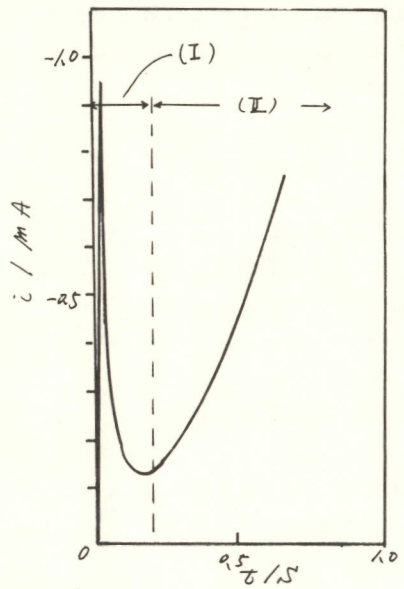


図1. 実験において得られる電流－時間曲線の例.

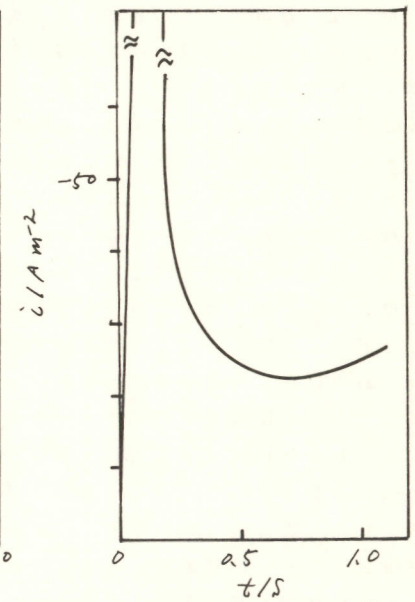


図2. シュミレーションによって得られた電流－時間曲線

T. MAKINO, R. AOGAKI

E 119

炭酸バリウムと二酸化チタンの反応によるチタン酸バリウムの生成

横浜国大環境研　　田川博章、橘千里
東海大工　　茂住泰寛、上田隆三

［目的］　チタン酸バリウムは、一般に炭酸バリウムと二酸化チタンの反応によって作られる。出発物質である二酸化チタンにはアナターゼのルチルへの相転移があって、炭酸ストロンチウムとの反応では 820°C付近において、この転移の効果と思われる現象、すなわち反応速度の温度依存性（活性化エネルギー）に違いのあることが見いだされた［1］。炭酸バリウムは 806°Cにおいて可逆的な相転移を起すので、この転移も反応速度に影響を与える可能性がある。そこで相転移の反応速度に与える効果に重点をおいて、炭酸バリウムと二酸化チタンの反応の速度と機構について調べた。

［方法］　試料として、炭酸バリウムとアナターゼ、またはルチルをモル比で 1 : 1 の割合に混合し、直径 7mm、高さ約 5mm、重量約 300mmの円筒形に 3ton/cm^2 の圧力にて成型したものを用いた。これを熱天秤(Cahn 社、型式1000）の竿の一端から釣り下げた白金ルツボ（直径10mm、高さ 7mm）に入れ、流速100 cm^3/min の二酸化炭素気流中、または空気気流中にて任意の温度にて加熱、反応した。反応率は重量変化から求めた。

［結果］　熱重量測定、いわゆるＴＧによると、炭酸バリウムと二酸化チタンとの反応は空気中にてアナターゼでは 620°C、ルチルでは 650°Cの温度付近から始まる。二酸化炭素中でもこの温度は殆ど変わらない。一定の温度における反応では 750°C以上において速度の測定ができる。反応率の時間に対する変化は一般に上方に凹の曲線になる。反応の機構、速度を求めるために、幾つかの速度式を調べた結果、(1) 式の "Jander" の式に適合することがわかった。

$$k_J t = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 \qquad (1)$$

Jander式が適用できることは反応が拡散支配で進行することを意味する。(1) 式の反応率と時間との曲線の勾配から反応速度が得られる。図１に二酸化炭素中における反応速度の温度依存性を示す。ルチルではln k-1/Tの関係は直線で与えられるが、アナターゼでは 806°C付近に段差のある２本の直線になる。アナターゼの場合の活性化エネルギーは、高温側では 220、低温側では 215 kJ/mol であって、両者の値は殆ど変わらなかった。ルチルでは 422 kJ/molであった。空気中での反応は、二酸化炭素中の反応ほど顕著にこの現象は見られなかった。恐らく炭酸バリウムの酸化バリウムへの一部解離が反応中に起るためであろう。炭酸ストロンチウムとアナターゼとの反応では 820°C付近に折点を有する２本の ln k-1/T 直線になるので、この原因としてアナターゼのルチルへの相転移によるという結論に達したが、炭酸バリウムとアナターゼの反応の場合には段差も大きく、活性化エネルギーの違いも殆ど認められないので、 ln k-1/T 直線の不連続性はアナターゼの相転移によるよりは、寧ろ炭酸バリウムの相転移の寄与によって生じるものと考えられる。

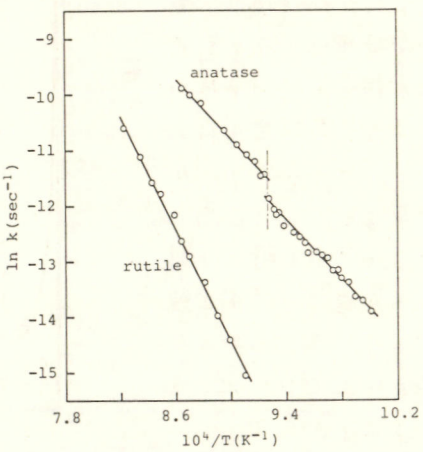


図１　$BaCO_3$とTiO_2との反応(CO_2中)

[1] 田川、五十嵐：第21回熱測定討論会、2207A (1985)

Hiroaki TAGAWA, Chisato TACHIBANA, Yasuhiro MOZUMI, Ryūzō UEDA

E 120

白金電極表面応力変化の圧電応答

（北海道大学工学部）○瀬尾真浩、牧野孝充、佐藤教男

目的　個体金属電極の表面応力は電極表面のエネルギー状態を反映する特性値であり、表面応力変化の測定より零電荷電位（ｐｚｃ）、電解質イオンの特異吸着、皮膜形成等の電極／水溶液界面の情報を得ることが可能である。　本研究では、表面応力変化を圧電素子からの電気的信号として敏感に検出する手法を用いて、硫酸水溶液における白金表面応力変化の圧電応答を調べた。

方法　電極として純度99.9% 以上の白金箔(20μmx5mmx20mm）を用いた。白金箔の片面にポリイミドの絶縁膜を介してセラミック圧電素子(1mmx5mmx20mm）を張りつけ、さらにエポキシ樹脂とシリコンシーラントで二重被覆することにより表面応力変化測定用電極を作成した。この白金電極を脱気した0.5mol・dm^{-3}の硫酸水溶液中に浸漬し、繰り返し電位走査法により分極曲線を測定し、同時に微少交流電圧(5mV,320Hz）を重畳することにより電極表面に生ずる応力変化を圧電素子からの電気信号としてロックインアンプにより検出した。

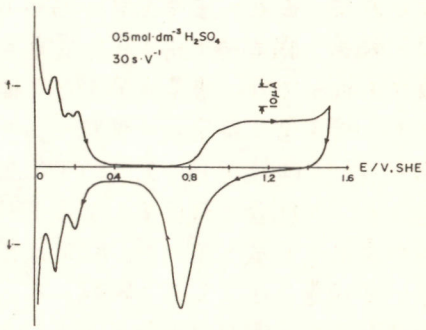


図１　白金電極の分極曲線

結果・考察　図１は0.5mol・dm^{-3}硫酸水溶液中、0Vから 1.55V(SHE）の電位領域で20回以上電位走査を繰り返すことにより得られた分極曲線である。図２は図１の分極曲線に対応して圧電素子からの電気信号の振幅、|A|、および位相、φ、を電位、Ｅ、に対してプロットした結果である。アノード方向では0.3Vと1.3V付近に、カソード方向では0.7Vと0.2V付近に、|A|の最小とφの急激な変化がみられる。原理的には、|A|は表面応力、γの電位微分、∂γ／∂Ｅに比例し、φは表面応力変化の方向を示す。従って、表面応力が極大および極小となる電位で、|A|は零となり、φは180°急激に変化する。図２より、|A|は必ずしも零に、φの急激な変化は180°にならないが、表面応力の極大が0.3V（アノード方向）と0.2V（カソード方向）に、表面応力の極小が1.3V（アノード方向）と0.7V（カソード方向）にあることが予想される。

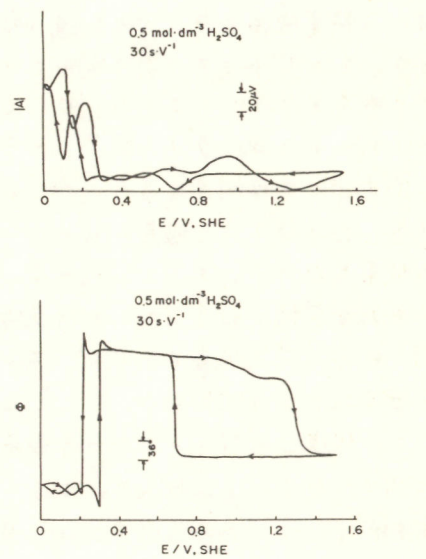


図２　白金電極からの圧電信号
（|A|：振幅、φ：位相）

Masahiro Seo, Takamitsu Makino, Norio Sato

E 121

金、銀、ニッケル電極における水分子吸着及びアニオン吸着と結晶格子ひずみとの関連について

北海道大学触媒研究所　大森唯義

1．目的　結晶ひずみを表面にもつ、金、銀、ニッケル電極（機械的に切断した断面を電極にしたもの）の電気二重層の微分容量対電位曲線には、零電荷電位近傍に，明瞭なハンプがみられる。本報では，これが水分子吸着によるものであることを明らかにし、吸着水分子構造及び水分子吸着がハロゲンイオンの特異吸着に及ぼす影響について述べる。

2．方法　電気二重層容量は Galvanostatic transient 法で広い電位領域で行った。

3．結果　銀電極で得られた電気二重層容量のハンプを計算で得たハンプと対比した。計算にあたっては、吸着水分子は三個の水分子からなるクラスターで、椅子型と舟型の二種類があり、1：1で吸着し、銀の表面には、(110)，(100)，(111)面がそれぞれ 0.46，0.23，0.31，の割合で存在するとし（Hamelin et al.），Damaskin[1] らが導出した式を用いた。結果は良く一致し（図1），従って，水分子吸着によるものと結論した。一方十分焼鈍処理をした、ひずみのない電極は上記の水分子吸着を示すハンプがみられない。この電極で 1N，pH～10 の Na_2SO_4，NaCl，NaBr，NaI のそれぞれの溶液で測定した微分容量曲線は，Cl^-，Br^-，I^- イオンの特異吸着を示す大きな鋭い特性ピークが観測される（図2）。しかしひずみのある電極では，NaCl，NaBr 溶液で、水分子吸着を示すハンプがあらわれ（Na_2SO_4 溶液で得られるハンプと殆んど一致する），図2でみられた Cl^- や Br^- の特異吸着を示すピークは消失する。このことから、ひずみのある電極に吸着した水分子は、吸着力がかなり強く、Cl^- イオンや Br^- イオンの吸着を妨げていることがわかる。しかし NaI 溶液では、ひずみのある電極でも I^- イオンの特異吸着を示すピークがあらわれ図2の I^- の特異吸着を示すピークと一致する。他方水分子吸着を示すハンプは消失する。このことから、I^- イオンは、Br^- イオンでは破壊されなかった水分子吸着層を破壊し、水分子と完全におきかわることがわかる。ひずみのない電極では、水分子吸着を示すハンプがみられず，Cl^-，Br^- イオンが容易に特異吸着することから、この電極では、一定の配向をもつ水分子吸着層が形成されないと考えられる。金、ニッケルについても，同様なことが言える。

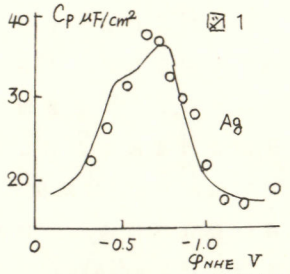


図1
(○) Experimental (1N. Na_2SO_4)
(—) Calculated

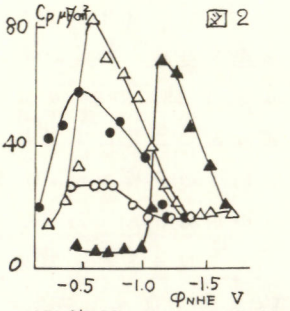


図2
(○) Na_2SO_4 (●) NaCl (△) NaBr (▲) NaI anneald at 400°C Ag electrode

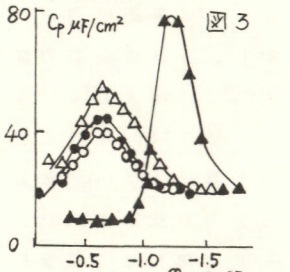


図3
(○) Na_2SO_4 (●) NaCl (△) NaBr (▲) NaI unannealed Ag electrode (cross section)

1) B. Damaskin, U. Palm and M. Salve. Elektrokhimiya, 12 232 (1976)

T. Ohmori

E 122

アルカリ水溶液中から金電極表面に吸着したCOの電位変調偏光変調スペクトル

(北大理，北大触媒研)○中島弘司，国松敬二
荒又明子，喜多英明

1．目的　前報[1]で．我々は，COがアルカリ水溶液中から金電極表面に非可逆的に吸着することを赤外反射分光法により明らかにし．吸着COの電位変調スペクトルを報告した。今回は．酸溶液とアルカリ性溶液における金へのCO吸着の違いを明らかにするため．アルカリ金属イオンを含まないアルカリ性溶液（水酸化テトラメチルアンモニウム溶液）からのCO吸着を赤外反射分光法により調べることを目的とした。

2．方法　赤外分光測定は前報と同様に行なったが．今回は．一定電位での吸着COの赤外吸収スペクトルを観測するため．偏光変調法も用いた。溶液は0.2Mの$(CH_3)_4NOH$で．COを飽和させた後．吸着電位を変えCOを約15分吸着させた後．表面吸着COの赤外分光測定を行なった。

3．結果と考察　図1，2に．電位変調スペクトルの吸着電位依存性を示した。電位変調は−0.1Vから+0.5V(RHE)に固定してあり．これらの結果より．吸着電位が−0.1Vのとき．スペクトルの強度は最大になり．CO吸着量が最も多いことが結論される。この結果は．カセイソーダ溶液中での電気化学的データ[2]と一致している。また．電位変調スペクトルの極大波数もNaOH水溶液中とほぼ同じである。これらの結果は．酸性及びアルカリ性溶液からの金へのCO吸着の違いは．アルカリ金属原子による金表面の修飾によるものではないことを示している。−0.1Vで吸着したCOのスペクトルの電位依存性は図3に示されている。これより．CO吸着層の酸化は0.8V付近で急速に進むことが結論される。また．酸化の進行による吸着率の減少に伴い．C−O振動波数が低波数側にシフトしていることから．酸化は吸着層の内部で一様に進行するものと考えられる。

図1

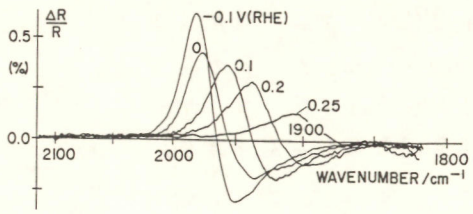


図1．図2．電位変調スペクトルに対するCO吸着電位の影響．吸着電位は図中に示す。

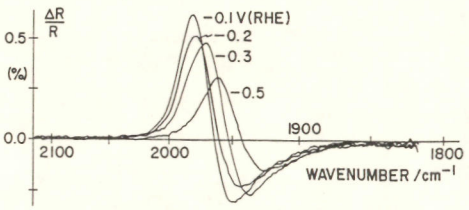


図3

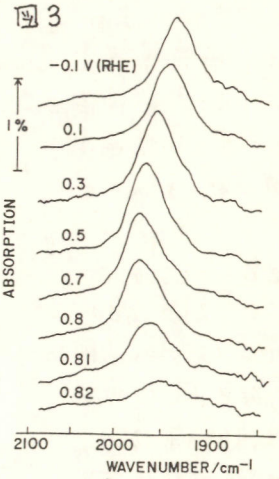


図3．−0.1Vで吸着した吸着COの偏光変調スペクトルの電位依存性

1) 中島．国松．荒又．喜多　第52回大会要旨集，P. 241．
2) H. Kita, K. Hayashi, H. Nakajima, J. Electroanal. Chem., 190 (1985) 141.

NAKAJIMA HIROSHI, KEIJI KUNIMATSU, ARAMATA AKIKO, KITA HIDEAKI

E 123　in-situ 赤外反射分光法による電気二重層構造の研究
－金電極/過塩素酸系の電極表面吸着水分子層の性質－

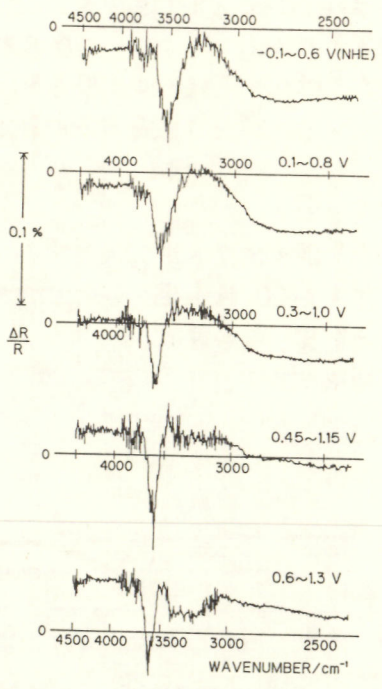
北大触媒研　国松敬二

1．目的　電極表面に吸着していると思われる水分子層の仮定は，古くから電気二重層理論の中心的な問題でありながら，その実体を分光学的にとらえた例はほとんどない。本報告の目的は，電位変調法を併用したin-situな赤外反射分光法により，金電極表面に吸着した水分子層の赤外吸収スペクトルを観測し，吸着水分子層の存在，及びその性質をしらべることである。

2．方法　分光観測は電位変調法を併用した赤外反射分光法によった。試験金電極は10mmφの円板を並ガラスに封じ込んで作製した。セルは金電極を対極として用い，白金の使用をさけた。溶液は1Mの過塩素酸を使用した。赤外窓はシリコン円板を用いた。

3．結果と考察　図1に，電位変調巾を0.1Vに固定し，電位領域をシフトした場合の電位変調スペクトルの変化を示す。スペクトルはO-Hの伸縮振動域のものである。この結果より，スペクトルは3600cm^{-1}付近の常に下向きの成分と，電位領域によって方向が変わる3250cm^{-1}付近のブロードな成分2つから成る。また，3600cm^{-1}付近のバンドの位置は高電位領域で高波数側にシフトする。これらの特徴は，得られたスペクトルが電極表面に吸着した水分子のものであることを強く支持する。これらのバンドは，その波数により，水分子のdimer（3600cm^{-1}）及びdimer以上のpolymer（3250cm^{-1}）によるものと同定できる。図2に，両バンドの吸収強度の電位依存性，及び金表面の反射率の電位依存性を示す。これは，図1及び他の電位変調スペクトルにより得られたものである。この結果によれば，dimerの強度は低電位側に向って増加するのに対し，higher polymerの強度は0.5V付近で極大になり，その両側で減少する。以上のように，in-situな赤外反射法により，電極表面吸着水分子層の性質が明らかにされた。

図1．電位変調スペクトル



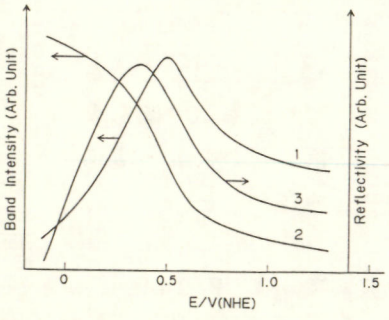


図2．3250cm^{-1}（1），及び3600cm^{-1}（2）のバンドの強度の電位依存性，(3)は電極の反射率の電位依存性を示す。

KUNIMATSU KEIJI

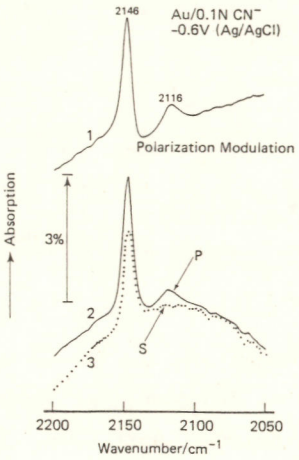
E 124　偏光変調FT-IR反射分光法による電極/水溶液界面現象の研究
(3) 金電極上の CN^- 吸着及び陽極反応

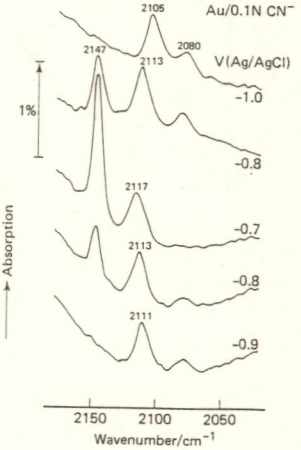
北大触媒研　○国松敬二
IBM San Jose研　関　元，W. G. Golden

1．目的．前報[1]で我々は．赤外及びRaman分光法で共通に観測できる系として．銀電極上の CN^- 吸着及び陽極反応の結果につき報告した．本報告では．金電極上への CN^- の吸着．及び陽極反応を赤外反射分光法によりしらべ．表面吸着種，陽極反応生成物の同定を行なってSERS (Surface Enhanced Raman Scattering) による結果と比較・検討することを目的とした。

2．方法．偏光変調FT-IR反射分光法による電極/水溶液界面の観測は前報と同様である。金電極は25 mmφの円板をKel-Fに封じ込んで作製した。またセルもKel-F製である．溶液は0.5 M K_2SO_4 に所定量のKCNを加えたものを用いた。

3．結果　前報で既に．10^{-2} N-CN^- 溶液中での偏光変調スペクトルの電位依存性を報告したが．それによると 2100 cm^{-1} 近傍の電位によりシフトするバンドと．−0.6 V (Ag/AgCl) 付近より正電位側で次第に強度を増し．且つ電位によりシフトしない 2146 cm^{-1} のバンドが観測される。図1は．0.1 N の CN^- を含む溶液中での −0.6 V における偏光変調スペクトルと．P及びS偏光を用いて観測された同電位でのスペクトルを各々示す。これより．2146 cm^{-1} のバンドはP，S両偏光によって観測されるので．表面吸着種ではなく．溶液中の化学種であると結論され．その波数より．$Au(CN)_2^-$ であると同定される。一方．2116 cm^{-1} のバンドはP-偏光のみによって観測されるので．表面吸着種の吸収バンドである。図2は．両バンドの電位依存性を示す。同図で 2080 cm^{-1} は溶液中の CN^- の吸収バンドである。これより．$Au(CN)_2^-$ のバンドの出現と共に．溶液中の CN^- は消費されてなくなるが．電位を負側に戻すと $Au(CN)_2^-$ のバンドの消失と共に再び 2080 cm^{-1} のバンドが現れる。したがって．CN^- の陽極反応及び生成物である $Au(CN)_2^-$ の還元反応は可逆的に行なわれると結論される。Heitbaumら[2]はSERSによる観測結果から電位によってシフトする 2100 cm^{-1} のバンドを吸着した $Au(CN)_2^-$ と同定したが．赤外法による図1，2の結果からは．吸着 CN^- と同定される。





1). 国松，関，W. G. Golden，
第52回大会要旨集，P.243.
2). H. BALTRUSCHAT, J. HEITBAUM,
J. Electroanal. Chem.,
157 (1983) 319.

KUNIMATSU KEIJI，SEKI HAJIME, W. G. Golden

E 201　電極上高分子膜中に固定された レドックス化学種の電極反応の交流インピーダンス法による検討

東京農工大工　○松井淳一郎，大坂武男，小山 昇

（目的）電極上に被覆したプロトン付加したポリ(4-ビニルピリジン)(PVP)膜中に固定した負価アニオン性金属錯体の電極反応を，ノーマルパルスボルタンメトリーおよび交流インピーダンス法によって検討した結果について報告してきた[1),3)]。ここでは，電極上電解重合ポリ(N,N-ジメチルアニリン)(PDMA)膜中に固定した $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ レドックス対の電極反応を交流インピーダンス測定により検討した結果について述べる。

（方法）前報[1),4)]に従って，PDMA膜の作製およびPDMA膜中に固定した $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ レドックス系の電極反応に対する交流インピーダンス測定を行なった。

（結果）炭素(BPG)電極上のPDMA膜中に静電的に固定した $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 系の電極反応に対する典型的な Cole-Cole プロットを Fig.1 に示す。膜内の電子移動反応を半無限拡散として取り扱うことができる周波数範囲においては，この場合の電極反応を Randles タイプの等価回路で近似できることがわかった(Fig.1A)。溶液抵抗，電気二重層容量，膜内電子移動に対する拡散係数および標準速度定数は，それぞれ 12Ω, 20μF·cm^{-2}, 1.1×10^{-9} cm^{2}s^{-1} および 2.6×10^{-4} cms^{-1} である。Fig.1A において，低周波数における 45° の勾配の直線からのずれは，膜内の電子移動反応が有限拡散になっていることを示す。さらに低周波数では，有限拡散の場合に期待される理想的な Cole-Cole プロットに近づくことがわかる(Fig.1B,C)。De Levie らにより提案された複素平面解析に従って，さらに詳しく Fig.1A の Cole-Cole プロットを解析した結果，この系の電極反応の等価回路を "Transmission line equivalent circuit" で表わすことができることがわかった。

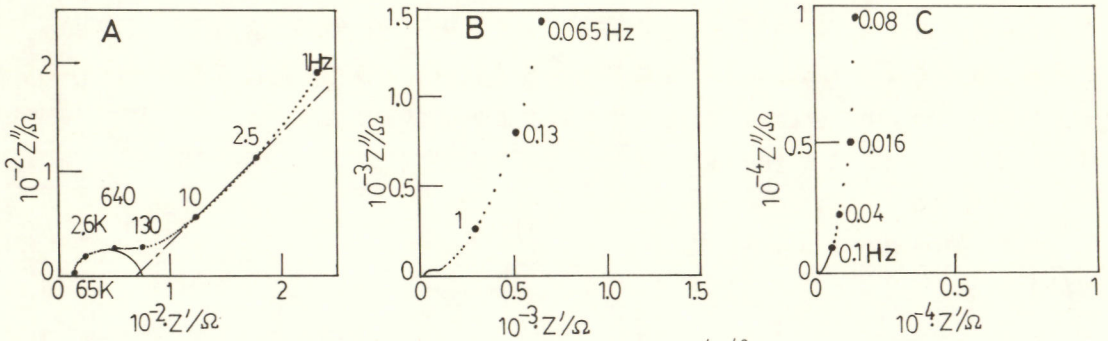


Fig.1 Cole-Cole plots for the redox reaction of the $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ couple confined to PDMA film on BPG electrode in a 0.5M Na_2SO_4 solution(pH1.0). $\Gamma^{poly}_{Fe(CN)_6^{3-}}=1.7\times10^{-4}$ mol·cm^{-3}. $\phi=1\times10^{-4}$ cm. E_{dc}= 0.296 V vs. SSCE. ΔE_{ac}= 5.0 mV.

1) N. Oyama, T. Ohsaka, M. Kaneko, K. Sato and H. Matsuda, J. Am. Chem. Soc., 105, 6003 (1983).
2) N. Oyama, T. Ohsaka and T. Ushirogouchi, J. Phys. Chem., 88, 5274 (1984).
3) T. Ohsaka, T. Ushirogouchi and N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., in press.
4) N. Oyama, T. Ohsaka and T. Shimidzu, Anal. Chem., 52, 1526 (1985).

J. Matsui, T. Ohsaka and N. Oyama

E 202

N,N-ジアルキルアニリン誘導体電解重合薄膜中に固定された レドックス化学種の電極反応

東京農工大・工　°岡島武義，大坂武男，小山昇

（目的）我々は、これまでに①N,N-ジアルキルアニリン誘導体の酸性水溶液中（pH 1.0）での電解酸化反応により、炭素電極(BPG)上に薄膜が生成すること、②生成した膜は、主鎖に正電荷を持つアイオネンポリマー構造であろうこと、そして③この膜被覆電極が多価レドックスアニオンに対して濃縮作用を持ち、アニオン交換特性を示すことを報告してきた。[1,2] 今回は、これらの膜内に静電的相互作用により多価レドックスアニオンを集積・固定した膜被覆電極を用いて、膜内電子移動反応及び電極／膜界面での不均一電子移動反応の速度論的パラメータを評価したので報告する。

（方法）膜被覆電極の作製方法は、前報に準ずる。[1] 膜内に固定される多価レドックスアニオンの濃度を変えるために、0.2～1.0 mM のレドックスアニオンを含む測定溶液中に、膜被覆電極を適当な時間浸した。測定溶液は 0.2M CF_3COONa-CF_3COOH 水溶液(pH 1.0)であり、多価レドックスアニオンとして $Fe(CN)_6^{3-}$, $Mo(CN)_8^{4-}$, $W(CN)_8^{4-}$ を用いた。膜内電子移動反応（見かけの拡散係数; $D_{app}/cm^2 \cdot s^{-1}$）の評価に対しては、ポテンシャルステップクロノアンペロメトリー，ポテンシャルステップクロノクーロメトリー，および ノーマルパルスボルタンメトリー(NPV)を、電極／膜界面の不均一電子移動反応速度論的パラメータ：標準電極反応速度定数; $k^\circ/cm \cdot s^{-1}$, 移動係数; α）に対してはNPVを用いた。

（結果）Fig.1 に典型的なノーマルパルスボルタモグラムを示す。これらの限界電流値のサンプリングタイム依存性の解析より膜内の電子移動反応は拡散律速であることがわかった。D_{app} の膜内活性種濃度に対する依存性を調べた結果、$Fe(CN)_6^{3-}$ と $Mo(CN)_8^{4-}$ のどちらの場合も、濃度の増加につれて D_{app} は減少した。(e.g. $C_{Fe}=4\times10^{-5}$ mol·cm^{-3} のとき $D_{app}=\sim10^{-8}$ cm^2·s^{-1} ⇒ $C_{Fe}=6\times10^{-4}$ mol·cm^{-3} のとき $D_{app}=3\times10^{-10}$ cm^2·s^{-1}) 調べた濃度範囲においては、$Mo(CN)_8^{4-}$ に対する D_{app} は $Fe(CN)_6^{3-}$ に対するそれより大きいことがわかった。k° および α の膜内活性種濃度に対する依存性を Fig.2 に示す。D_{app} と同様、k° もまた膜内活性種濃度の増加につれて減少する傾向が見られた。(e.g. $C_{Fe}=1.5\times10^{-4}$ mol·cm^{-3} のとき $k^\circ=1.3\times10^{-4}$ cm·s^{-1} ⇒ $C_{Fe}=7\times10^{-4}$ mol·cm^{-3} のとき $k^\circ=6.3\times10^{-5}$ cm·s^{-1}) α の値は、濃度に依存せずほぼ一定の値を示した。(e.g. $\alpha_c^{Fe}\simeq0.30$)

〔文献〕1) N.Oyama etal., Anal.Chem., 57, 1526 (1985).

2) T.Ohsaka etal., J.Electroanal.Chem., submitted (1985).

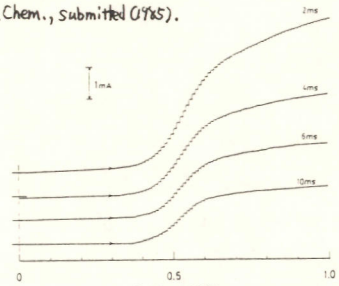


Fig.1 Typical normal pulse voltammograms for the oxidation of $Mo(CN)_8^{4-}$ incorporated into PolyN,N-diethylaniline) film on BPG electrode in a 0.2M CF_3COONa-CF_3COOH pH 1.0 solution. $C_M^{Poly}=5.1\times10^{-4}$ mol/cm^3.

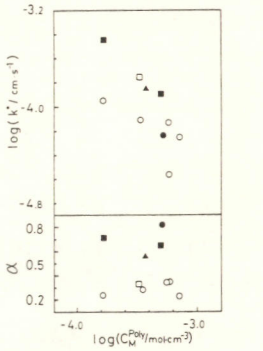


Fig.2 Dependence of k° and α upon the concentration of incorporated electroactive species. (○,●): $Fe(CN)_6^{3-}$, (□,■): $Mo(CN)_8^{4-}$, (▲): $W(CN)_8^{4-}$. (○,□): reduction, (●,■,▲): oxidation.

T.Okajima, T.Ohsaka, N.Oyama

E 203

電極上に被覆したペンダントビオローゲンポリマーの電極反応

東京農工大工，理研　°大坂武男，小山昇，山本久生，金子正夫

（目的）最近，我々は電極上に固定した各種ビオローゲン高分子の電極反応の速度論的研究に基づき，(i)電極／膜内ビオローゲンサイト（化学種）間の不均一電子移動反応および(ii)ビオローゲンポリマー膜内での均一電荷移動反応の速度とビオローゲンポリマーのモホロジー，支持電解質の種類および膜内ビオローゲンサイト（化学種）の濃度との相関性を明らかにしてきた[1)~3)]。本報告では，Fig.1に示すペンダントビオローゲンポリマー（PMV）膜被覆電極における(i)の標準反応速度定数 k° および移動係数 α，および(ii)の膜内均一電荷輸送に対する見かけの拡散係数 D_{app} とPMVのビオローゲンユニット導入率（X）との相関性について述べる。

（方法）PMVの合成，電気化学的実験および結果の解析は前報[1)~3)]に準ずる。

（結果）Fig.2は，D_{app}，k° および α の C^{obs}_{MV2+}（各種PMV膜内での電気化学的に活性なビオローゲンサイトの体積濃度）依存性を示す。D_{app} は C^{obs}_{MV2+} の増加とともに増加する。このことは，PMV膜内での電荷輸送へのビオローゲンサイト間の自己電子交換反応 electron self-exchange reaction の寄与を示唆し，この場合の膜内電荷移動過程は Dahms－Ruff モデルで説明できることがわかった。k° もまた C^{obs}_{MV2+} の増加とともに増加する。さらに，$\log D_{app}$ と $\log k^\circ$ との間には直線関係が成り立つことがわかった。また，α_c は C^{obs}_{MV2+} には無関係であった。これらの結果と，既に報告している他のビオローゲン高分子膜についてのそれとの比較検討についても述べる。

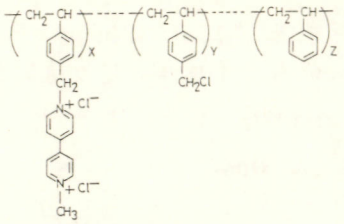


Fig.1 Structure of PMV.

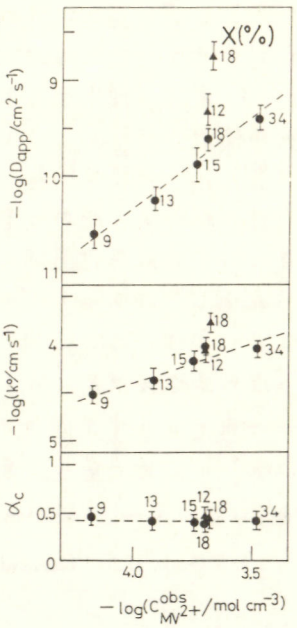


Fig.2 Dependence of D_{app}, k° and α_c on C^{obs}_{MV2+}. The percent loading of viologen site in PMV's (X) are indicated on each symbol. (●) Z=59, (▲) Z=50%.

1) T. Ohsaka, H. Yamamoto, M. Kaneko, A. Yamada, M. Nakamura, S. Nakamura and N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1844 (1984). 2) T. Ohsaka, K. Sato, H. Matsuda and N. Oyama, J. Electrochem. Soc., 132, 1891 (1985). 3) N. Oyama, T. Ohsaka, H. Yamamoto and M. Kaneko, J. Am. Chem. Soc., submitted.

T. Ohsaka, N. Oyama, H. Yamamoto and M. Kaneko

E 204

ナフィオン修飾電極上での微粒子金属析出（1）

（東北大工）○板谷 謹悟，内田 勇

1. 目的　演者等は修飾電極上での金属の電析をモルホロジー，ならびにエレクトロキャタリシスの立場から新しい形態の電極として詳細に検討している[1]。検討の対象になりうる修飾電極には，レドックスを含む有機及び無機高分子修飾電極，イオン交換性薄膜修飾電極等，多くの系が考えられるが，ここでは基礎的にも応用的にも重要と考えられるナフィオン系の高分子修飾電極上での電析過程を報告する。

2. 方法　基板には主としてGCを用いた。ナフィオン薄膜はエタノール溶液からGC電極上に作製された。その膜厚は2,000～8,000 Å程度である。白金の電析は主に$PtCl_6^{2-}$イオンを含む溶液中で行ったが，カチオンとなる白金錯体も使用可能である。金の電析には，$AuCl_4^-$溶液を，銀，ニッケルについては，その過塩素酸塩溶液を使用した。電析は主にCV法を用いたが，ダブルポテンシャルステップ法も併用した。

3. 結果　Fig. 1には，ナフィオン/GC上でのPt析出のSEM（Hitachi-H800）を示した。SEM像はナフィオン側から取られたもので，暗部はナフィオン面である。ナフィオン薄膜の断面SEM像から，白金の微粒子はGC面から成長し，膜中では約2,000 Åの直径を有する，比較的サイズの均一なモルホロジーを示す。Fig. 1の白色の球は，白金微粒子の膜中での成長が終り，面外に存在する白金粒子であり，以後は，ナフィオン面が白金によって完全に覆われてしまう。

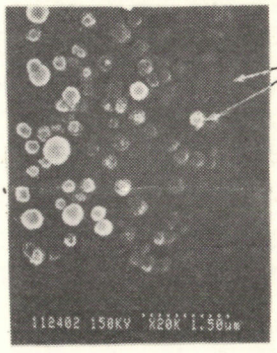


Fig. 1 Pt/ナフィオン/GC系のSEM像

以上の結果は，かなり一般的であり，Auの電析においても，Ptとほぼ同様のモルホロジーを示すが，Fig. 2に示した様にAuの場合は均一なサイズの粒子ではない。他のAg，Niについても同様なSEMによる検討を行った。

Ptの場合は水素吸着波が見られる為，真の総面積を求められる点，基礎的研究にとっても重要と思われ，水素電極反応の交換電流密度の詳細を検討している。

電析の初期過程である核成長とモルホロジーとの相関は，膜中での金属微粒子生成機構のカギも有しており，TEMを使用した数10 Å領域での検討が重要と思われる。

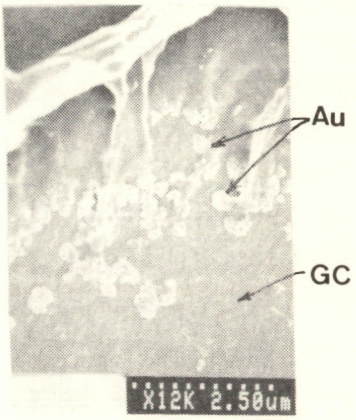


Fig. 2 Au/ナフィオン/GC系のSEM像

文献）[1]板谷，里，内田，"第52回講演要旨集" P220 (1985) 山梨

Itaya Kingo, Uchida Isamu

E 205

ナフィオン修飾電極上でのエレクトロキャタリシス（2）

（東北大工）°高橋秀行，板谷謹悟，内田勇

1. 目的　ナフィオン薄膜中に高分散された金属粒子（超微粒子）の触媒活性は興味ある内容を含んでいる。ナフィオン膜上に貴金属を無電解析出したSPE膜のモデル系ともなりうるであろうし，[1,2]高分散ナフィオン修飾電極自身，工業電解用電極，燃料電池用電極等に応用される可能性も大きい。ここでは，先に述べた方法によって得られるPt/ナフィオン/GC電極，Au/ナフィオン/GC電極の基本的特性について検討したので報告する。

2. 方法　検討した電極反応は，水素電極反応，酸素電極反応，塩素電極反応，COの酸化反応，メタノールの酸化反応である。使用した溶液，ガスは高純度品から調製したものであり，三回蒸留水を用いた。ナフィオン修飾Pt電極（ナフィオン/Pt）をモデル電極として使用した。

3. 結果

3-1　酸水素電極；Fig.1及び2には酸性溶液とアルカリ溶液中でのbare Pt及びナフィオン/Ptのバックグラウンドの CVを示した。まったく同様のCVがPt/ナフィオン/GC上でも得られる。弱酸性中でもbare Ptと同様となる。この結果をドナン平衡に対する理論的によって検討した。

アルカリ側での酸素発生反応のPH依存性から，対イオンとしてのOH⁻のナフィオン中での拡散係数はかなり大きい事が予想される。

分子状酸素の還元反応についてもbare Pt上での挙動と比較した。

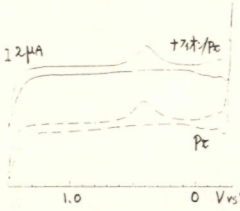


Fig.1　1N H_2SO_4 中のCV（v=50mV/s）.

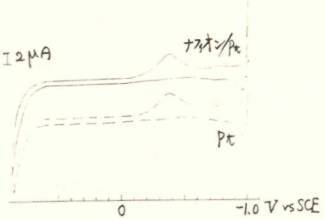


Fig.2　0.1N NaOH中のCV（v=50mV/s）.

その他の電極反応；メタノールの酸性中での酸化を検討した。Fig.3にはモデル系としてのナフィオン/Pt上でのCVを，bare Pt上のそれとの比較を示した。経時変化に関してもbare Ptと大きな差異はなく，単調な減少を示した。

COの酸化反応に関しての検討も行っている。

以上の様に，高分散状態でナフィオン膜中に担持された貴金属電極は興味ある新しい型の電極であり，基礎的検討さらには応用の展開がのぞまれる。

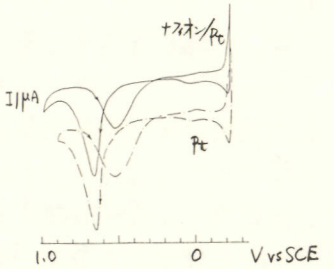


Fig.3　1M CH_3OH，1M H_2SO_4 中のCV（v=100 mV/s）.

文献　1）竹原，小久見，有機合成化学，43，575（1985）.
2）A.K.Aramata, H.Nakajima, F.Fujikawa, H.Kita, Electrochimica Acta, 28, 777（1983）.

Takahashi Hideyuki, Itaya Kingo, Uchida Isamu

E 206

H_2の陽極酸化中で観測される電位振動 (2) Pt上へのAg^+のUPD

北海道大学触媒研究所　小寺琢朗，○山崎忠良

目的　H_2の陽極酸化中，Pt上へのCu^{2+}のunder potential deposition (UPD)による電位振動について今年の電気化学協会大会で発表した。*) そこでは，Cuの吸着による阻害効果と，脱離による活性化によって電位振動が起ると仮定してその機構解明を試みた。本報告は，Ag線をモニター電極(M)として，溶液中のAg^+の減少量からPt上への吸着量を直接求め，上記の仮定を検証することを目的とした。

方法　図1に用いたセルを模式的に示す。試験電極(T)はPt網($42\ cm^2$)，対極(C)はPt/Pt網，参照電極(R)はPt/Pt線を用いた可逆水素電極である。溶液は約25ccの(0.1～1) M $HClO_4$ + (2.0×10^{-6}～2.0×10^{-5}) M $AgClO_4$である。流速(50～200) cc min^{-1}のH_2を流しながら，一定電流あるいは電流掃引法で陽分極し，電位の時間変化を記録した。同時にモニター電極の静止電位(ϕ_M)の変化から，溶液中のAg^+の濃度の減少量を測定して，吸着量を決定した。ϕ_MはH_2をHeに変えても変化せず，$Ag^+ + e \rightleftarrows Ag$ の平衡電位である。

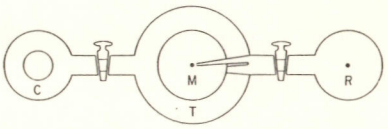


図1　電解セルの模式図

結果　図2，図3に4.5mA，5.5mAを流した時の定常波形とそれと連動したϕ_Mの波形の例を示す(1N $HClO_4$ + 9.6×10^{-6} M/ℓ $AgClO_4$，200 cc H_2 min^{-1})。この様な波形を解析した結果，①Cu^{2+}の場合と同様に定電流で電位振動が観測されるが，Ag^+のUPDのみならず，Ag^+のbulk depositionが見られる(図3)。後者は試験電極の履歴に大きく依存し又溶液中のAg^+の濃度が大きい程起り易い。②電流を大きくするとϕ_{MAX}は大きくなる。③H_2の流速を小にするとϕ_{MAX}は大きくなり，周期も長くなる。④Ag^+を含まない溶液中でのH_2酸化の電位(ϕ)と電位振動中のϕ_{MIN}を比べると常に$\phi < \phi_{MIN}$である。⑤電位上昇はAgの吸着によるPtの有効表面積の減少であるとして，Ag^+を含まない溶液中でのH_2酸化の曲線から電位振動中のϕ_{MAX}及びϕ_{MIN}でのAgの吸着率の変化($\Delta\theta$)を求め又ϕ_Mの変化からPt表面へのAgの吸着率の変化($\Delta\theta_{Ag}$)を求めた結果を表に示す。5.5mAの場合は，bulk depositionがあるので$\Delta\theta_{Ag}$の方が大きくなっているのを除いて両者がよく一致していることは，先の仮定が正しいことを示している。

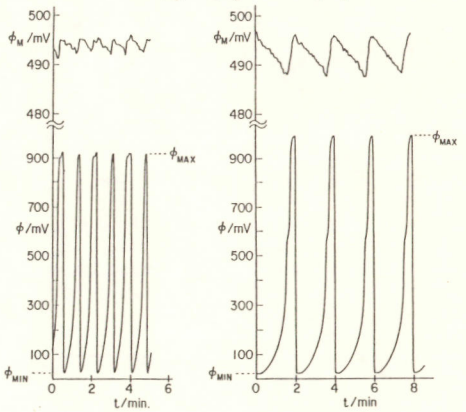


図2，図3　ϕおよびϕ_Mの時間変化

表．各電流iにおける$\Delta\theta$と$\Delta\theta_{Ag}$

i/mA	$\Delta\theta$	$\Delta\theta_{Ag}$
3.5	0.37	0.36
4.0	0.36	0.30
4.5	0.28	0.25
5.0	0.38	0.36
5.5	0.49	0.75

*) 電気化学協会　第52回大会
T. Kodera,　T. Yamazaki

E 207

黒鉛における硫酸の電気化学的インターカレーションと電極表面での温度変化

豊橋技科大　○前田康久，杉田哲也，稲垣道夫

1. 電極反応時における電極表面での温度変化を測定することは，反応に関する知見を得る上で重要である。本研究では，黒鉛における硫酸の電気化学的インターカレーションに伴う電極表面での温度変化挙動を検討した。

2. 温度検出用センサーとして2本のサーミスタ（室工業製 PXK-67）のそれぞれを電極表面および溶液バルク中に設置し，電極反応時の両者の温度差をブリッジで検出した。作用極にはグラフォイルおよびグラッシーカーボン電極（ともにみかけの面積 1 cm^2）を用い，白金を対極，飽和カロメル電極を参照極とした。電解液には10M硫酸を用い，温度を25°C一定に保った。

3. 図1はグラフォイルおよびグラッシーカーボン電極のそれぞれにつき，アノード定電流を一定時間（30秒）流した時の，電極電位および電極表面温度変化を電流値に対してプロットしたものである。グラフォイルでは1.5V付近にて電位がとどまる傾向がみられ，硫酸のインターカレーションがおこっていることを示唆する。インターカレーションがおこらないと考えられるグラッシーカーボンでは，電流の増加にともない電位は貴に移行した。この場合両電極ともに発熱がみられた。アノード電解後，カソード電流（グラフォイル：-4 mA，グラッシーカーボン：-1 mA）を30秒間流した時の電位変化および温度変化を図2に示した。グラフォイルでは電位変化は微小であり，この時吸熱が観測された。グラッシーカーボンでは電位変化が大きく，発熱がみられた。電極反応時に界面にて単位時間に生ずる熱は $Q = T\Delta S - IIn\eta - I^2R$（$\Delta S$：反応のエントロピー変化，I：電流，$\eta$：過電圧，R：溶液抵抗）であり，第2項，第3項は発熱となる。グラフォイルにおけるカソード過程でみられる温度変化では $T\Delta S$ の寄与が支配的と考えられ，硫酸のデインターカレーション過程においてエントロピーの増加がおこることが示唆された。

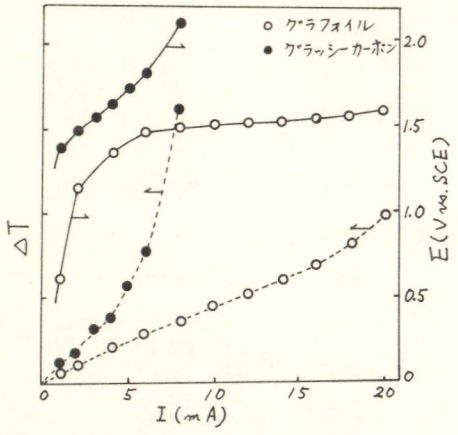


図1. I-E および I-ΔT の関係

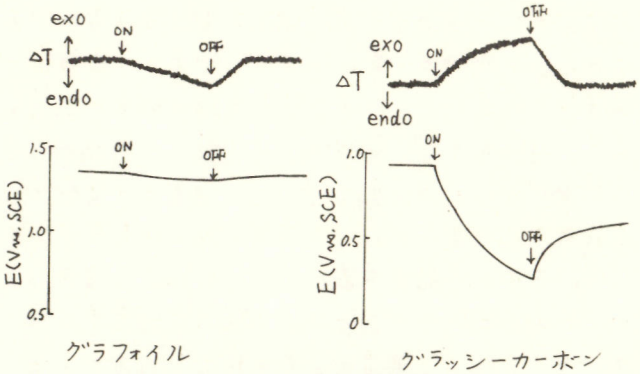


図2. カソード過程における電位変化および温度変化

Y. Maeda, T. Sugita, M. Inagaki

E 208

イリジウム単結晶高指数面における水素，酸素ボルタングラム

山梨大学工学部　○古屋長一，本尾　哲

〔目　的〕Pt単結晶表面の高指数面は水素波，酸素波の測定から，それらの表面はMONATOMIC HEIGHT STEPS から成りmiller index stepped surfaceに対応していることを明らかにした。本報告ではIr単結晶の（100）～（110）すなわち（100）晶帯軸上の高指数面についての単結晶面を作成しボルタングラムを測定し，水素波，酸素波からIr表面原子の配列状態について検討する。

〔実験方法〕Ir単結晶は酸水素炎中でIr溶解再結晶化し，3mm φの球状単結晶を作った。レーザー光像法により方位を決定し，ダイヤモンドカッターでカット，ダイヤモンドスラリーでラッピング，ポリッシングを行い，ガス炎中で1800℃ 3時間アニールを行った。 0.5M H_2SO_4 25℃，測定前に1800℃ 5sec 加熱後，H_2中で冷却し，ディッピング法でスイープ速度50mV／s でボルタングラムを測定した。

〔結　果〕Ir単結晶（100）晶帯軸でのボルタングラムを図1,図2 にに示す。0.35V 以下の水素波に着目すると，（100）では0.3V付近に 2つの鋭いピークを持つ。このピークは（110）へ変化するにしたがい，310mV の強吸着が減少，（410）でブロードなピークになり（110）でなくなる。

（15,1,0）で0.19V にちいさなピークが生じ（310）でブロードであるが極大となっている。0.12V での小さなピークは（610）で極大となり（110）でかなりブロードとなっている。（100）で80mVのピークは（15,1,0）でなくなり，60mVのピークが（410）で現れ（110）で極大となっている。

図3 に示すようにPt単結晶表面では（100）と（110）の中間で新たなピークが現れたが，Irでは明瞭なピークとならない。しかしながら（100）から（110）への変化は上記のように単調ではなく単に明瞭なピークとなっていないだけである。酸素吸着についても（100）から（110）までの変化は単調ではない。例えば（410）から（310）へのmiller index stepped surface上での変化はテラスの原子列の一原子列が減少するだけである。この変化に対応してボルタングラムも変化していることは，測定した高指数面がmonatomic height stepsで形成されていることを示している。

以上，Ir単結晶面を作成し，それらのボルタングラムの測定結果から（100）晶帯軸上のIr単結晶の高指数面もPt単結晶と同様monatomic heigt steps から形成されていることが明らかとなった。

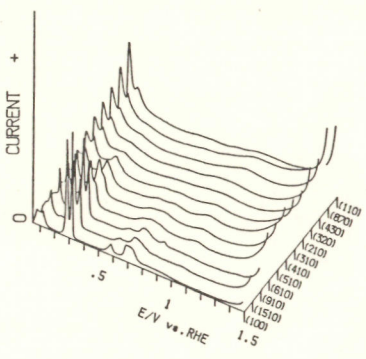


図 1

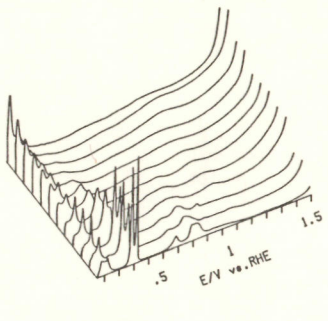


図 2

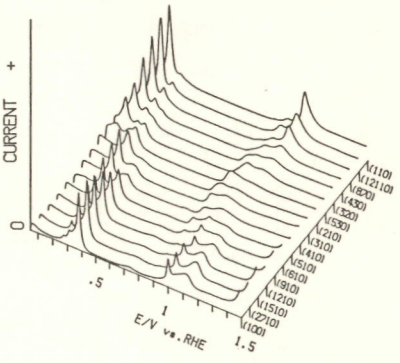


図 3

N. Furuya,　S. Motoo

E 209

ad-atomによるエチレンの接触還元

山梨大学工学部　○古屋長一，佐野嘉津江，茅野敏子
柴田正実，本尾　哲

〔目　的〕既に報告した如く，白金上のエチレンの電気化学的還元は，ad-atomの析出による表面サイトの幾何学的サイト制御により促進される。例えばCu ad-atomの場合，銅被覆率0.1 で極大値を与え，電流値は白金電極と比べ3倍に増加する。一個の ad-atomの占める白金サイト数と一個のエチレン分子の占める白金サイト数の差が水素吸着サイト産み出し，吸着エチレンと吸着水素の対の増加によって活性増加がもたらされる。白金黒上でのエチレンの水素ガスによる化学的還元反応に対しても電解還元に対すると同様に ad-atomの効果が現れるかどうかを調べた。

〔実験方法〕図1に示す反応器にPt黒と蒸留水を入れ，40℃に保ち，その中に ad-atom種を含む溶液を加え，水素を泡出させ白金黒上にad-atom を析出させ，ad-atom 修飾Pt黒を調製した。H_2を（$C_2H_4+H_2$）混合気体で置換した後，スターラーで撹拌し反応させる。エチレン1molと水素1molが反応するとエタン1molとなり反応器中は減圧となるので，その圧力変化を圧力センサで測定し，その時間変化から反応速度を求めた。実験に供した ad-atomと吸着サイト数S_Mは　Cu＝1.0，Ag＝1.12，Pb＝2.0，As＝2.5，Bi＝3.0 である。本法では，Pt黒内部まで ad-atomを被覆できない。この ad-atomで被覆出来ないPt表面積を実験的に求め，補正した。

〔結　果〕図2にCu ad-atomの被覆率と反応速度定数比k_{Cu}/k_{Pt}との関係を示す。反応速度はCu ad-atomの被覆で増加し，$\theta_{Cu}=0.05$で極大となり以後減少している。このCu ad-atomの効果は電気化学的にエチレンを還元した場合とほぼ同様であることが分かった。吸着サイト数の異なる ad-atomについて同様な実験を行い吸着サイト数S_Mと活性増加率の関係を求め図3に示した。電気化学的還元の場合と同様吸着エチレンのサイト数と析出 ad-atomのサイト数の差の大きいものほど活性増加率が大きいことが分かった。

以上の結果からPt黒上での水素ガスによるエチレンの還元反応に対する効果は電解還元と同様に ad-atomによる幾何学的表面サイト制御であることが分かった。すなわち，Pt表面ではほぼエチレンのみで占められ，水素分子からの水素吸着が律速である。 ad-atomが析出するとサイト数の差（$S_{C_2H_4}-S_M$）だけ水素吸着サイトになり水素吸着の増加と共に反応速度が増加するが，それ以上 ad-atomを析出させるとエチレンの吸着サイトが減少し，反応速度が減少する。

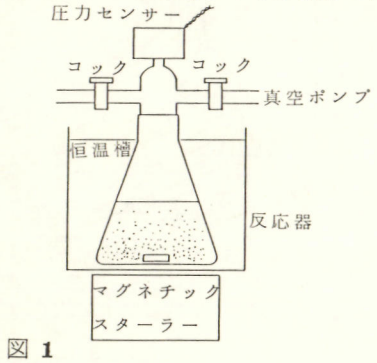


図 1

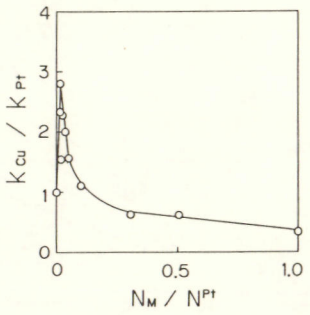


図 2

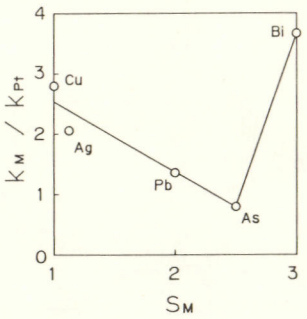


図 3

N. Furuya,　K. Sano,　T. Chino,　M. Shibata,　S. Motoo

E 211

白金単結晶の配列状態とギ酸酸化反応（その２）

山梨大学工学部　○本尾　哲，古屋長一

〔目　的〕平面に配列した白金サイトのギ酸酸化反応に対する触媒活性順位は（111）≈（100）＞（110），耐被毒性順位は（111）＞（110）＞（100）である。今回は〔001〕晶帯軸を持つstepped surfacesを用いて立体的に配列した白金サイトの触媒活性について調べ，既に報告した〔011〕晶帯軸を持つstepped surfacesの結果と併せて，サイトの立体的配置の触媒活性への影響を明らかする。

〔方　法〕用いた面のi-E 曲線を図１に示す。電解液：0.5M H_2SO_4 ＋ 1M HCOOH．温度：40℃．測定：表面ディップ法（at 300mV）．測定電流：Io；ディップ直後の電流値（清浄面の活性，外挿法による），I_2 ；２分後の電流値（被毒面の活性）．I_2 ／Ioをもってその面の耐被毒性の目安とする。空サイトの測定：I_2 測定後0.3Vから0.05V まで5V／s で掃引しQ_H より決定。（001）晶帯軸に属する，（100）から（310）までの各面は（100）テラスと（110）ステップ（以後Cステップ），（210）から（110）までの各面は（110）テラスと（100）ステップ（以後Dステップ）とからなる。ギ酸酸化に対する各面の I_2 とIoと，上記のCステップ，Dステップの増減との関係として整理する。

〔結　果〕図１に実験に用いた面のボルタングラムを示す。水素波は，主ピークの極大がそれぞれ（100），（410），（110）にある三つのグループに分かれている。酸素波もこれに対応している。〔001〕晶帯軸に属する14のstepped surface と（100），（110）の各面についてIoと I_2 を求めた。図２に I_2 とIoと面角度の関係を示す。Cステップの増加とともに I_2 は増加し，（310）に致って一定値になる。（530）から I_2 の減少が始まる。Dステップの増加とともに I_2 が減少する。

図３に，空きサイト当りの I_2 を面角度に対して盛った。実線は空きサイトの分率である。Cステップの増加領域では空きサイト分率の減少にもかかわらず I_2 は増加する。Dステップの増加領域では，空きサイト当りの電流の減少は著しくない。I_2 の減少はDステップの減少による。I_2 の増加，減少はいづれも構造的要因によるものである。前回の結果と併せ，次の結果が得られた。Aステップ及びCステップの増加とともに，耐被毒性は向上し，Dステップの増加により耐被毒性は低下する。Bステップの存在は耐被毒性の急激な低下を齎す。

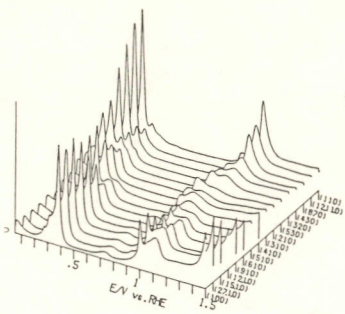


図 1

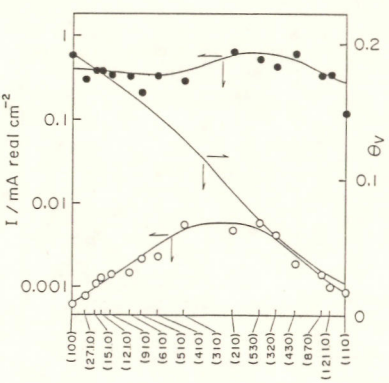


図 2

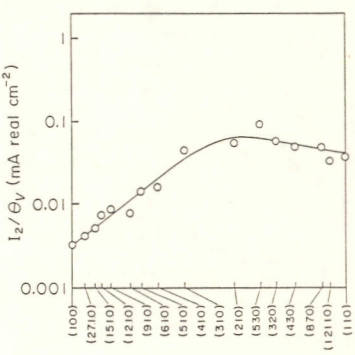


図 3

S. Motoo,　N. Furuya

E 212

白金電極のCO酸化に対するAg ad-atomの効果
— 酸・アルカリ電解液による比較

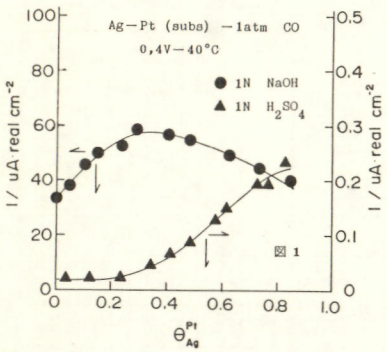
山梨大学工学部　○渡辺政広，本尾　哲

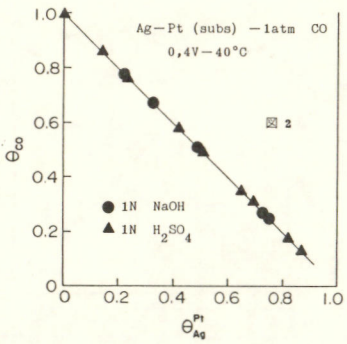
〔目　的〕先に，白金電極によるメタノール酸化に対してAu又はAg ad-atomがアルカリ電解液中でのみ賦活効果を示すことを見出した。この場合，液性がメタノールの溶存形態に及ぼす効果，あるいは ad-atomの挙動に及ぼす効果のいずれによりこの賦活効果をもたらしたか明らかでなかった。そこで液性の如何にかかわらず単一溶解形態を持つと考えられる単純なCOを反応物とし，液性によるAg ad-atomの賦活効果の違いと ad-atomの挙動との関係を明らかにする。

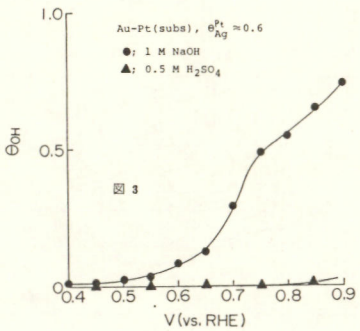
〔方　法〕10^{-5}M Ag_2SO_4 - 0.5M H_2SO_4 水溶液中で白金線電極に ad-atomを電着させた。Ag ad-atom被覆率は，ボルタングラム上の水素波の変化より次式で求めた。

$\theta_{Ag}^{Pt} = 1 - Q_H / {}_sQ_H$，　ただし ${}_sQ_H$，Q_H はそれぞれ清浄，およびAg ad-atom存在下の電極の水素脱着電気量である。作成された θ_{Ag}^{Pt} 既知の電極は，不活性ガス雰囲気下で，1atm CO をバブルした分極測定又はCO被覆率測定用セルに移した。分極特性は 30sごとに電位をステップさせ電流を測定し，白金サイト又は電極のCO被覆率は，カソーディクまたはアノーディクパルス法で求めた。Ag ad-atomの酸素種被覆率は，カソーディクスロースイープにおけるその還元電気量より求めた。

〔結　果〕図1 に θ_{Ag}^{Pt} とCO酸化活性の関係を示した。アルカリ中ではメタノール酸化におけると同様賦活効果が現れ，$\theta_{Ag}^{Pt} = 0.3 \sim 0.4$ において極大を示す。他方，酸性中では単味白金電極上でも酸化の起こる高電位に至るまで，顕著な効果は見出されない。図2 に θ_{Ag}^{Pt} とCOの電極被覆率の関係を示した。両電解液中において，全ての白金サイトがCOで被覆されていることがわかった。この時Ag ad-atomはCOに被覆されていないことがわった。COを含まない電解液中で ad-atomの酸素種被覆率を測定すると図3 の結果が得られる。アルカリ液中では比較的低電位から酸素種の吸着が起こり，酸性液中ではそれが全くないことがわかった。これらの実験結果より液性の違いは ad-atomの酸素種の吸着能に影響を与え，アルカリ中で ad-atom上に吸着した酸素種が隣接白金サイト上のCOを酸化することにより賦活効果がもたらされると考えることができた。







M. Watanabe,　S. Motoo

E 213

アルデヒド基に対する ad-atomの効果
— グリオキシル酸酸化について

山梨大学工学部　○柴田正実，本尾　哲

〔目　的〕ホルムアルデヒド（H-CHO），アセトアルデヒド（CH_3-CHO），プロピオンアルデヒド（C_2H_5-CHO）の順に，アルデヒド基に結合するアルキル基の炭素鎖を長くし，これらの酸化反応に対する種々の ad-atomの効果を調べてきた。その結果，共通した下記の特徴があることを明らかにした。

①酸素を吸着するGe，Sn，Sb ad-atomは賦活効果が著しく大きい。例外としてAs ad-atomの効果は小さい。

②酸素を吸着しない ad-atomについて：白金占有サイト数（S_M）が 3のBi ad-atomの賦活効果は大である。S_Mが小さいほど賦活効果は小さい。

今回はアルキル基のかわりにカルボキシル基を持つグリオキシル酸（HOOC-CHO）の酸化に対し，ad-atomの効果が同様の特徴を示すかどうかを明らかにする。

〔方　法〕1M グリオキシル酸を含む高純度H_2SO_4 水溶液（40℃）中において電位ステップ法により電位設定30秒後の酸化電流値を活性値とした。白金を素地電極とし ad-atom種はRu，Ag，Hg，Ge，Sn，Pb，As，Sb，Bi，S，Se，Te を用いた。

〔結　果〕図1に白金電極（破線）およびAg，Ru，Hg，Pb，As，Se，S，Te，Bi，Sb，Ge，Sn 被覆白金電極上の分極曲線を示した。白金上に ad-atomを析出させると，いずれも活性が増加する。電流値0.01 mAにおける過電圧の減少はGe，Sn ad-atomで0.8V，Bi，Sb ad-atomで0.6Vである。

電位0.45V における酸化電流値をS_M（ad-atom 1コが占める白金サイト数）に対して盛ると図2となる。酸素を吸着するGe，Sn ad-atomの効果は大である。Ru，Asの効果は小さい。また酸素を吸着しない ad-atomについてはBi ad-atomの賦活効果は最も大である。

以上のようにカルボキシル基を持つグリオキシル酸に対してもアルキル基を持つアルデヒド化合物と同様な結果である。これはアルデヒド基を持つ化合物に対する ad-atomの効果の特徴であることが分かった。

図 1

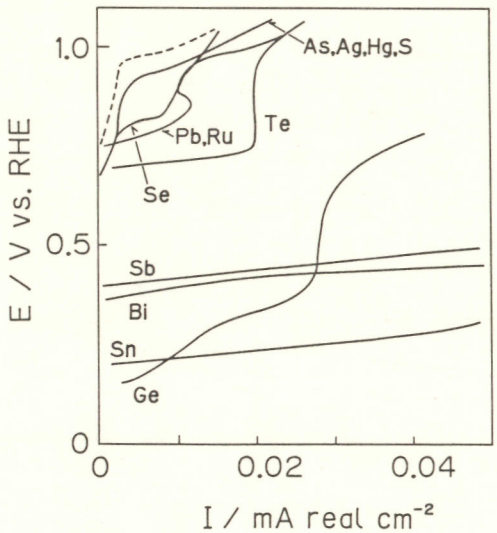
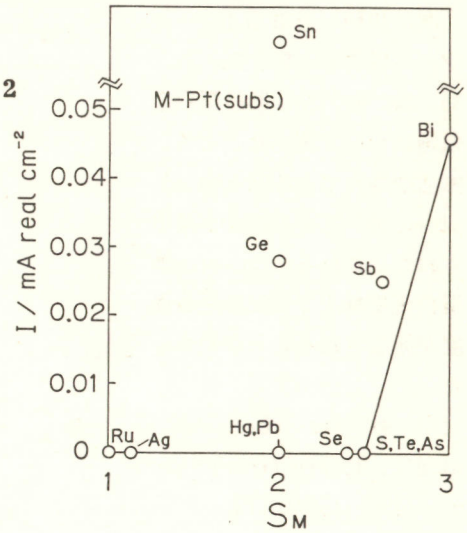


図 2



M. Shibata,　S. Motoo

E 214

ad-atom被覆白金電極上でのメタノール酸化生成物

山梨大学工学部　○柴田正実，本尾　哲

〔目　的〕メタノール酸化に対し，Sn，Ru ad-atomは大きな賦活効果を示し，Ge，As，Sbはわずかな賦活効果を示す。これに対し，Ag，Hg，Te，Bi ad-atomは被覆率の増加とともに活性を減少させる効果を持つ。一方，白金電極上の酸化生成物については高橋らにより明らかにされた（文献）。今回，我々はこれらの ad-atom被覆白金電極と白金電極について酸化生成物の相違が見られるかどうか調べる。

〔方　法〕実表面積 124.5cm²の平滑白金網電極を用いた。 5×10^{-6} M の ad-atomイオンを含む電解液中で ad-atomを析出させ，被覆率を測定した。電極をArガスで保護しながら0.87M メタノールを含んだ0.5M硫酸水溶液中へ移し， 0.55V (vs.RHE) で定電位電解した。セル容量は12mlで，反応温度は40℃である。所定電気量通電後，電解液を分取し，高速液クロを用いて定量分析した。生成物としてギ酸，ホルムアルデヒドのみが検出された。通電量からこれらの生成電気量を差し引いた値をCO_2 生成電気量とした。

〔結　果〕通電量と生成物濃度の関係を図１に示す。破線は白金電極でのギ酸（●），HCHO（▲），実線は被覆率0.53の Sn-Pt (subs) 電極上でのギ酸（○），HCHO（△）の濃度である。HCHO濃度は通電量とともに増大する。 Sn-Pt (subs) 電極の方が白金電極よりもその濃度は大きい。ギ酸濃度は白金電極の方が Sn-Pt (subs) 電極よりも大きい。 Sn-Pt (subs) 電極では約60クーロン以上で一定値となる。

Sn ad-atomについて，その被覆率に対して酸化生成物を調べ，その結果を図２に示した。電気量 550 クーロン通電後のHCHO，ギ酸の平衡濃度をおのおの三角，丸印で示した。HCHO濃度は被覆率の増加とともに増加し，被覆率約0.6 で最大となる。ギ酸濃度はこれとは逆に被覆率の増加とともに減少し，被覆率約0.5 で最小となり，次いで増加する。スズ被覆率により，生成物濃度が異なることがわかった。さらに比較のためにスズ被覆率に対する Sn-Pt (subs) 電極上の活性を同図に破線で示した。活性極大は被覆率約0.5 にあり，ギ酸生成量の極小とほぼ一致している。これより両者の密接な関係が示唆される。

次に初期（通電 5.8クーロン）生成物を，Sn，Ru，As，Sb，Ag，Hg，Te，Bi被覆白金電極について調べたところ，賦活効果大であるSnとRu ad-atomについてのみHCHOが検出された。これらの ad-atom被覆白金電極上ではHCHO生成速度が促進されることがわかった。

図 1

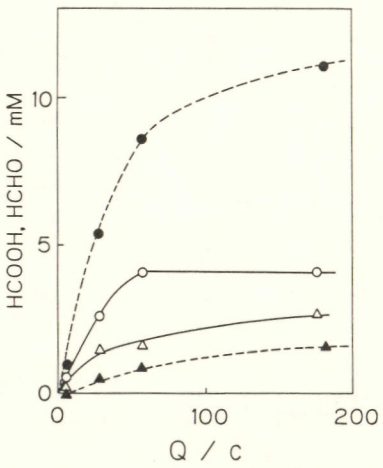
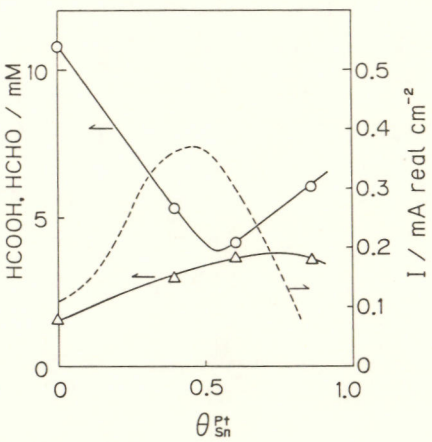


図 2



〔文　献〕Ken-ichiro Ota, et al., J. Electroanl. Chem., 179 (1984) 179.

M. Shibata, S. Motoo

E 215

薄層型温度差電池の電圧-電流特性

東北工業技術試験所　池左司民夫

電気化学的な非等温電池による熱電発電では、電極間隔を短くして薄層型の温度差電池とすることにより内部抵抗が減少するので出力を増大できる。この時、内部抵抗すなわち電圧-電流特性が自然対流のため変化することは既に報告した。この自然対流は、温度変化による電解質溶液の体積膨張によるものでなく、Soret効果及び濃度分極による密度差で起こっていることを見出したので報告する。

実験方法…全体が真鍮製で電極部分が金のセル(図1)を用いた。電極は水平に置いた。電極間隔は1mm，表面積は1.1cm²である。1Mの支持塩($NaNO_3$ or CsCl)と共に電極反応種として$Fe(CN)_6^{4-/3-}$を1mMor 10mMづつ含む水溶液をArで脱酸素して電極間に置いた。電流は電極間に一定電圧を印加してから3~5分後の定常値を測定した。

結果考察…非等温電池に流れる電流Iは、静的な条件では非定常熱力学より、

$$I = L_1\Delta T + L_2\Delta\mu + L_3\Delta\varphi \qquad (\Delta T: 温度差,\ \Delta\mu: 化学ポテンシャル差,\ \Delta\varphi: 電位差)$$

と表わせる。定常熱起電力ε_f及び内部抵抗rを導入すると

$$rI = -\varepsilon_f\Delta T + \Delta\varphi \qquad となるので、$$

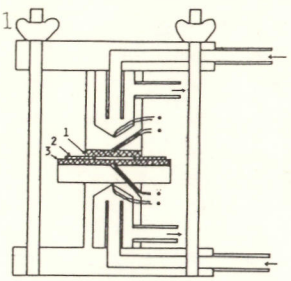
薄層型温度差電池の電圧-電流特性は温度差の向きによらずに等温セルと同じ傾きを持つ直線関係になることがわかる。(電位差が大きくなると濃度分極のため直線よりずれる。) しかし実際には図2に示すように温度差の方向で直線の傾きが異なる。下方温度が高いと、自然対流のため内部抵抗が小さくなる。体積膨張による対流の起こる臨界条件はレーリー数Ra

$$Ra = \alpha\rho^2 g\Delta T d^3/\mu k > 1700 \qquad (\alpha: 体積膨張率,\ \rho: 密度,\ d: 間隔,\ \mu: 粘性率,\ k: 温度拡散率)$$

で表わせる。CsCl 1Mでの値を代入すると$\Delta T = 80°C$が臨界温度である。実際には$\Delta T = 4°C$で対流が起きているのは一般的に臨界温度を下げる働きのあるSoret効果によるイオンの温度差拡散があるためと考えられる。

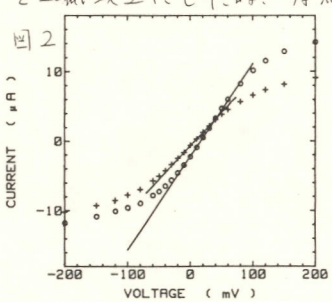
等温下でも、電位差を与えた時電極反応物の濃度差ができて密度差が生じ対流が起こり得る。図3に示す様に、上方を20mV以上にした時、対流が起こり急に電流が増加した。

図1



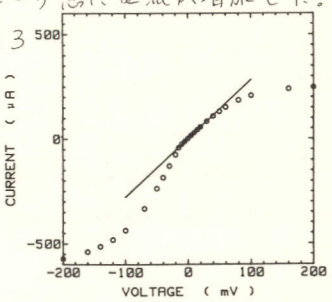
1 and 3: Au electrodes
2: spacer
*: thermocouples
← →: water inlets and outlets

図2



$Fe(CN)_6^{4-/3-}$: 1 mM,　CsCl: 1 M
+: ΔT = 4.3 °C
○: ΔT = -4.2 °C
T_0 = 25 °C

図3



$Fe(CN)_6^{4-/3-}$: 10 mM,　KCl: 1 M
T = 25 °C
ΔT = 8 °C

IKESHOJI, Tamio

E 216

Pt SPE膜電極上におけるメタノールからの吸着種の挙動

北大 理学部 ○中島弘司 喜多英明

1. 目的 メタノール燃料電池に関連した一連の基礎実験の一つとしてPt-SPE膜電極上でメタノールの酸化を行なった。より効率的な酸化の為の条件を検討することを目的としてカチオン交換型とアニオン交換型のSPE膜を用い酸中とアルカリ中の吸着種の挙動を観察した。吸着種のIRスペクトルと電気化学的挙動との対応も検討した。

2. 方法 カチオン交換型，アニオン交換型のSPE膜として各々Nafion 315（Du Pont社）旭化成A201を用いPtを約10mg/cm²無電解的にメッキ[1]して電極にした。メッキ面を電解用セルのガス室（試験電極室）に向けて電極を固定しメタノール蒸気をN_2ガスでガス室に導いて酸化した。電極表面における電気化学的挙動は主に電位走査法で観測した。実験は全て室温にて行なった。

3. 結果 (i) 0.4～0.1 V (RHE) にメタノールからの吸着種の酸化電流が見られCOの場合に比べ吸着種はより負電位で酸化される。水素吸着量の減少から見積ったメタノールからの吸着種の被覆率は70%以下であり、吸着電位を0.4 Vより正にするにつれて減少した。IRスペクトルの強度も同じ電位依存性を示した。IRスペクトルの波長領域はCOの場合と一致し，メタノールからの吸着種はCOと思われるが，なお検討中である。

ii) メタノールの酸化は，Pt-Nafion 315電極上ではアルカリ性溶液（1M NaOH）中より酸（0.5M H_2SO_4）中で速みやかに進行し（図1），1 V以上の直線領域では見かけの反応抵抗が約0.4 Ωとなって反応が膜抵抗で支配されているとがわかる。しかしメタノールからの吸着種はアルカリ性ならばLamyら[2] Bedenら[3]の指摘するようにメタノールの酸化において阻害効果を示さないのに対して酸中では反応を阻害する。（図2） なお、Pt foil電極で既に報告されているように1 Vより正電位において電流の振動現象が見られた。

iii) ラフネスファクターはNafion 315ではアルカリ中より酸中において大きい。

その他 SPE膜電極の電顕写真についても紹介する。

1) 竹中，鳥養 特許公報 昭55－38934

2) C, Lamy, J.M. Leger, and J. Clavilier J. Electroanal. Chem, 135, 337 (1982).

3) B. Beden, F. Kadirgan C. Lamy and J.M. Leger, ibid. 141, 171 (1982)

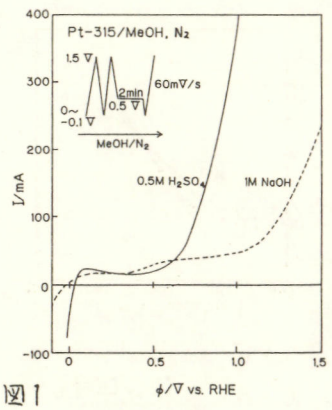


図1

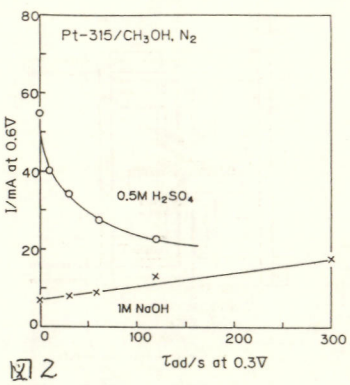


図2

HIROSHI NAKAJIMA, HIDEAKI KITA

メタノール酸化，SPE膜電極

E 217

白金電極上のギ酸の酸化

北大 理学部 ○喜多英明, 中島弘司

1. 目的　メタノール関連物質の1つとしてギ酸を選び，その酸化に対して有効な電極触媒，反応条件および反応機構を明らかにし，従来のCO酸化と比較することを目的とする。本研究はメタノール燃料の有効利用に関する一連の研究の1つである。

2. 方法　通常の3極室型セルを使用。試験極は平滑Ag，Auおよび Pt．対極は白金黒付白金。参照極は可逆水素電極。電解液は 1M $HClO_4$ および 1M NaOH．ギ酸濃度は 5×10^{-4}～1×10^{-2}M．He飽和．測定は主に電位走査法により，120mV·s^{-1}の速度で行なった。室温。

3. 結果

i) 最も触媒活性の高い金属は Pt であり，酸中よりアルカリ中で低い活性を示す。このことは先に行なったCO酸化に対して Au が最も高い活性を示し，酸中よりアルカリ中で高い活性を示すことと異なる。

ii) Pt電極・酸中の代表的なボルタモグラムを図1に示す．同図よりピーク I～V の存在がわかる。種々条件下の測定から次のことが明らかとなった。

I ……bulk HCOOH の酸化．ピーク II の生成によって阻害される。

II ……電位 Φ < 0.4V の領域で生成．約 0.85 V で酸化除去される。この吸着種を $X_1(a)$ で表す。

IV,V ……表面酸化層の還元と同時に進行する bulk HCOOH の酸化であり，表面酸素 O(a) の還元が関与するため2つのピークに見える。

iii) IV のピーク電位で scan を止めると電流は減少し，他の阻害種 $X_2(a)$ の存在することが予想される．10分後 anodic および cathodic scan したときのボルタモグラムを図2に示す．$X_2(a)$ は電気化学的に酸化・還元されず，また H(a) の生成を阻害しない。図中の ΔI を保持電位の関数として測定することにより，$X_2(a)$ は 0.3～1.0V の範囲で生成することがわかった。濃度および pH 依存性その他についても論ずる。

図1　Pt, 0.003M HCOOH+1M $HClO_4$, 120mVs^{-1}

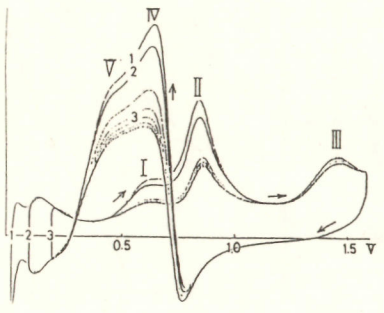
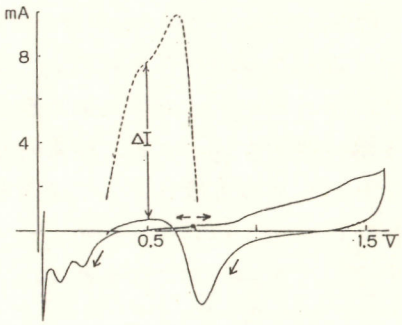


図2.　Pt, 3mM HCOOH+1M $HClO_4$, 10min at 0.7V, then±120mVs^{-1}



HIDEAKI KITA ,　　HIROSHI NAKAJIMA

E218 白金-スズ修飾白金-SPE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

［緒言］ CH_3OH 電解酸化反応に対するPt-SPEの触媒活性低下はPtに比べて小さい．すなわちPt-SPEの活性は持続性がよいことはすでに報告されている．しかしその活性はPt/SnやPt-Sn oxideにはおよばない．そこで我々はPt-SPE表面にPt/Sn層を電着してその電極上での本反応の挙動を観測し，その結果をpt-PtやPt-SPE上の結果と比較検討した．

［実験］ 前報[1]と同様に作成されたPt-SPE上にJanssenらの手法[2]によりPt/Sn層が電着された．すなわちPtとSnの原子比1または0.25の溶液（O_2除去）中で既知表面Pt量（cyclic voltammogram, CVの吸着水素量より決定）のPt-SPE上に(Pt+Sn)の電着被覆率が0.25～1になるように0.2～0.25 V(vs.RHE)で電着された．このPtSn-SPEに下記2種類の熱処理①または②をほどこし，スズを酸化物（水酸化物）の形にしようと試みた．①100°Cの熱水に1時間入れる．②100°Cの空気中で1時間乾燥する．この熱処理なしでは本反応に対する電極の触媒能はPt-SPEとほとんど同じであった．使用電解セルは既報と同様でIR降下が電極電位中に含まれないように参照電極（pt-Pt/H_2）と対極（Pt）とは試験電極（PtSn-SPE）をはさんで互に反対の位置におかれた．測定温度は23°Cとした．

［結果と考察］ 本反応に対するPtの活性は陽分極活性化直後では非常に高いのでその高活性の状態を維持しうるか否かは電極選択の重要なポイントである．熱処理①によるPtSn-SPEについて分極特性をみると分極直後の大きな電流減少を除外すると分極3時間後の電流値はE<0.6 Vで初期値の約90%で減少率は電位によらないが電流減少Δi（真の表面積当り）は0.48 Vと0.6 Vではそれぞれ7と1.4 $\mu A/cm^2$であった．ここでPtSn-SPEとPt-SPEの分極3時間後の電流密度iを電極電位に対してプロットしたのが図1である．低電位領域で前者の電流が後者より増加していることがわかる．前者ではE=0.5 Vにおいて8倍ほど高い．すなわちSnの効果が低電位で顕著であることを図1は示す．Pt-Sn oxide電極ではメタノール導入は吸着水素被覆率θ_Hに影響を与えなかった($\theta_H=1$)がPtSn-SPE, Pt-SPE, pH-Ptではそれぞれ$\theta_H=0.7, 0.3, 0.2$であった．PtSn-SPEのCVには0.6 VにPt-SPEやPtにはみられない可逆的なredoxピークがあり，Pt-Sn oxideでは0.45 Vにそのピークがあった．本反応に対する分極による活性低下を妨ぐための現象的な必要条件としてCH$_3$OHからの吸着種によって吸着水素の吸着が阻害されないこととPtにないredoxピークがCVで観測されることの二つが上げられる．

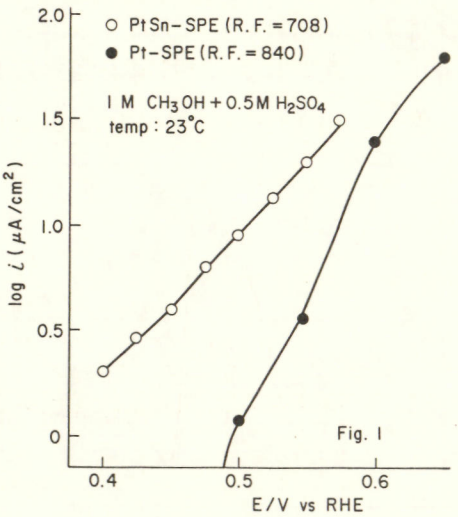


Fig. 1

1) A.Aramata and R.Ohnishi, J.Electroanal.Chem., 162, 153(1984).
2) M.M.Janssen and J.Moolhuysen, Electrochim.Acta, 21, 861(1976).

Akiko Aramata

E 219

パラメーター共鳴流動効果のイオン依存性

（職業訓練大学校・AHSジャパン）°市村正広　牧野徹
青柿良一

〔目的〕　一般に水銀などの液体金属界面においては、電極反応中に激しい流動が観察される。このような現象は、ポーラログラフィーにおける極大波として良く知られている。我々はこのような流動が、界面近傍に生じる各種のゆらぎが系に固有な電気化学的かつ流体力学的な不安定性により成長する結果生じる、との立場から検討を行ってきた。一定電位を加えた場合、流動は始めに規則的な対流として生成するが、数秒のうちに乱流へと変化してしまう。ところがパルス状の電位を加えてやると極めて強い対流が空間的規則性をもって定常的に出現することが見出された。そこでこの界面にレーザー光を照射し、その散乱率を測定することにより水銀電極の流動状態を光学的に検出したところ、対流は特定の電位、周波数で強く生成することがわかった。今回は溶液中に各種のイオン種を加えた時の共鳴周波数の変化を調べたので報告する。

〔方法〕　種々の金属イオンを含む水溶液と水銀プールからなる電極系の液－液界面にレーザーを照射した状態で周波数を変えながら定電位パルスを加えてやる。その結果生じた対流によって散乱されたレーザー光を受光部でとらえて、散乱光強度の変化を周波数に対して記録した。

〔結果〕　水相には硝酸カリウムを支持塩とする各種イオン溶液を用いた。支持塩のみのものと、硝酸ニッケルを加えたもの、ならびに硝酸亜鉛を加えたものについて比較してみると過電圧－800mVまでの周波数－散乱率のパターンは支持塩のみのものと一致するが、電位を上げ、特定の金属イオンが析出するようになると、各イオン種に固有な周波数で散乱率のピークが現われた。3者の周波数－散乱率パターンを左図に示す。各イオン種に固有なピークの位置は電位をさらに上げても変化せず一定であった。一方ピークの高さつまり散乱率は加えるパルス電位に応じて色々な挙動を示すことがわかった。このことは本方法が特定のイオン種を検出する手段になりうることを示唆している。

なお他のイオン種についても現在同様な検討を行っている。

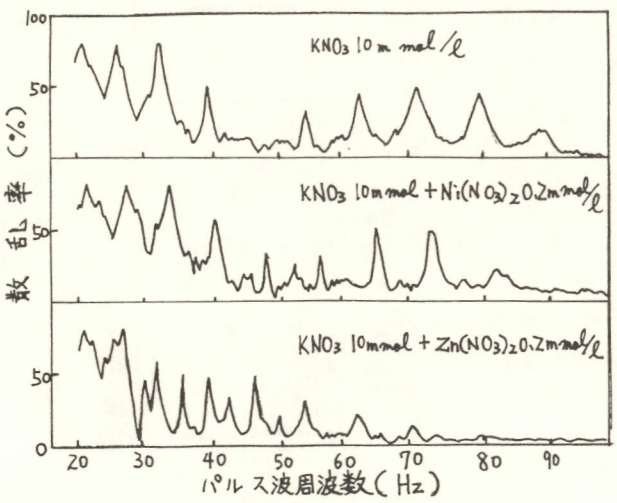


図　過電圧－1.4 Vのパルス周波数とレーザー散乱光強度の関係

Ichimura Masahiro、Makino Tohru、Aogaki Ryoichi

E 220

パラメーター共鳴流動効果のイオン依存性について(II)

°牧野 徹*, 市村 正宏, 青柿 良一

* AMS ジャパン(株), 職業訓練大学校 化学系

目的 前発表に続いて本発表では, 油-水界面を使って同様の方法で実験を行った。油-水界面を移動するイオンについての移動平衡電位等の詳細な研究はKoryta, Samec, 千田らによって報告がなされている。 油-水界面としてはニトロベンゼン-水系が多く用いられ, 移動するイオンとしてはTMA$^+$, Cs$^+$など有機, 無機イオンについて多数実験が行なわれている。 我々は先の水銀-水界面での場合と同じく, 油-水界面上にも不安定流動にもとづく対流現象が存在し, パルス的電位を加えることによって界面に流動による凹凸が生じることを確認した。 そこで本発表では周波数走掃されたパルス電位を油-水界面に加えることによって散乱スペクトルの測定を試みたので発表する。

方法 測定に用いた電解セルを図1に示す。 油-水界面には図のように光学平面をもった窓をもうけてあり, レーザー光を油-水界面に入射できるようになっている。 電極系は

Ag | AgCl | 0.1M TMACl | 0.1M TBATPB ニトロベンゼン溶液 || 0.1M LiCl + 1mM TMABr | Pt

として, 三電極法で実験を行った。 パルス電位の周波数範囲は 0Hz ~ 2.0KHz である。

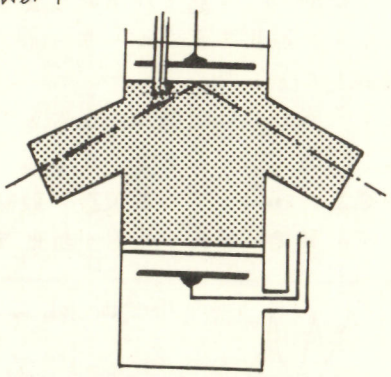


図1. 電解セルの模式図

結果 図2はパルス電位として下限が-0.6V, 上限が0.8Vのものを印加したとき得られる油-水界面での散乱スペクトルを示している。この条件下ではTMA$^+$イオンが油相から水相へ移動しているものと考えられるが, 先の水銀-水界面における実験で明かになったような支持電解質に由来するピークが散乱スペクトル中に多く見出されることから, 図2で出現している散乱ピークがTMA$^+$イオンに由来するものであるかは現在のところ不明である。

しかしながら, 現在四電極ポテンショスタットに用いて実験を進めており, 今後さらに明確な議論が可能になると考えられる。 詳細は発表のとき行う予定である。

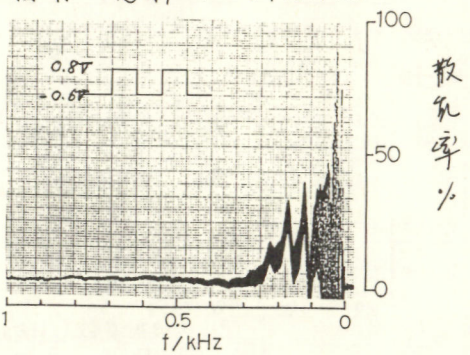


図2. 0.1M TBATPB/NB + 0.1M LiCl + 1mM TMABr 溶液における散乱スペクトル

T. MAKINO, M. ICHIMURA, R. AOGAKI

E 221

ボルタムメトリー法を用いた臭化物イオンの分析

長岡技術科学大学　山田明文，○浜田尚樹，程内和範
新潟大学工　加藤皓一

Ⅰ 目的　臭化物イオンの分析法に関しては，従来より比色法や滴定法など多くが報告されているが，手順の複雑さや妨害イオンの影響により，必ずしも良好な方法とは言えない。そこで溶液中の臭化物イオンの定量について，その電気化学的アプローチのひとつとしてボルタムメトリックセンサー[1]による方法を検討した結果，有効な知見を得た。今回は，本法の基礎的検討と，若干の実試料への応用例について報告する。

Ⅱ 方法　本法は，指示電極に銀線（直径 0.3 mm，純度99.99％）を使用し，(1)式の反応に

$$Ag + Br^- \rightleftarrows AgBr + e^- \quad \text{--------(1)}$$

ともなう酸化還元電流値をサンプリングするものである。対極には白金，参照極には飽和甘コウ電極を各々使用し，恒温槽で液温を一定に保ち測定を行なった。測定法としては，タストボルタムメトリーとクロノアンペロメトリーを用いた。

また，測定に際し重大な妨害を与える，共存塩化物イオンを分離除去するため，溶媒抽出法を組合わせる事を考案した。それにより海水中の臭化物イオンの定量を行なった。

Ⅲ 結果　まず基礎的検討として，分析試薬の臭化カリウムを各濃度に調製し，センサーの性能を評価した。Fig.1に試作した指示電極を用いた時の臭化カリウム溶液のタストボルタムグラムを示した。還元電流は酸化電流に比べ感度は高いが，そのピーク電位が濃度によってシフトするので精度的に不利になる。このため通常は酸化電流をサンプリングし，低濃度域での測定にのみ還元電流値を使用した。検出限界は，還元電流値を用いた時で，1 μM（約80 ppb）であった。また次に，実試料への応用として塩化物イオン共存下の妨害効果，ならびに溶媒抽出法を組合わせることによる塩化物イオンの分離除去を検討した。

Fig.2 が本法を用いて作成した海水サンプルのための検量線である。それを用いて海水を測定したところ，佐渡沖で採水した試料に対して 60.8 ppm という値を得た。これは同じサンプルをイオンクロマトグラフィーで測定した値[2] 65.8 ppm と，ほぼよく一致している。

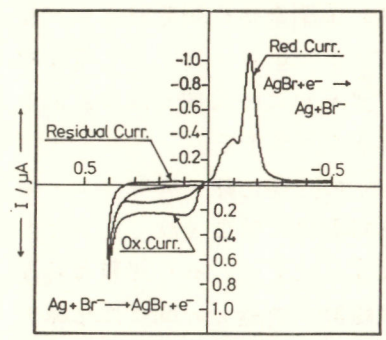


Fig.1 TAST voltammogram for the solution of 1.0 mM KBr + 0.1 M $NaNO_3$.
Scan rate : 5mV/sec
Initial potential : -0.5 V
Sampling time : 50 ms

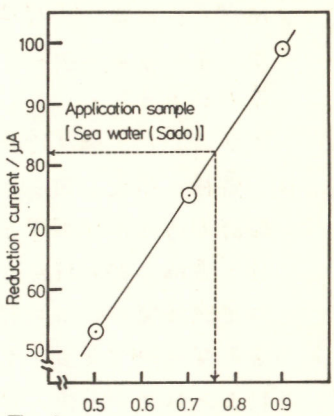


Fig.2 Working curve of Br^- after solvent extraction with carbon tetrachloride.
Initial potential : - 0.9 V
Span potential : + 1.050 V
Sampling time : 50 ms

1) 山田明文，程内和範，DENKI KAGAKU, 52, 633 (1984).
2) 加藤皓一：DENKI KAGAKU, 32, 567 (1983).

Yamada Akifumi, Hamada Naoki, Hodouchi Kazunori, Katô kôichi

E 222

高精度pH測定方法の検討

(電気化学計器) ○八谷宏光・伊東哲・浅野泰一

1. はじめに

JISにおいて小数点以下3桁までのpH値を保証する第一種pH標準液が定められた。第一種pH標準液のpH値の決定には繰り返し性が±0.002のpH計を用いることが必要であるが，従来のpH計ではpH測定方法JIS Z-8802において±0.005の繰り返し性までしか保証されていなかった。演者らは小数点以下4桁のpH値を測定するpH測定方法を検討したので報告する。

2. 測定システムの概要

pH測定システムの概要を図1に示した。温度条件一定が必須条件で25±2°Cの恒温室内でpH測定を行なわねばならなかった。pH標準液の調製には和光純薬製pH測定用試薬と比抵抗値が18MΩcmの水を用いた。

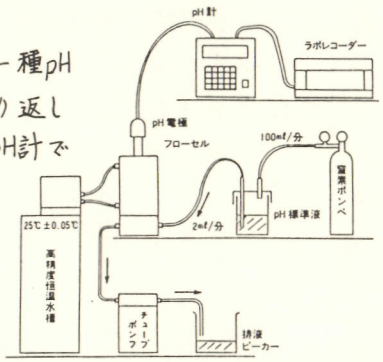


図1 測定システムの構成図

3. 測定システムの性能

(1) pH計の電位差測定範囲を従来のpH計での±2000mVから±500mVに狭めることによって分解能を0.00052pH/ビットから0.00013pH/ビットにあげた。

(2) pH計のノイズ対策として時定数を10秒から100秒にあげて指示振れ除去の能力を増した。

(3) フローセルの構造を図2に示した。サンプル容器のN_2パージによって標準液の密閉系での測定が可能となり，またウォータージャケット中のスパイラル管を標準液が通ることによって速やかに熱交換が行なわれるようにした。温度特性を表1に示した。

(4) 電極の構造を図3に示した。塩化銀の溶解による液絡部の汚れに起因する液絡電位の発生を防ぐために内極を電極上部の対称の位置に配置し，かつ比較電極を二重液絡型にして内部液絡部と内極との間に塩化銀を含まない3M塩化カリウムを介して多孔性高分子の充填物を入れて内部液の対流を防止して液絡電位が安定になるように工夫した。

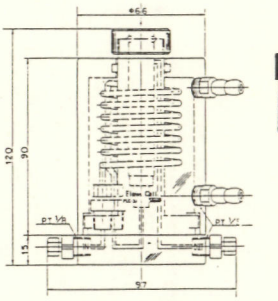


図2 フローセル

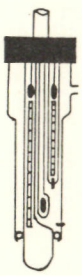


図3 電極

表1. フローセルの温度特性
(循環水温度：25.00±0.05°C)

雰囲気温度 /°C	フローセル内液温 /°C
25	25.00±0.03(℃/時)
20	24.95
30	25.04

4. 試験結果

本測定システムの試験結果を表2に示した。

表2. 測定システムの試験結果例

	$\bar{x}$	σ_{n-1}	CV /%
繰返し性①/pH	9.17972	0.00025	2.7×10^{-3}
安定性②/pH	9.17903	0.00015	1.6×10^{-3}
応答時間/分	9.67	2.45	25.3

①：ほう酸塩，②：±0.0001pH/5分で安定するまでの時間
n=5

H. Hachiya , S. Itoh , Y. Asano

E 223

低温における半導体/溶液界面の電子移行過程

東京大学工学部 °松永 淳，伊藤公紀，藤嶋 昭
京都大学工学部 本多健一

1．目的 半導体/溶液界面という不均一な場を舞台にしておこる電子移行過程の速度を電気化学的手法を用いて検討することは重要である。一方，低温における電気化学は研究例[1]が少いためこれから期待される分野である。低温では電極反応速度の減少が当然予想されるが量子効果の介入も期待され大変興味深い。今回は常温から100K付近の温度範囲で，速度定数をポテンシャルスイープ法および定電気量パルス法で評価し白金および半導体と溶液界面の電子移行過程について速度論的に検討した。

2．方法 電解系を次の2系とした。系I：電解系に10 mMフェロセン＋0.5M $LiClO_4$，溶媒にエタノールを用い作用極にPt，ITO，SnO_2，対極にPt，参照極にAg/AgCl電極を用いた。サイクリックボルタンメトリーにより各温度におけるピークセパレーションΔE_pを調べた。
系II：電解液に10mM Fe^{2+}/Fe^{3+}＋1M $HClO_4$，溶媒に水を用い，電極は系Iと同じものを用いた。定電気量パルス法により各温度における時間(t)と過電圧(η)の関係を調べた。溶液抵抗および電気二重層容量をFREQUENCY RESPONCE ANALYZERにより調べた。

3．結果 系Iでは各温度におけるΔE_pから速度定数を概算した。各電極における活性化エネルギーを見積ったところ，Pt：9.63kJ/mol，Pt(酸化膜)：20.3kJ/mol，ITO：6.62kJ/mol，SnO_2：7.56kJ/molとなった。PtとPt(酸化膜)の活性化エネルギーの違いは酸化膜のホッピング伝導によるものと考えた。他方，系IIでは測定温度範囲内で白金のアレニウスプロット(図2)がI～IVの4つの領域を持つことは既報[2]と一致している。193K以下でトンネリングが示唆されたが，本実験結果はこれを裏付けているようである。詳しいことは検討を要する。ITO，SnO_2の電極反応速度定数kはPtに比して1ケタから2ケタ小さかった。尚，電気二重層容量は195Kで約3 $\mu F cm^{-2}$となり，常温の約1/10となった。

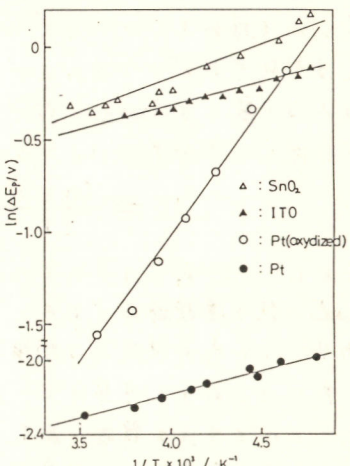


図1 10mM フェロセンのエタノール溶液におけるΔE_pのアレニウスプロット

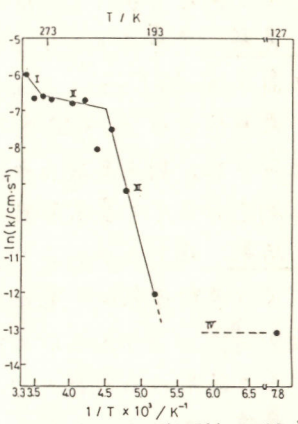


図2 10mM Fe^{2+}/Fe^{3+}(1M $HClO_{4aq}$)の白金の電極反応速度のアレニウスプロット

文献：1) W. Schmickler et al. J. Electroanal. Chem. 150, 125(1983)

A. MATSUNAGA, K. ITOH, A. FUJISHIMA, K. HONDA

E 224

溶液内イオンの溶媒再配置エネルギーの半導体トンネル電極による測定(2)

東大生研　○相樂隆正，會川義寛，鈴柄光則

1，緒言　溶媒再配置エネルギーλは，電極と溶液中の酸化還元対との間の電子移動反応における重要な速度論的パラメータである。たとえば，電極から酸化体に電子が移動する場合，始状態および終状態が基底状態にあるとすると，電子移動の活性化エネルギーが零の場合には電子移動の後に溶媒の再配置によって系のエネルギーはλだけ緩和する。これはマーカス－ゲリッシャー理論における還元反応速度が最も大きい場合に相当し，このとき電極から酸化体に遷移する電子のエネルギーは標準酸化還元エネルギーε°よりもλだけ高い。すなわち，マーカス＝ゲリッシャー理論においては，酸化体および還元体の状態密度はそれぞれε°より上および下にλだけ離れたエネルギーにその分布のピークを持つ。このλは一般にはBornの式（マーカス理論においても反応種と電極間の距離がイオン半径rに比べて十分大きいとすると同じ結果を与える）により近似されている。すなわち，

$$\lambda = \frac{(ne)^2}{2r}\left(\frac{1}{\varepsilon_{op}} - \frac{1}{\varepsilon_s}\right) \qquad (1)$$

しかし，(1)式では，イオンはその半径r内では誘電飽和した球であり，その外側は$D=\varepsilon_s E$に従う連続媒体であるとしたモデルを用いており，この半径は多分に現象論的な量であり，この式の使用には問題が多い。又，イオンの化学的個性は一切考慮されていない。

我々はこれまで半導体トンネル電極を用いることによりλを精確に測定できることを示してきた。本報告では水溶液内各種イオンのλをn型半導体電極でのカソードトンネル電流により測定し検討した結果を報告する。

2，実験　半導体トンネル電極にはドープ濃度の高いn-SnO_2およびn-In_2O_3の薄膜電極を，参照極には$Ag/AgCl$電極，対極にはPt電極を用いた。測定溶液は表に示す通りである。また測定はすべて窒素雰囲気下で行った。

3，結果　測定されたカソードトンネル電流に対する移動係数(α)－電位(V)特性から$\lambda = (e/2)\frac{\partial\alpha}{\partial V}$により$\lambda$を求めた結果を表に示す。これらの結果はいづれも(1)式がλの値を過剰に見積っていることを示しており，半径rの取り方に検討すべき余地があることを示唆している。

表．水溶液内イオンの溶媒再配置エネルギー

酸化還元対	λ/eV	測定溶液
$[Fe(H_2O)_6]^{3+/2+}$	0.30	>1M $HClO_4$
$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+/+}$	0.30	pH=3
$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$	0.56	
$[Fe(SO_4)(H_2O)_4]^{+/0}$	0.40	
$[Fe(SO_4)_2(H_2O)_2]^{-/2-}$	0.36	
$[Fe(NO_3)(H_2O)_4]^{2+/+}$	0.39	
$[Fe(edta)(OH)]^{2-/3-}$	0.14	pH=3.1
$[Ce(H_2O)_6]^{4+/3+}$	0.92	>2M $HClO_4$
$[Ce(SO_4)(H_2O)_4]^{2+/+}$	0.70	
$[Ce(SO_4)_3]^{2-/3-}$	0.55	
$[Ti(H_2O)_6]^{4+/3+}$	0.31	6M HCl
$[Mn(H_2O)_6]^{3+/2+}$	0.96	7.5M H_2SO_4
$[Ag(H_2O)_6]^{2+/+}$	1.54	4M HNO_3
$[Co(H_2O)_6]^{3+/2+}$	0.45	4M HNO_3
$[Co(NH_3)_6]^{3+/2+}$	0.31	1M NaOH(w/NH_3)
〃	0.31	3M NH_4NO_3(w/NH_3)
$[Co(edta\text{-}H)(H_2O)]^{0/-}$	0.37	pH=2.5
$[Co(edta)(H_2O)]^{-/2-}$	0.36	pH=7.5
$[Co(edta)(OH)]^{2-/3-}$	0.35	pH=10.5

° Takamasa SAGARA, Yoshihiro AIKAWA, Mitsunori SUKIGARA

エレクトロオーガニックケミストリー

E 301～E 324
ES 1，ES 2

E 会 場

E 301

Pb-Tl複合酸化物電極による有機化合物の電解酸化

東京工業大学 総合理工学研究科

°加田 好実, 野中 勉, 渕上 寿雄, 佐藤 秀行

1. 演者らは先に電解に使用可能な陽極材料として、Ti基板上に電着したPb－Tl複合酸化物陽極を作製し、さらにこの陽極が酸性、中性およびアルカリ性水溶液中での電解に対してすぐれた耐食性を有していることを報告した[1]。本報では、この新しいPb－Tl複合酸化物陽極の陽極材料としての特徴を検討することを目的とし、電極材料により特徴的な反応が起こる酢酸－酢酸塩水溶液の陽極酸化と2,3－ブタンジオールの陽極酸化について検討を行なうことにした。

2. 組成 $Pb_9Tl_{34}O_{14.7}$ のPb－Tl複合酸化物を陽極として用い、2.5 M CH_3COOH － 2.5 M CH_3COONa (aq.) と 0.1 M 2,3－ブタンジオール－0.5 M Na_2SO_4 (aq.) の定電位電解を行なった。

3. 2.5 M CH_3COOH － 2.5 M CH_3COONa (aq.) を $Pb_8Tl_{34}O_{14.7}$ 陽極を用いて定電位電解した結果、電解生成物として酸素、二酸化炭素および若干のホルムアルデヒドが得られた。この結果を他の陽極材料の結果[2)3)]と比較してみると、エタンと二酸化炭素すなわちフルベ生成物を定量的に与えるPtとはまったく異なっていた。また、酸素のみを生成するAuおよびPd；酸素、二酸化炭素、メタノールおよびホルムアルデヒドを生成する PbO_2；主に二酸化炭素、メタノールおよび酢酸メチルを生成する黒鉛とも異なっていたが、生成物の種類という点では PbO_2 やAuおよびPd等に類似した陽極材料であると考えられた。また、0.1 M 2,3－ブタンジオール－0.5 M Na_2SO_4 (aq.) の定電位電解では、2,3－ブタンジオールの開裂により生成したアセトアルデヒドが、電流効率70％という他の電極（Pt, PbO_2, C）と比べてかなり高い値で得られた。このことは、本反応が直接電解酸化法では所期の目的を達成できないために IO_4^-/IO_3^- レドックス系メディエーターを用いた複雑な間接電解法によらざるを得なかったこと[4)5)]を考えると、この電極材料の新しい用途の可能性のひとつが示され得たものとして興味深い。

（文献）

1）加田，野中，関根，電化52大会講演要旨集，P.202（1985）

2）K. Sugino, T. Sekine, N. Sato, Electrochem. Tech., 1, 112 (1963)

3）佐藤，関根，杉野，電化，34，119 (1966)

4）A. Yoshiyama, T. Nonaka, M.M. Baizer and T.C. Chou, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 201 (1985)

5）吉山，野中，関根，岡，電化52大会講演要旨集，P.329（1985）

Y. Kata, T. Nonaka, T. Fuchigami, H. Sato

E 302

白金陽極を用いた酢酸塩-プロピオン酸塩混合水溶液の電解酸化反応

東工大·総合理工，木更津高専

°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

（目的） 著者らは、先に硝酸塩-プロピオン酸塩混合水溶液の陽極酸化による硝酸エステル類の生成経路を明らかにし[1,2,3,4,5]、たとえば白金陽極を用いた場合には、硝酸ラジカルがエチルラジカルを捕捉し一部エチルラジカルの酸化を抑制することを指摘した[1]。そこで、本報では、この点に着目してプロピオン酸塩水溶液に酢酸塩を添加した系の電解酸化を試み、メチルラジカルとエチルラジカルとの反応の生否、およびこの電解酸化反応機構について検討を加えようとした。

（方法） 白金陽極を用いて酢酸塩-プロピオン酸塩混合水溶液の定電位電解を行なった。なお、電解生成物の分析は主にガスクロマトグラフ法によった。

（結果） 白金陽極を用いた1M酢酸塩-1Mプロピオン酸塩混合水溶液の定電位電解結果をTable 1に示す。なお、比較のため、1M酢酸塩、1Mプロピオン酸塩各水溶液の電解結果も併せて表中に示す。表に見られるように、酢酸塩-プロピオン酸塩混合水溶液の電解では、プロピオン酸塩のみの水溶液系の電解と比べ特にエチレンの生成量の減少、また酢酸塩のみの水溶液系の電解と比べ特にエタンの生成量の減少が観測された。また、混合系の電解では、電解全域1.90～2.40V vs. SCEでmix体であるプロパンおよび酢酸エチルの生成が確かめられた。更に、全生成物の量的関係およびエチルカルベニウムイオンからの分岐反応生成物の量比関係から、プロパンの生成についてはメチルラジカルとエチルラジカルとの反応、一方酢酸エチルの生成についてはエチルカルベニウムイオンと酢酸イオンとの反応によることが示された。また、このことから、酢酸塩添加系でも硝酸塩添加系[1,2,3,4,5]同様、エチルラジカル中間体が異種ラジカルにより捕捉されることが確かめられた。

Table 1 Controlled potential electrolysis of 1M C_2H_5COOK-1M C_2H_5COOH aq., 1M CH_3COOK-1M CH_3COOH aq. and these mixtures* at 25°C with platinum anode

Concentration of propionate [C_P/M]	Concentration of acetate [C_A/M]	Anode potential [E/V vs.SCE]	Average current density [i/Adm^{-2}]	Amount of electricity [Q/C]	Normalized yield of products [γ/(9.65x10^4)$^{-1}$mmolC^{-1}]														
					CO_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	n-C_4H_{10}	O_2	HCHO	CH_3-CHO	M.O.	E.A.	M.A.	E.A.T.	E.P.
1	0	2.00	4.5	3860	447	0	297	2	0	2	10	0	9	0	100	0	0	33
		2.05	17.7	3860	460	0	319	2	0	4	10	0	5	0	102	0	0	26
		2.08	35.4	3860	471	0	316	3	0	8	5	0	4	0	109	0	0	27
		2.15	140	3860	495	0	315	4	0	8	5	0	7	0	114	0	0	36
		2.40	296	3860	488	0	315	4	0	11	7	0	7	0	109	0	0	35
0	1	2.00	4.2	3860	936	0	0	457	0	0	11	1	0	9	0	6	0	0
		2.10	6.4	3500	937	0	0	458	0	0	11	1	0	8	0	6	0	0
		2.15	11.8	3400	937	2	0	468	0	0	10	1	0	3	0	2	0	0
		2.20	25.8	3400	954	1	0	479	0	0	7	0	0	2	0	1	0	0
		2.40	210	3400	971	1	0	483	0	0	7	0	0	2	0	1	0	0
1	1	1.90	1.4	1600	487	0	247	56	9	1	37	0	1	0	56	1	13	19
		2.00	4.6	2966	553	0	270	72	15	2	12	0	1	0	60	1	14	20
		2.10	35.8	3860	588	0	269	84	24	3	8	0	1	0	67	1	16	17
		2.20	161	3860	591	0	264	89	26	2	7	0	1	0	64	0	15	19
		2.40	333	3864	607	0	260	97	29	2	5	0	1	0	67	0	15	18

* soln. : 1M CH_3COOK-1M CH_3COOH-1M C_2H_5COOK-1M C_2H_5COOH aq.

M.O.: CH_3OH, E.A.:C_2H_5OH, M.A.: CH_3COOCH_3, E.A.T.: $CH_3COOC_2H_5$, E.P.: $C_2H_5COOC_2H_5$

Ref. 1) 電化，52，185(1984)，2) 電化，53，125(1985)，3) 電化，53，135(1985)

4) 電化第51回大会，福岡，B204(1984)，5) 電化第52回大会，山梨，F212(1985)

Hideyuki SATO, Norio SATO, Taro SEKINE

E 303

硝酸塩-脂肪酸塩混合水溶液の陽極反応における硝酸ラジカルの反応性に関する考察

東工大·総合理工，木更津高専
°佐藤秀行，佐藤則雄，関根太郎

（目的） 硝酸塩－脂肪酸塩混合水溶液の電解酸化を行なえば、電極の種類[1,2,3]、脂肪酸塩の種類[1,2,3,4,5]、ならびに電極電位[1,2,3,4,5]、電解質濃度[1,2,4]の条件により、硝酸イオンの放電により生じた硝酸ラジカルガアルキルラジカルや不飽和炭化水素と反応しあるいは脂肪酸を酸化することは、既に報告している。そこで、本報では、硝酸ラジカルの反応性について知見を得るために、硝酸ラジカルガ関与する生成物の生成反応について、陽極反応に占める各放電種の放電割合により検討を加えることとした。

（方法） 硝酸塩－脂肪酸塩（プロピオン酸塩および酢酸塩）混合水溶液を25±1℃に保ちながら定電位電解を行なった。生成物の分析は主にガスクロマトグラフ法によった。

（結果） 白金[1]、二酸化鉛[2]、人造黒鉛[3]各陽極を用いた硝酸塩－プロピオン酸塩混合水溶液の電解酸化において、硝酸イオンの放電に起因する各種反応の生否およびこれらの反応により得られる生成物の量と、電解液中の放電反応活性種であるプロピオン酸イオン、水酸化物イオン、硝酸イオンの各放電割合との関係を、Table 1にまとめた。

Table 1 Effect of rates of discharge in anode reaction, on yield of products based on the discharge of nitrate anion

Anode material	Concentration of nitrate [c_N/M]	Potential of the formation of $O_2NOC_2H_4ONO_2$ [E/V vs.SCE]		Rate of discharge			Yield of products based on the discharge of nitrate anion					
				$C_2H_5COO^-$	OH^-	NO_3^-	E.N.	E.D.N.	B.D.N.	CO_2*1	CO_2*2	O_2
Pt	0.5	2.08	neg.	very high	low	low	○	×	×	×	−	×
			pos.	high	low	middle	◎	◎	◎	×	−	×
PbO_2	0.5	—		low	very high	zero	×	×	×	×	−	×
	5	2.05	neg.	low	high	low	×	×	×	○	−	×
			pos.	very low	middle	middle	○	○	×	◎	−	×
Graphite	0.5	ca.1.6	neg.	very high	low	low	◎	×	×	×	×	×
			pos.	low	low	very high	○	○	×	○	◎	◎

*1 CO_2 formed from the indirect oxidation of C_2H_5COOH by nitrate radical
*2 CO_2 formed from the indirect oxidation of graphite(C) by nitrate radical
current efficiency : very high;100 ~ 80%, high;80 ~ 50%, middle;50 ~ 20%, low;20 ~ 5%, very low;5 ~ 0%
yield : large amount; ◎ , small amount; ○ , no formation; ×
E.N.: $C_2H_5ONO_2$, E.D.N.: $O_2NOC_2H_4ONO_2$, B.D.N.: $O_2NOC_4H_8ONO_2$

表に見られるように、硝酸ラジカルと反応する化学種の濃度ガいずれも高いと考えられる条件下では、硝酸イオンの放電割合とプロピオン酸イオンのそれとの比ガ増大するとともに、硝酸ラジカルは、まずエチルラジカルと反応し硝酸エチルを、次にエチレンと反応しジ硝酸エステル類を、更に次にプロピオン酸を酸化し二酸化炭素を、順次生成することガら、硝酸ラジカルの反応性はこの順に低くくなるものと考えられた。

また、硝酸塩－酢酸塩混合水溶液の電解酸化[4]でも、硝酸ラジカルとメチルラジカルとの反応ガ起こりやすいことガ示され、硝酸ラジカルとアルキルラジカルとの反応性ガ極めて高いものと考えられた。

Ref. 本大会·講演E302の参照文献と同一

Hideyuki SATO, Norio SATO, Taro SEKINE

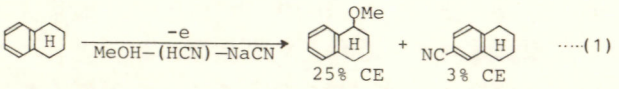
ES1

芳香族化合物の陽極シアノ化反応と機構

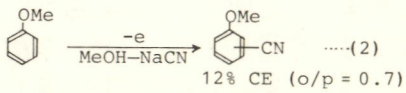
大阪大学基礎工学部　吉田邦久

演者は先に，標記題目に関して概説したが，[1,2] それはもっぱら合成反応としてのカチオンラジカル反応の重要性ならびに将来性を示すことであった。ここではその中から，反応のタイプと機構，カチオンラジカル中間体の親電子反応性および位置反応性について述べる。

歴史：Schmidt-Meinert (1958) によるピリジン－$AgCN$系中での反応は成功しなかったが，[3] 小山－周々木－堤 (1965) による MeOH-(HCN)-NaCN 系での反応は低収率ながら芳香族ニトリルを生成した。[4]



……(1)

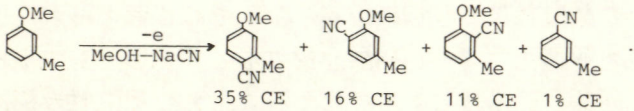


……(2)

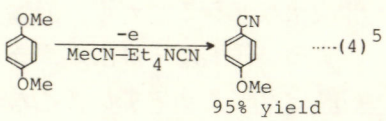
基質の選択：後で述べるように，陽極シアノ化は，有機基質の放電によって開始されるカチオンラジカル反応である。電解質陰イオン (CN^-) は，白金電極を用いた場合，アセトニトリル中では 0.5 V vs. Ag/Ag^+ で，またメタノール中では 1.6 V vs. SCE 付近で放電し始める。そのため，基質として，あまり酸化電位の高いものを用いると，溶媒系の放電が優先的に起り，電流効率が極端に悪くなるか，ニトリルを全く生成しない場合もある。他方，酸化電位のかなり低い基質から生成する安定なカチオンラジカルは，CN^- イオンから電子を引抜き，元の中性分子に戻り，循環系を形成し，電流を消費するだけに終る。基質の酸化電位と，それから生成するカチオンラジカルの親電子反応性については後述する。

溶媒系：メタノール，メタノール水溶液，エタノール，t-ブタノール水溶液，水などの水酸基を含む溶媒のほかに，アセトニトリル，DMF，ジクロロメタン（均一およびエマルジョン系）が，これらに可溶なシアン化物と組合わせて使用されている。電流効率，反応の選択性，時には，生成物のタイプに影響を与える。

芳香環置換および付加反応：ベンゼンは微量のベンゾニトリルを与える。アニソールおよびその誘導体では一般に，CN 基による芳香族水素あるいはメトキシ基の置換が起る。



……(3)

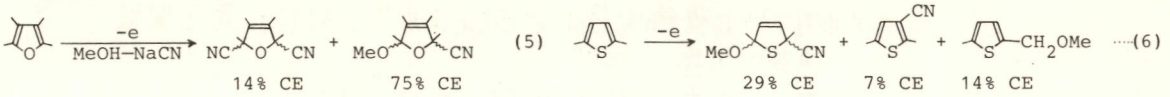


……(4)[5]

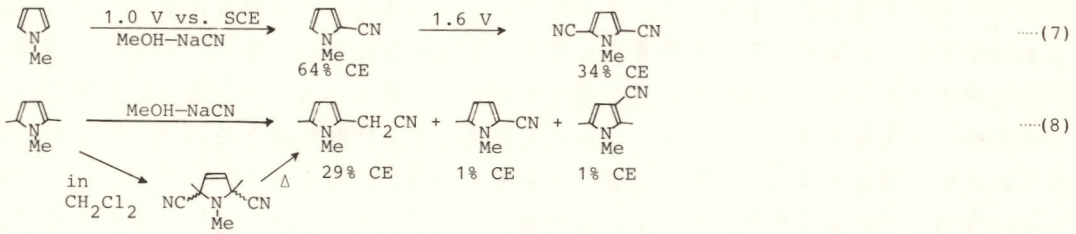
1,4-ジメトキシベンゼンの場合，メタノール溶媒系では，ベンゼン環への 1,4-付加も起る。

YOSHIDA Kunihisa

芳香族複素環のうち，メチル化フラン，チオフェンでは，1,4-付加が見られる。

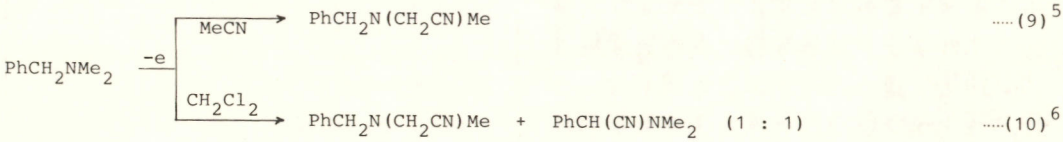


2-(あるいは5-)位に置換基がないときは，環置換も起る。ピロール類も同様に振舞う。



ヘテロ環化合物も同様に反応する。

アルキルアミンのα-位置換反応：（芳香族アルキル化合物の側鎖シアノ化は困難であるが）アルキルアミンのα置換は容易に起る。溶媒系により選択性が異る。



反応中間体：電子移動に続く，速やかな化学反応（CV），基質の放電（定電位反応），$n=2$（クーロメトリー），インドール分子の2-位の高い反応性，光増感電子移動反応（液相カチオンラジカル中間体を経由する反応）との異性体生成物分布の比較，さらにMO反応性指標による位置反応性の評価などから，陽極シアノ化は，カチオンラジカル中間体を経て進むものと思われる。

位置反応性：カチオンラジカルの反応性を，MO反応性指標を用いて検討した結果について述べる。分子間力のうち，クーロン力，ついで電荷移動力の寄与が大きい。

親核剤に対する相対反応性：メチル置換フランのカチオンラジカルについて述べる。

References

(1) Yoshida, K. "Electrooxidation in Organic Chemistry"; Wiley-Interscience: New York, 1984; Chapter 4.
(2) Yoshida, K. In "The Chemistry of Functional Groups, Supplement C"; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley-Interscience: Chichester, 1983; Chapter 7.
(3) Schmidt, H.; Meinert, H. Z. Anorg. Allgem. Chem. 1958, 295, 173.
(4) Koyama, K.; Susuki, T.; Tsutsumi, S. Tetrahedron Lett. 1965, 627.
(5) Andreades, S.; Zahnow, E. W. J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 4181.
(6) Eberson, L.; Helgée, B. Acta Chem. Scand. B 1975, 29, 451.

E 307

メルカプチド修飾電極によるジスルフィド結合の還元開裂

神奈川大学 工学部
°石井 隆幸，新井 五郎，安盛 岩雄

1．目的　演者らはこれまでに、メルカプトヒドロキノンの電解酸化重合によって得られるキノノイド型ポリマー修飾電極の電気化学的性質について報告してきた。今回は、このキノノイド型ポリマーのキノン環にメルカプト基（－SH）を導入し、メルカプト基と種々の金属イオンとのメルカプチドを形成させた修飾電極を用いて、数種のジスルフィド化合物の電解還元開裂を試み、それぞれの還元触媒能を検討した。

2．方法　キノン環へのメルカプト基の導入は、i) キノン環へのHS⁻イオンの付加反応、および ii) キノン環への$S_2O_3^{2-}$イオンを付加し、その後、チオスルファト基（－S_2O_3H）を電解還元し、メルカプト基とする、二つの方法を用いた。また、メルカプチドの形成は、このようにして得たメルカプト基を導入したキノノイド型ポリマー修飾電極を、目的とする金属イオンを含む溶液に30分間浸漬しておこなった。

3．結果　図1に示すように、同じpHの緩衝液中での還元ボルタンモグラムは、メルカプチド修飾電極と未修飾電極とで、顕著な違いを示す。この違いは、Pd≈Pt＞Ag＞Cu＞Hgの順に大きく現われ、その傾向はそれぞれの金属の水素過電圧に符合する。ただし、Pd、Ptに関しては十分水洗した後も、グラッシーカーボン表面に残存することが認められ、図1の結果にもその影響が混入することはさけられなかった。図2には、銀メルカプチド修飾電極を用いたグルタチオン（酸化型）およびチアミンジスルフィドの還元ボルタンモグラムを示す。還元波の立ち上りの貴方向への移行は、明らかにジスルフィドの還元によるもので、銀メルカプチド修飾電極が還元能をもち、さらに、その電荷移動活性サイトがメルカプチドを形成する金属原子であることを示している。このようなジスルフィドの還元能は、Pd，Ptでも顕著に認められたが、Cu，Hgでは不明瞭であった。

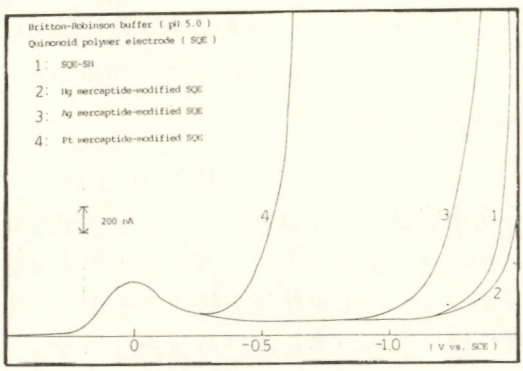


図1．メルカプチド修飾電極によるボルタモングラム

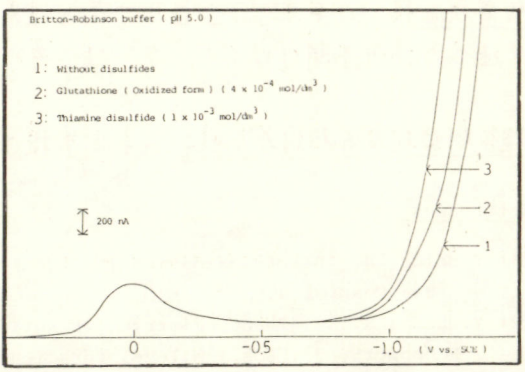


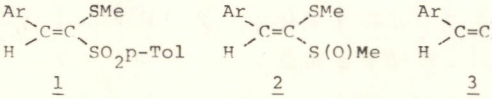
図2．銀メルカプチド修飾電極によるジスルフィド類の還元ボルタンモグラム

T. Ishii , G. Arai , I. Yasumori

E308 1-メチルチオ-1-p-トリルスルホン-2-アリルエテンの電解還元脱硫反応

(大阪市立大学工学部・理学部) 椚 章, °池田武史
阿部 恭, 平井竹次

標題のスルホン(1)に類似した下記に示すスルホキシド(2)の電解還元では, $n \fallingdotseq 4$ F mol^{-1} の消費で, 脱スルフィニル化合物(3)が80~85%の収率で得られる。[1] 1は2より易還元であり, $n = 2$ F mol^{-1} の消費で同じように脱硫が起り, 3を与えると類推される。本報告においては1の電解還元脱硫反応をポーラログラフィー, 定電位マクロ電解によって調べた。



1 2 3

a:Ar=Ph, b:Ar=p-MeO-Ph, c:Ar=p-Me-Ph, d:Ar=p-Cl-Ph, e:Ar=p-F-Ph

1のMeCN-Bu_4NClO_4系におけるポーラログラムは明瞭な2段波を示し, 第1波へのプロトンドナーとしてのフェノール添加の影響は, その $E_{1/2}$ は貴な電位にシフトし, その波高は[PhOH]/[subs.] 2:1で約3倍に増大した。第2波の挙動は1は2とは大いに異なりフェノール存在下では第2波はより卑な電位に現れたが, それぞれの $E_{1/2}$ は3のそれらと一致した。また, 第1波の $E_{1/2}$ へのAr基の影響は2では認められないのに対し, 1ではAr基の影響を受け, $E_{1/2}$ とハメットのσ値のプロットはよい直線関係を示した。

1の定電位マクロ電解を MeCN-Bu_4NBF_4 系中で第1波の電位で実施し, 電解終了後ヨードメチルを添加し, 常法により生成物分析を行なった。結果は表に示すように, プロトンドナー無添加の場合は3は得られなかったが, p-$TolSO_2Me$ (4)が30%の収率で得られた。他方, 過剰のフェノール存在下では3と4がほぼ等モル比で得られたが, それらの収率は50%前後で2の電解の場合に比べると低い値であった。しかし, n値は約2.1~2.5 F mol^{-1} で2の場合の3.5~3.6に比べると予想通り小さい値であった。3の収率やn値への電極材質の影響およびAr基の種類の影響は表に示すように小さかった。

Table. CPE of 1a-e at first reduction wave potential in MeCN containing 0.1 M Bu_4NBF_4

Substate	Cathode material	Proton donor (equiv.)	n-Value	Yields (%) of 3 and 4
1a	Hg	PhOH (4.0)	2.5	3a (45) 4 (52)
1b	Hg	none	0.7	3b (0) 4 (30)
1b	Hg	PhOH (4.1)	2.4	3b (45) 4 (41)
1b	Pt	PhOH (4.4)	2.1	3b (61) 4 (62)
1b	C	PhOH (4.0)	2.1	3b (55) 4 (59)
1b	Pb	PhOH (4.2)	2.2	3b (52) 4 (51)
1c	Hg	PhOH (4.2)	2.2	3c (56) 4 (47)
1d	Hg	PhOH (4.1)	2.2	3d (58) 4 (59)
1e	Hg	PhOH (4.2)	2.2	3e (54) 4 (49)

1) A. Kunugi and K. Abe, Chem. Lett., 1984, 159.

A. Kunugi, T. Ikeda, K. Abe and T. Hirai

E 309

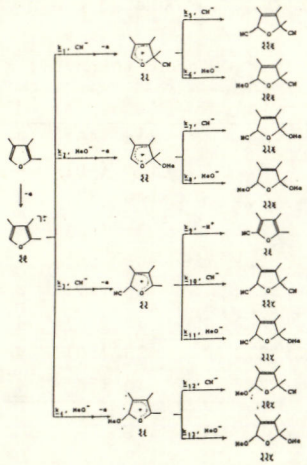
メチル置換フラン類の競争的陽極シアノ化ーメトキシ化．構造と反応性

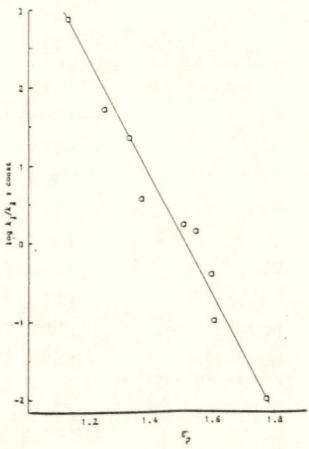
大阪大学基礎工学部　吉田邦久

1．有機電極結合形成反応は ECEC機構 で進むことが多い。第一段階の電子移動過程に関する研究は多く，基質の構造と酸化（あるいは還元）電位との相関々係も認められている。一方，結合形成段階である第二段階に関しては，均一溶液中での安定なイオンラジカルと親核（あるいは親電子）試剤との反応は研究されているが，不均一な実際の電極反応場で不安定なイオンラジカル中間体を取扱った研究は少い。そこで，基質として一連のメチル置換フランを取上げ，それらのカチオンラジカル中間体と，２つの異なる親核剤（CN^- および MeO^- イオン）との相対反応性を検討した結果を報告する。

2．H型反応槽を用い，両極液は多孔性ガラスで分離した。白金電極，SCE参照電極を使った。0.4M NaCN−MeOH系を用い，陽極液（50 mL）に基質（5 mmol）を溶かし，撹拌しながら常温で通電した。陽極電位は基質の E_{pa} 値に設定した。電流値がほとんど零になったところで反応を止め，反応液を常法によって処理し，生成物を単離，構造決定した。定量は GLC によった。

3．CN および MeO 基のフラン環の2,5-位への付加，さらに，CN 基による2-あるいは5-位の水素の置換反応がみられた。クーロメトリーより $n=2$ であった。ECEC 機構が妥当であろう。2,3,4-トリメチルフランの場合の反応経路を図示した。妥当な仮定のもとに，生成物の収率から，競争反応の速度式を解いて，陽極面で発生したカチオンラジカルの CN^- および MeO^- イオンに対する相対反応性を求めた。基質の酸化電位と相対反応性（対数目盛り）との間に直線関係がみとめられた。





YOSHIDA Kunihisa

E 311

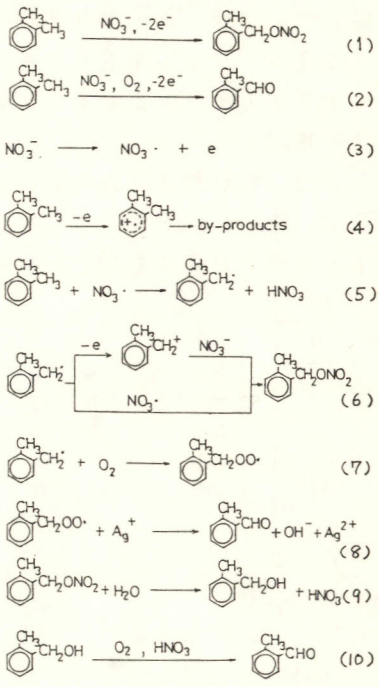
硝酸イオン存在下でのキシレンの電解酸化機構

山口大学工学部　　松田好晴・西木富雄*

1. 既報[1,2]に示したように，硝酸イオンを含む電解液中でo-キシレン（o-XL）の電解酸化を行うと，酸素の存在の有無により2-メチルベンジルニトラート（2-MBN）またはo-トルアルデヒド（o-TA）が主生成物として得られる。これらの電解の反応に関連する問題ならびに反応機構について報告する。

2. 電解セルは主として中央にガラス焼結板隔膜を持つビーカー型セルを用いた。アノードには主として白金板，カソードには黒鉛板を用いた。電解液にはアセトニトリル（AN）に各種金属の硝酸塩を溶解させたものを用い，アノード室液にのみ所定量のo-XL またはp-XL を加えた。電解のさいにはアノード電位を2.1または2.3 V（対SCE）とした。

3. 酸素が存在しない状態でo-XLを電解すると主生成物として2-MBNが得られた〔(1)式〕。次に電解中に酸素ガスを吹き込むと主生成物としてo-TA が得られた〔(2)式〕。電解液の溶媒をメタノールにかえると，主生成物として2-メチルベンジルメチルエーテルが得られた。また，各種金属イオンはこの反応を促進する触媒作用を示した。これらの結果ならびに関連する実験結果，さらにRamaswamy[3]や鳥居[4]による考察，Rossら[5,6]による硝酸イオン存在下では芳香族炭化水素の側鎖だけが優先的に酸化されることを報告していること，さらにRavens[7]がC6H5CH2OO·のコバルトレドックス対存在下でのアルデヒド類の生成について報告していることなどを考慮して，本電解酸化反応の機構として(3)~(10)式の反応を考えた．なお，o-XL からはo-フタルアルデヒドは生成しなかったがp-XL からはp-フタルアルデヒドが副生成物として得られた。



1) 松田，西木，中川，出原，電気化学，52，199(1984).
2) 松田，西木，中川，出原，日本化学会誌，1984，1832(1984).
3) R.Ramaswamy, M.S.Venkatachalapathy and H.V.K.Udupa, J.Electrochem.Soc., 110, 202(1963).
4) 鳥居　滋，"有機電解合成"，講談社(1981)，p. 314.
5) S.D.Ross, M.Finkelstein, R.C.Petersen, J. Am. Chem. Soc., 89, 4088(1967).
6) S.D.Ross, M.Finkelstein, R.C.Petersen, J. Org. Chem., 35, 781(1970).
7) D.A.S.Ravens, Trans. Faraday Soc., 55, 1768(1959).

＊　現在：スガイ化学工業(株)

Y. Matsuda,　T. Nishiki

E 312

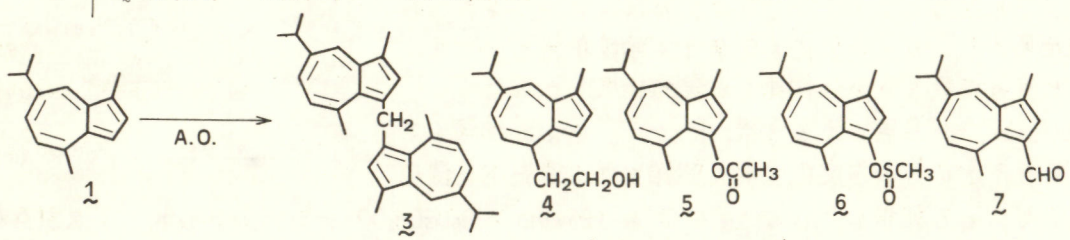
アルキルアズレン類の電解酸化(その2)

近畿大学理工学部　○内田年昭・武隈眞一・松原義治

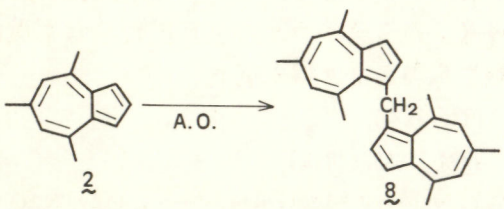
1. 演者らはアズレン類の電解酸化に関する一環として，まず，グアイアズレン1および4,6,8-トリメチルアズレン2の酸化を行い，数種の興味ある構造を有する2量体および3量体が選択的に得られる条件を見出した[1]。今回，さらに支持電解質，電流密度および溶媒について種々反応条件を検討したところ，1および2から新らたにビグアイアズリルメタン3，1-メチル-4-ヒドロキシエチル-7-イソプロピルアズレン4およびビ-(4,6,8-トリメチルアズリル)メタン8がそれぞれ高選択的に得られる条件を見出し，副生成物の構造についても検討した。

2,3. 電解酸化は無隔膜セル中陽極に炭素棒，溶媒に酢酸またはDMSO，支持電解質に Et_3N, NH_4OH, NaOH または H_2SO_4 を用い，前報[2]と比較して電流密度を1/5～1/60に落として表に示した条件下定電流電解を行った。

Run	Substrate mg (m mol)	Solvent (ml)	Electrolyte (g)	Temp. (°C)	Current density (mA/cm^2)	Electricity (F/mol)
1	1 500(2.5)	AcOH(40)	Et_3N(5.0)	25	2.0	0.4
2	1 500(2.5)	AcOH(40)	NH_4OHaq.(1.0)	7	2.0	0.4
3	1 500(2.5)	DMSO(80)	NaOH(10%-1.0ml)	5	0.17	0.28
4	1 500(2.5)	DMSO(80)	H_2SO_4(0.5N-10ml)	5	0.17	0.32
5	2 500(2.9)	AcOH(40)	Et_3N(5.0)	25	2.0	0.4
6	2 300(1.8)	AcOH(40)	NH_4OHaq.(1.0)	7	2.0	0.6



1　3　4　5　6　7



2　8

Run	Conversion(%)	Selectivity(%) 3	4	5	6	7	8.
1	100	96	–	–	–	–	–
2	100	100	–	–	–	–	–
3	20	–	80	10	5	–	–
4	32	25	–	–	–	10	–
5	100	–	–	–	–	–	90
6	100	–	–	–	–	–	100

その結果，AcOH-Et_3N(or NH_4OH) 系で酸化を行った場合1および2のいずれからもExtraのメチレンを持った2量体3および8が定量的収率で得られることを見出した。また，DMSO-NaOH系の場合，4位のメチルにExtraの-CH_2OH が結合した生成物4が高選択的に得られたほか副生成物として5および6の生成も認めた。

1) 武隈，井端，内田，松原，野副，27th TEAC p214

T.Uchida, S.Takekuma and Y.Matsubara

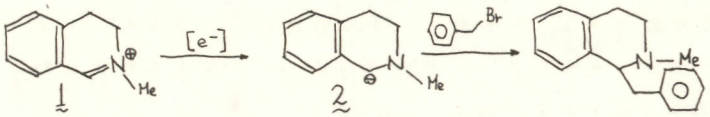
E 313

オキサゾリニウム塩の電解還元反応及びカルボニル化合物合成への応用

京都大学 工学部

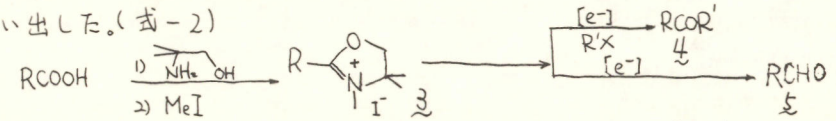
庄野達哉, 柏村成史, °山口欣秀, 鍬田文隆

1. 我々の研究室では、既にイソキノリニウム塩1の電極還元により生成するアニオン種2とハロゲン化アルキルとの反応による、イソキノリンアルカロイド類の合成を報告している。(式-1).



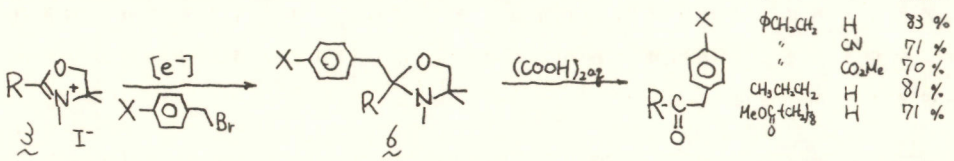
(1)

今回、上記の知見を基にしてカルボン酸から容易に得られるオキサゾリニウム塩3の電極還元反応を検討し、温和な条件下、カルボン酸をケトン4又はアルデヒド5へ変換できることを見い出した。(式-2)



(2)

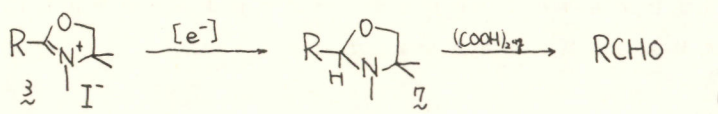
2,3. 電極還元反応は、DMF溶媒中、Et_4NOTsを支持塩として、陰陽極にPtを用い、隔膜により陰陽極を分離したセルを用いて行なった。陰極室にオキサゾリニウム塩3及び臭化ベンジルを加え、3~5 F/mol通電した後常法により後処理を行なうとN,O-アセタール6が得られる。この生成物6は酸性条件下で加水分解すると容易にケトンへと変換できる。(式-3).
通常、カルボン酸からケトンへの変換は、有機金属試薬(RLi, $RMgX$等)を用いて行なわれるが、この方法は、これらの有機金属試薬に活性な官能基(CO_2R, CN等)を有する化合物の合成には必ずしも有効ではない。一方、電極還元法を用いると温和な条件下、式-3に示す様に種々の置換基を有するケトンの合成に適用できる。



R=	X=	Yield=
ϕCH_2CH_2	H	83 %
〃	CN	71 %
〃	CO_2Me	70 %
$CH_3CH_2CH_2$	H	81 %
$MeO_2C(CH_2)_8$	H	71 %

(3)

類似の条件下、臭化ベンジルを共存させずに、オキサゾリニウム塩3を電極還元するとC,N二重結合の還元が起こり、N,O-アセタール7が得られる。この生成物7は、酸性条件下で加水分解すると容易にアルデヒドへ変換できる。(式-4).



R=	Yield
ϕCH_2CH_2	60%
$CH_3(CH_2)_8$	89%
$CH_3(CH_2)_{10}$	87%

(4)

以上の様に、オキサゾリニウム塩の電極還元を用いる方法は、温和な条件下、カルボン酸をケトンまたはアルデヒドへ変換できる点、有機合成上興味深い。サイクリックボルタムメトリーを用いた反応機構の検討及びオキサジニウム塩の電極還元反応についても述べる予定である。

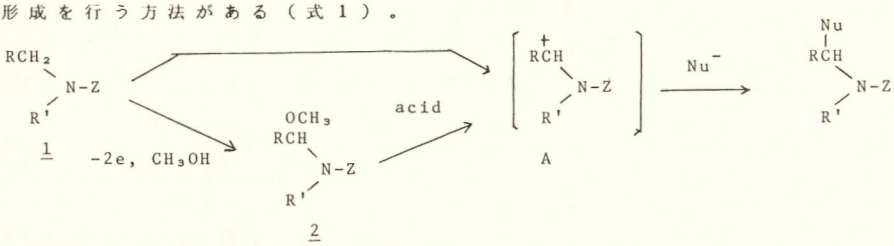
T. Shono, S. Kashimura, Y. Yamaguchi, F. Kuwata,

ES2　含窒素有機化合物の電極酸化反応とその有機合成への応用

京都大学工学部　　松村　功啓

I. はじめに

構造的に複雑なアミノ化合物の有力な合成法の一つとしてアミン誘導体 1 の窒素原子のα位にカチオンを発生させ、この中間体 A に炭素求核体（Nu）を付加させて炭素間結合形成を行う方法がある（式１）。



(1)

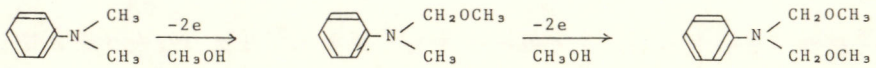
A の生成法としては幾つかの方法が知られているが、演者らは 1 をメタノール中で電極酸化して 2 とし、次いで、2 を酸処理して A を生成させる方法を開発した。まず本方法を他の方法と比較、その長所、欠点を、次いで、電極酸化反応の詳細、最後に有機合成への応用について述べたい。

II. 電極酸化反応

1. 電極酸化反応に影響を及ぼす因子

1.1. N上置換基Zの影響

Z = H, アルキル基のときは生成物が不安定であり、脱アルキル化が起こり、対応するα位メトキシ化物を得ることは困難である。しかし，Z = Ph基のときはモノ、及び、ジメトキシ体を得ることができる（式２）。

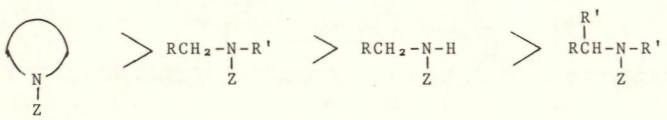


(2)

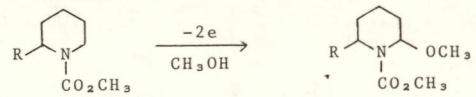
Z = 電子吸引性置換基のとき、Z の種類により酸化電位は若干変化するが反応は効率良く起こる。電極酸化生成物を有機合成に利用するときには炭素間結合形成反応に及ぼす Z の影響を、また、Z の除去の容易さを考慮しなければならない。

1.2. 構造の影響

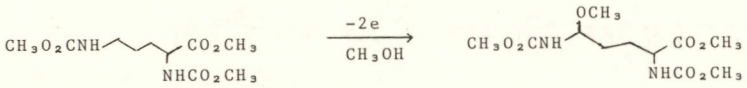
Z = CO_2CH_3 のとき、電流効率は次の順で減少する。



従って、位置選択的にα位を活性化することが出来る（式３、４）。

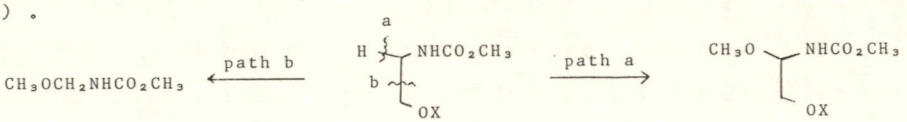


(3)



(4)

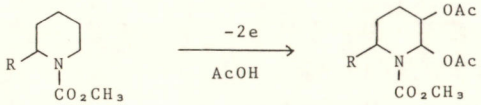
β位に酸素官能基が存在するときには、その種類によって、炭素間結合切断反応と競争する（式５）。



(5)

1.3. 溶媒の影響

CH_3CN-H_2O 系で反応を行うとα－ヒドロキシル化がおこる。この生成物は 2 を酸性水溶液中で処理することによっても得ることができる。また、酢酸中で反応を行うとα－アセトキシ化が起こるが、ピペリジン誘導体の場合には、一挙にα、β－ジアセトキシ化生成物が得られる（式６）。



(6)

1.4. 支持塩の影響

EtN_4OTs, Et_4NBF等の支持塩を用いると 1 の直接酸化が起こるがハロゲンイオンの塩を用いると 1 は間接的に酸化される。この方法で、α－アミノ酸のα位メトキシ化も達成できる。

III. 有機合成への応用

上記反応の生成物はアルカロイド、アミノ酸等の合成に利用できる。若干例を以下に示す（図１）。

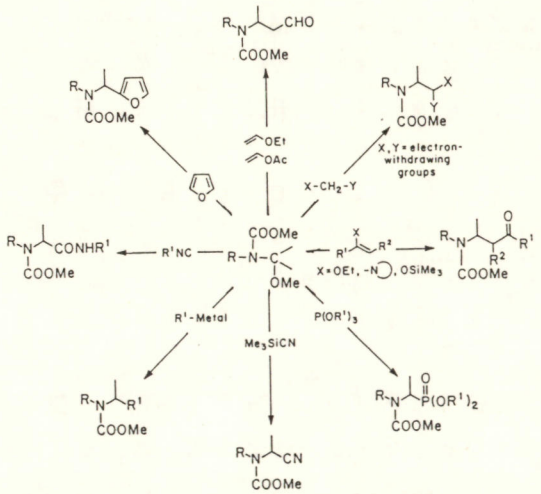


図 1

E 317

カラム電解ストップトフロー分光法によるカチオンラジカルの反応性の研究

°野崎浩一，小山宗孝，長岡勉，波多野博行，岡崎敏．
（京都大学理学部，山口大学工学部）

［目的］ 有機電極反応によって生じるカチオンラジカルの反応機構の研究を行う際、カチオンラジカルをできるだけ安定化でき、かつ観測しようとする反応過程に影響を与えないようなメディアを選択することが非常に重要となる。しかし，従来カチオンラジカルについて多くの研究がなされているにもかかわらず，その反応性に及ぼす支持塩や溶媒の影響についての系統的な研究はほとんど行われていない．今回演者らは反応機構がかなり解明されている9,10ジフェニルアントラセン（DPA）カチオンラジカルとH_2Oとのアセトニトリル（AN）中での反応を選び10種の支持塩共存下における反応速度をそれぞれ測定し、その結果について考察した。

［方法］ カラム電解ストップトフロー分光装置については84年電気化学秋季大会において発表した。本装置はストップトフロー分光装置にパルス電解装置を組み込んだもので電極反応過程を均一反応系として解析できる特徴がある．Fig.1に原理図を示す．

測定に用いた支持塩は市販品又は合成したものを再結晶し真空乾燥した．ANはCoetzeeが推奨しているH.Kieseleの方法で精製して、200nmにおける吸光度は0.05abs以下であった。

反応速度の測定は各支持塩0.1M，DPA 1mM，H_2O 1MのAN溶液をパルス電解したのち，高速でフローセルに送り込み，730nmにおけるDPAカチオンラジカルの吸収の時間変化から反応速度を算定した。反応はすべて一次反応式に従うことが分った。

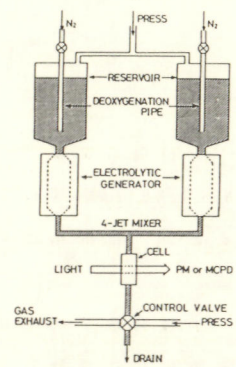


Fig.1 SCHEMATIC DIAGRAM OF ELECTROLYTIC STOPPED-FLOW SPECTROPHOTOMETER

［結果］ Table 1にそれぞれの支持塩を用いた場合のH_2Oとの反応速度の値を示す．AN中では$HClO_4$（pK_a=1.57）はかなり解離しているがHMS（メタンスルホン酸，pK_a=10.0）やHNO_3（pK_a=8.89）などはほとんど解離していない．従ってTEA$^+$MS$^-$やTEA$^+$NO$_3^-$などの塩はAN－H_2O中で加水分解し，溶液中のOH^-の濃度が高くなりDPAカチオンラジカルと反応していると考えられる．逆にLi^+，Na^+などはOH^-と会合しその結果OH^-の濃度が低くなって反応速度が小さくなるものと考えられる。

$$MS^- + H_2O \rightleftharpoons HMS + OH^-$$
$$DPA^{+\cdot} + OH^- \xrightarrow{fast} DPA(OH)\cdot$$

以上の結果はカチオンラジカルのH_2Oとの反応を測定する際溶液のpHを十分に考慮しなければならないことを示している．

Table 1

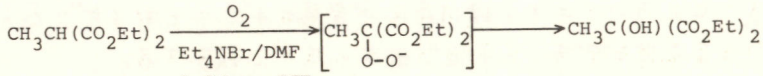
[SALT]	k_1 (s^{-1})	σ (%)
TEA$^+$pTS$^-$	1.92	3.8
TEA$^+$MS$^-$	1.51	0.4
TEA$^+$NO$_3^-$	1.46	2.8
TFA$^+$TFMS$^-$	0.124	1.8
TEA$^+$BF$_4^-$	0.0626	0.6
TEA$^+$ClO$_4^-$	0.0638	0.2
TEA$^+$PF$_6^-$	0.0526	0.5
Li$^+$ ClO$_4^-$	0.0526	1.0
Na$^+$ ClO$_4^-$	0.0484	1.0
TBA$^+$ClO$_4^-$	0.0653	0.2

Koichi NOZAKI, Munetaka OYAMA, Tsutomu NAGAOKA, Hiroyuki HATANO, Satoshi OKAZAKI

E318　　電気化学的に発生したスーパーオキシドを用いたエポキシ化反応

東北大学薬学部　　○小嶋文博，末永智一，長　哲郎
カリフォルニア大学　　M.M.Baizer

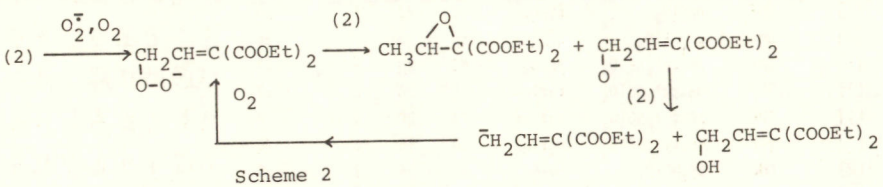
1．　非プロトン性溶媒中、電解により発生させたスーパーオキシド（O_2）を用いると高収率でマロン酸類の活性メチレン部位に水酸基を導入できるが（スキーム１）、この反応過程において、中間体として過酸化物が生成すると推定されている[1]。本研究では、中間体の過酸化物のエポキシ化剤としての利用を検討すると同時に、O_2を用いたエポキシ化反応の機構解明へのアプローチも試みた。



Scheme 1

2．　電解液は０.１Ｍ過塩素酸テトラエチルアンモニウムーアセトニトリル溶液を用い、陽極に白金、参照電極に銀／硝酸銀を用いた。陰極には、白金あるいはグラッシーカーボンを使用した。基質には、分子内に活性水素と活性オレフィン基を含有する化合物を用いた。電解は、基質のみの存在下でO_2を発生させる場合と、基質と過酸化物を生成するほかのカーボン酸との共存下でO_2を発生させる場合の二つに分けて行った。電解生成物の定量は主にガスクロマトグラフ法により行った。

3．　2-シクロヘキセン-1-オン（１）、エチリデンマロン酸ジエチル（２）を基質とした場合には、１０％程度のエポキシ体の生成が認められたが、クロトン酸エチル（３）、ベンザルアセトン（４）などではほとんど反応は進行しなかった。（２）を基質とした場合の電流効率は１００％を超え、反応過程で連鎖反応が起こっていると考えられる。（スキーム２）。エポキシ体の収率は現段階では非常に低く、エステル部位の加水分解や生成したエポ



Scheme 2

キシ体の分解などの副反応が起こっていると推測される。（１）を基質とした場合には、二量化などの副反応が起こっていると考えられる。O_2がアセトニトリル中ではあまり安定でないこともあり、現在、他の溶媒中での電解を試みている。また、基質にさらに活性の高い水素を含有する化合物を使用し検討を行っている。

1) M.Sugawara, M.M.Baizer, J.Org.Chem., 48, 4931 (1983).

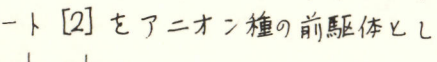
F.Ojima, T.Matsue, T.Osa, M.M.Baizer

E 319

電解生成カルバニオンの求核反応

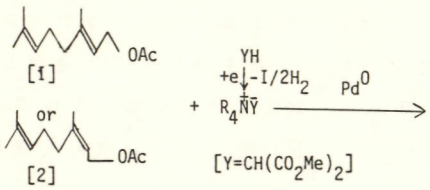
東京工業大学総合理工学研究科
°湊　盟，渕上寿雄，野中勉

1．アセテート，エーテルなどの官能基をもつアリル化合物はPd^0により活性化され直接求核剤で官能基変換できる(Scheme 1)。この反応は天然物合成などに広く応用され有機合成上重要な反応の一つであり，様々な求核剤が研究されてきた。演者らは電極還元反応で発生する四級アンモニウムカチオンを対イオンにもつ種々のアニオン種を求核剤として反応を行ったところ，これらのアニオン種は通常の金属カチオンを対イオンとする同種のアニオン種とは異なる反応性を示すことが見い出されたので報告する。



Scheme I

2．アリル化合物として，ゲラニルアセテート [1] 及びその幾何異性体であるネリルアセテート [2] をアニオン種の前駆体としてマロン酸ジメチルを用い以下の反応を行った。



Scheme 2

電解は隔膜付セル中で陰陽両極に白金板を用いて定電流電解($0.33A\cdot dm^{-2}$, $1.4\times96480 C\,mol^{-1}$) 後 [1] 又は [2] を添加し Table 1 の条件で窒素雰囲気下 12 時間反応させた。

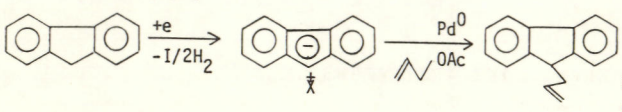
3．Table 1 からわかる様に生成物の選択性は溶媒に左右されるほか支持塩の種類にも強く依存した。特に4級アンモニウム塩を用いた場合では生成物の選択性が大きく異った。また，4級アンモニウムカチオンは配位飽和な閉殻構造のイオンであり，その対アニオンは遊離状態に近く求核性が増すものと考えられた。このことはアリルアセテートとフルオレンアニオンとの反応(Scheme 3)において一層明瞭に示された。実験結果に基づいた詳細なる反応機構的な考察を行う予定である。

Table 1

Run	Substrate (2mmol)	Solvent (30ml)	Electrolyte (0.5M)	Temp. (°C)	Product (relative%) [3]	[4]	[5]	Yield (%)
1	[1]	DMF	$NaClO_4$	55~60	77	22	1	48
2	[1]	DMF	Et_4NClO_4	55~60	56	33	11	76
3	[1]	DMF	$nButyl_4NClO_4$	55~60	63	28	9	57
4	[1]	THF	$nButyl_4NClO_4$	reflux	75	20	5	77
5	[1]	THF	$nOctyl_4NClO_4$	reflux	74	20	6	68
a)6	[1]	THF	$nButyl_4NClO_4$	reflux	80	18	2	76
7	[2]	DMF	Et_4NClO_4	55~60	5	64	31	50
8	[2]	DMF	$NaClO_4$	55~60	0.5	80	19.5	50
9	[2]	THF	$nButyl_4NClO_4$	reflux	19	40	33	70
10	[2]	THF	$NaClO_4$	reflux	0	65	35	80

Catholyte contains $PdCl_2(PhCN)_2$(0.1mmol), PPh_3(0.7mmol) and $CH_2(CO_2Me)_2$(8mmol).

a) After electrolysis, 7.5ml of benzene was added and then the reaction mixture was refluxed.



Scheme 3
X:Et_4N , Y=82%
X:Na , Y=50%

Makoto Minato, Toshio Fuchigami, Tsutomu Nonaka

E 320

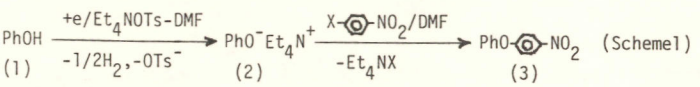
フェノール類の電解還元により発生するアニオン種の反応

東京工業大学総合理工学研究科

°栗田武志，粟上寿雄，野中勉

1．演者らは先にカルボン酸を四級アンモニウム塩を支持塩としてＤＭＦ中で電解還元することにより生成するカルボキシラートアニオンが高い反応性を有し温和な条件下でアルキル化剤と反応し，高収率で対応するカルボン酸エステルを与えることを報告した。[1]
今回は，電解によるアニオンの生成がフェノールについても可能であり，このようにして発生したフェノラートアニオンが活性化されたアリールハライドと反応し，対応するジアリールエーテルが温和な条件下で得られることを見出したので報告する。更に，ある種の電解発生フェノラートアニオンを電解発生塩基（ＥＧＢ）として用いる反応についても検討したので併せて報告する。

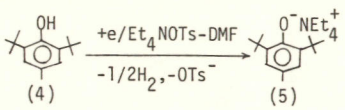
2，3．溶媒として無水ＤＭＦ，支持塩としてテトラエチルアンモニウムトシラート，陰極及び陽極には白金板を用い隔膜付電解槽中で室温下定電流でフェノール(1)の電解還元を行ないフェノラートアニオン(2)を生成させた。1F/mol 通電後電解液をアリールハライドのＤＭＦ溶液に加え室温下で反応を行なった。表に示すように基質の置換基の種類によらずいずれも良好な収率でジアリールエーテル(3)が得られた。



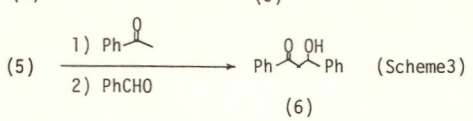
(1) (2) (3) (Scheme1)

X	R. Time	Temp.	Yield(%)
F	30min	r.t.	95
Cl	3h	r.t.	62
Cl	over night	r.t.	82
Cl	2h	45-50°C	68
Br	30min	r.t.	75
Br	over night	r.t.	78
I	over night	r.t.	72

次に，このようにして発生したフェノラートアニオンのＥＧＢとしての反応性を検討するために，立体障害の大きいフェノールである2,6-ジ-t-ブチルクレゾール(4)を選び同様な条件下で電解還元してアニオン(5)を発生させ，電解液にアセトフェノンを加えついで親電子剤としてベンズアルデヒドを作用させると対応する交差アルドール体(6)が得られた。このアニオン(5)は有用なＥＧＢとなると考えられるので，現在更に種々の基質について検討を試みている。



(4) (5) (Scheme2)



(5) (6) (Scheme3)

1) T.Awata, M.M.Baizer, T.Nonaka, and T.Fuchigami, Chem.Lett.,1985,371

Takeshi Awata, Toshio Fuchigami, Tsutomu Nonaka

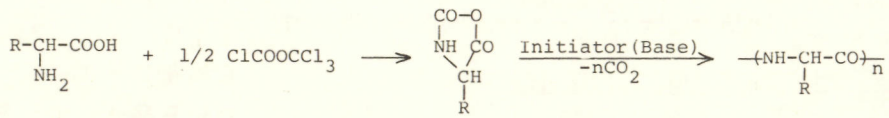
E 321

ポリアミノ酸の電解合成

東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻

°小森哲夫 · 野中勉 · 渕上寿雄

1．ポリアミノ酸は合成皮革、医薬、医療材料、界面活性剤、繊維、圧電素子等応用範囲が広く、当研究室においても不斉触媒としての用途に優れていることをすでに報告した。[1] ポリアミノ酸の合成法としては、アミノ酸のN-カルボキシー無水物(NCA)に塩基を開始剤として添加し、重合させることによって得る方法が最も一般的な方法である。ポリアミノ酸の品質は、NCAの純度とNCA重合における塩基触媒の種類により影響を受けることが知られている。これまでに電解法で発生させた活性塩基により有機合成を行っている例がいくつか報告されているが、ポリアミノ酸合成に用いられた例はない。そこで本報では、陰極還元により発生させた種々の塩基(EGB：Electro Generated Base)によりNCAの重合を行ったところ、従来法では長反応時間を要しなお低収率であったポリ-L-バリンを短時間、高収率で得ることに成功したので報告する。



2．NCAの重合方法として、(A)EGBによる重合、(B)四級アンモニウム塩を支持塩として陰極還元による重合および(C)開始剤としてトリエチルアミンを用いた重合の3つの方法を比較検討した。電解槽は隔膜付きH型セルを用い、Ptを陰極としてBu_4NBF_4/THF中で定電流電解を行った。動粘度はウベローデ動粘度計により測定した。

3．電解結果の一例としてポリ-バリンについて下表に示す。EGBによる重合は、他のポリアミノ酸の合成にも応用された。

Amino acid	Reaction method	Initiator (mol/mol)	Reaction time	Poly-amino acid Yield (%)	$[\alpha]_D^{20}$	Kinematic viscosity (cSt)	MW
L-Valine	Commercially supplied	-	-	-	-116	0.616	7200
L-Valine	A	0.02	Several seconds	98	-110	0.708	8300
L-Valine	A	0.0025	4 days	100	-105	0.614	7200
L-Valine	B	0.05	2 hours	59	-120	0.670	7800
L-Valine	C	0.05	4 days	17	-145	0.654	7600
D-Valine	A	0.05	15 min.	45	+ 94	0.699	-
D-Valine	B	0.05	2 hours	93	+115	0.748	-
D-Valine	C	0.05	4 days	84	+100	0.711	-
DL-Valine	B	0.05	2 hours	70	- 12	0.631	-

1) J.Am.Chem.Soc.,105,3630(1983).ibid.,105,5690(1983).ibid.,106,2656(1984).
Chem.Lett.,1033(1983).ibid.,1541(1983).ibid.,509(1984).
Bull.Chem.Soc.Jpn.,56,2778(1983).膜,8,278(1983).有機合成化学,43,565(1985).

T. Komori T. Nonaka T. Fuchigami

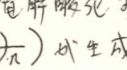
E 322

フェノールおよびその誘導体の電解重合膜の性質

東京農工大工　°小山　昇，大坂武男，大貫由紀夫

（目的）フェノールおよびその誘導体の化学的酸化重合は詳細に検討されており，同じモノマーでも重合条件（触媒構造，触媒濃度，溶媒種，反応温度など）が異なると生成物が異なることが報告されている[1]。最近，電解重合反応による有機薄膜生成が注目され，フェノールおよびその誘導体の電解重合も研究されてきている。化学的酸化重合と同様に，電解酸化重合においても電解条件を変えることによって，生成物の構造や性質が異なることを報告してきた[2,3]。ここでは，フェノールおよびその誘導体の電解酸化重合膜の電気化学的性質について述べる。

（方法）電解酸化重合法および電解重合膜の電気化学的特性評価法は前報[2,3]と同じである。

（結果）フェノールをアセトニトリル溶液(0.2M $NaClO_4$)中で，basal-plane pyrolytic graphite(BPG)電極を用いて電解酸化すると，電気化学的に活性な重合膜が生成する(Fig.1A)。この重合膜の水溶液中での酸化還元応答はpHに依存し，式量酸化還元電位は～60mV/pHでpHの増加とともに負電位方向へシフトした。2,6-ジメチルフェノールをアセトニトリル溶液(0.2M $NaClO_4$)中でBPG電極を用いて電解酸化すると，電気化学的に活性な生成物が電極表面上に得られる。この生成物は，3,3',5,5'-テトラメチル-p,p'-ジフェノキノン(TDQ)であり，アセトニトリル溶液中でのTDQの溶解度が低いため，電極表面上で積層膜を形成していると考えられる。また，2,6-ジメチルフェノールをメタノール溶液(0.3M NaOH)中で白金電極を用いて電解酸化すると電気化学的に不活性な重合膜（  ）が生成することがわかった(Fig.1B)。塩基性メタノール溶液中でのフェノールの電解酸化においても同様に電気化学的に不活性な重合膜が生成する[2]。これらの電気化学的に不活性な重合膜は溶存レドックス種に対して選択的透過能を有することがわかった。

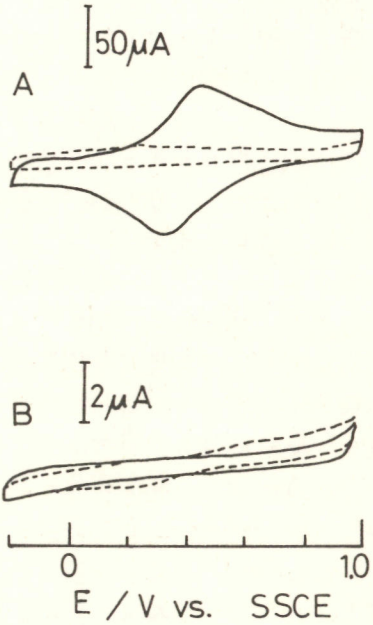


Fig.1 Electrochemical responses of (A) poly(phenol) film-coated BPG electrode($0.19cm^2$)(B) poly(2,6-dimethylphenol) film-coated Pt electrode($7.9\times10^{-3}cm^2$) in a 0.2M $NaClO_4$ aqueous solution(pH1.0). Scan rate: $50mVs^{-1}$. (---) at bare electrode, (——) at film-coated electrode.

1) 土田，金子，有機合成化学，28，619 (1970).
2) Y. Ohzuki, T. Ohsaka, H. Matsuda and N. Oyama, J. Electroanal. Chem. 158, 55 (1983).
3) 小山，松川，大貫，大坂，日本化学会第51秋季年会予稿集，2A07 (1985).

N. Oyama, T. Ohsaka and Y. Ohnuki

E 323

含窒素芳香族化合物の電解重合反応機構

東京農工大工 °平林和彦，大坂武男，小山昇

（目的）これまでに含窒素芳香族化合物である1－アミノピレン（AP）の電解重合反応によって得られるポリ（1－アミノピレン）（PAP）の電気化学的挙動，物性および電解重合反応機構について述べてきた。[1)~3)] 本報告では，1－アミノナフタレン（AN）の電解重合反応機構をサイクリックボルタンメトリー（CV）およびダブルポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー（DPSCA）によって検討した結果およびAPの電解重合反応との比較について述べる。

（方法）CVおよびDPSCAの実験および結果の解析方法は前報と同じである。[1),4)]

（結果）Fig. 1は，APあるいはANを含むアセトニトリル溶液中において炭素電極（BPG）で得られたサイクリックボルタモグラムを示す。1 V·s⁻¹の電位走引ではどちらの場合もほとんど同じサイクリックボルタンメトリック応答を示す。すなわち，第一電位走引において，約0.7V（AP）および0.6V（AN）にカチオンラジカル（AP^+およびAN^+）の生成に相当すると考えられる酸化ピークがみられる。電位を逆方向に走引すると約0.3V（AP）および0.1V（AN）に電解生成物の還元による還元ピークがみられ，さらに第二走引ではこれらの還元ピークに対する酸化ピークがみられる。20V·s⁻¹の電位走引では両系のサイクリックボルタモグラムは異なる。APの場合にはAP^+の還元反応に相当するピークが得られるが，ANの場合には相当する還元ピークは得られない。これはAN^+の方がAP^+よりもはやく電極表面近傍での後続化学反応により消費されることを示唆している。DPSCAによって電解重合反応の初期過程を調べた結果，APの場合には重合反応の第一ステップはAP^+同士のカップリング反応であり，このときの速度定数は$7.5\times10^2\ M^{-1}\cdot s^{-1}$であることがわかった。ANの場合にも同様の機構が考えられるが，Fig. 1から明らかなように後続反応がより速い。低温（6.5°C）でのDPSCAの測定から後続化学反応の速度定数は$>5\times10^3\ M^{-1}\cdot s^{-1}$（6.5°C）であることがわかった。

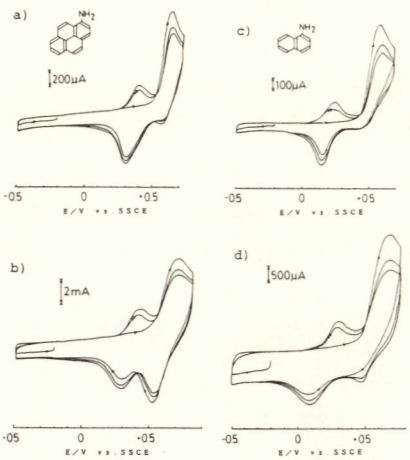


Fig.1 Cyclic voltammograms for the oxidation of AP and AN at scan rate of a),c) 1V/s and b),d) 20V/s. Solution compositions:(a,b) 5mM AP + 0.2M $TBABF_4$(in acetonitrile,25°c),(c,d) 5mM AN + 0.2M $NaClO_4$(in acetonitrile,6.5°c). A=0.19cm^2.

1) 平林，大坂，小山 日本化学会第51秋季年会予稿集，2A08（1985）.
2) 平林，大坂，小山 第34回高分子学会予稿集，P.733（1985）.
3) N. Oyama, K. Hirabayashi and T. Ohsaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., submitted.
4) T. Ohsaka, T. Sotomura, H. Matsuda and N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3065 (1983).

K. Hirabayashi, T. Ohsaka and N. Oyama

E 324

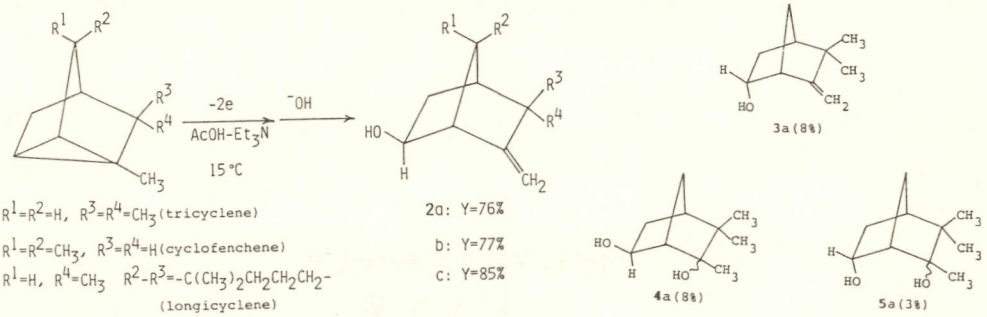
ビシクロ系シクロプロパン類の陽極酸化反応における選択的環開裂

大阪市立工業研究所・近畿大学理工学部*

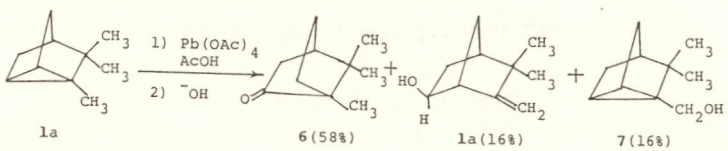
○西口郁三・平嶋恒亮・米山雅浩*・内田年昭*・松原義治*

1。目的：代表的なテルペノイドに属する多環系メチルシクロプロパン化合物を酢酸中にて陽極酸化すれば，立体及び位置選択的な環開裂が起こり対応するエキソ-ホモアリル型生成物が好収率で得られることを，著者らは既に報告している。本研究では，同じシクロプロパン化合物の金属酸化剤による反応との比較を行い，電気化学的手法による酸化的環開裂の立体及び位置選択性について考察を加えた。さらに，同様な反応をビシクロ系シクロプロパン化合物についても適用し，検討した。

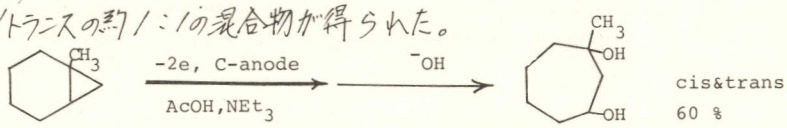
2。方法・結果：トリシクレン(**1a**)，シクロフェンケン(**1b**)，及びロンギシクレン(**1c**)を氷酢酸中にてトリエチルアミンを支持電解質に用いて，陽，陰極としての炭素棒を備えた無隔膜電解セル中で定電流条件下（電流密度：0.7～20 mA/cm²）で4.0 F/molを通電を行って酸化した後，塩基性条件下で加水分解すれば，それぞれ**2a**，**2b**，**2c**に示すようなエキソ-ホモアリルアルコールが主生成物として好収率で得られた。副生成物としては，例えば**1a**の陽極酸化反応ではエンド-ホモアリルアルコール**3a**，ジオールの立体混合物**4a**，**5a**がそれぞれ少量づつ得られた。本陽極酸化反応は，金属酸化物による反応とは著しい



対比を示す。例えば**1a**を酢酸中にて$Pb(OAc)_4$により酸化-加水分解すれば，次に示すように環開裂及び生成物の選択性はいずれも大幅に低下する。



さらに，ノーメテルノルカランを同様な条件下で陽極酸化-加水分解すれば，ホモアリル型のアルコールは少量しか得られず，主生成物としてノーメテルシクロヘプタン-1,3-ジオール(シス/トランスの約1:1の混合物)が得られた。



I. Nishiguchi, T. Hirashima, M. Yoneyama, T. Uchida, Y. Matsubara

1985年電気化学秋季大会
講演要旨集

5,000円
昭和60年9月10日印刷
昭和60年9月15日発行

編集　電気化学協会秋季大会実行委員会
発行　東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル
社団法人　電気化学協会
〒100　電話 03−214−6001, 6002
郵便振替　東京7−55579番
印刷　研友社　東京都文京区湯島2−22−7
電話 03−831−8833

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

展示会場

✻ 主な展示品目 ✻

（会社 五十音順）

イーグル商事株式会社

ウシオ製品
Xeランプ，ハロゲンランプ
超高圧水銀灯，高・低圧水銀灯
その他各種光源装置

東京都新宿区戸山3-1-1-103
〒162
電話03-203-9376

株式会社エヌエフ回路設計ブロック

ケミカルインピーダンス測定システム他

横浜市港北区綱島東6-3-20
〒223
電話045-542-0411

株式会社　東方技研

ポテンショスタット他

東京都町田市成瀬4940
〒194
電話0427-28-0256

株式会社　東陽テクニカ

ソーラトロン
周波数応答アナライザ
ポテンショガルバノスタット　他

東京都中央区日本橋本石町 1-2
〒103
電話 03-279-0771

有限会社　日厚計測

ポテンショスタット他

厚木市緑ケ丘 2-10-4
〒243
電話 0462-24-3328

日亜計測工業有限会社

ポテンショスタット他

東京都台東区下谷 2-13-10
ダイコクビル 2F
〒110
電話 03-876-3847

株式会社　扶桑製作所

定電位電解装置他

川崎市高津区子母口 438
〒213
電話 044-755-3541

北斗電工株式会社

ポテンショスタット他

東京都目黒区碑文谷 4-22-13
〒152
電話 03-716-3235

株式会社　柳本製作所
柳本商事株式会社

ポテンショスタット　ガルバノスタット
クーロメータ
定電位電解装置

京都市伏見区下鳥羽浄春ケ前町 88
〒612
電話 075-611-4311

株式会社　理　　経

MODEL 368－4
全自動腐食測定システム

東京都新宿区西新宿 1-26-2
新宿野村ビル
〒160
電話 03-345-1411

理研電子株式会社

記録計
トランジェントコンバーター

東京都目黒区祐天寺 2-5-5
〒153
電話 03-711-6656

＊　　＊

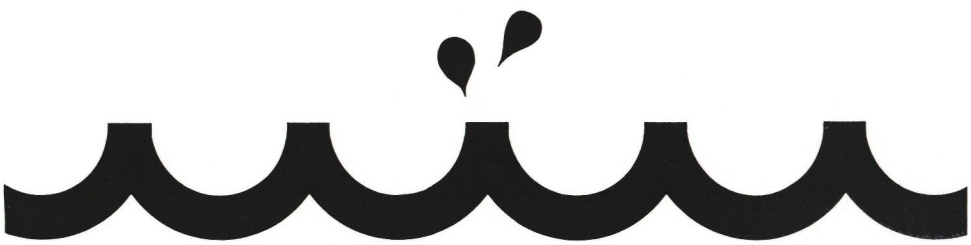
＊

協賛広告

（五十音順）

旭硝子株式会社研究開発部
飯島精密工業株式会社東京営業所
株式会社エヌエフ回路設計ブロック
昭光通商株式会社
東京応化工業株式会社
東芝電池株式会社
株式会社東方技研
徳山曹達株式会社
凸版印刷株式会社
株式会社ニチマ
日亜計測工業有限会社
有限会社日厚計測
日本カーボン株式会社
日本化学工業株式会社
フィガロ技研株式会社
北斗電工株式会社
株式会社柳本製作所
柳本商事株式会社

「水」を生かす技術でも知られるガラス会社。



海水の淡水化や製塩、廃液処理まで

満々とたたえられた海水を、資源として有効に活用したい…私たちの願いです。例えば、海水を飲料水や工業用水に利用できないか。そこで脚光を浴びているのが、旭硝子の高性能イオン交換膜"セレミオン"を使った電気透析法です。イオン交換膜で海水から塩分を分離して淡水にするわけです。逆にこの方式による効率の良い製塩も行われています。その外にも旭硝子は、乳製品の脱塩など食品工業の分野や、工場廃液の浄化など公害防止の面でもイオン交換膜法による優れた技術を開発してきました。また旭硝子はガラス・化学・セラミックスの分野に豊かな実績を持つ総合メーカーとして活躍しています。

主な製品●各種板ガラス●建材製品●TV用管球ガラス●ソーダ製品・化学薬品●フロンガス●イオン交換膜●FRP・FRV●フッ素樹脂●耐火煉瓦・耐火材●特殊ガラス●電子部品・機器●医用健康機器●GRC●各種公害防止設備

ガラスを通して未来を見つめる総合メーカー

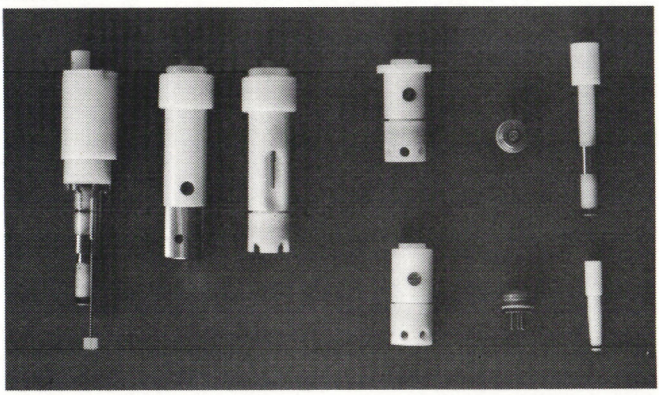
旭硝子

(〒100)東京都千代田区丸の内2-1-2TEL(03)218-5258

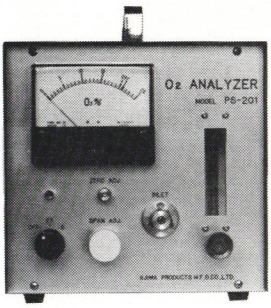
研究・実験用，各種生産プロセス管理用

酸素センサー

隔膜式ポーラロ形，隔膜式ガルバニ電池形



酸素計　型式PS-201



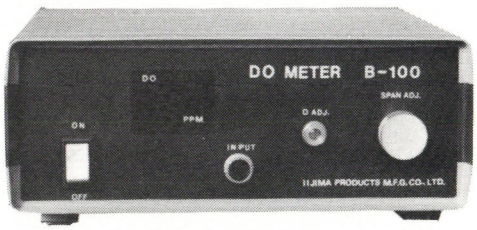
ガスサンプリング用のポンプ、エアーフィルター、流量計を組込み気体中の酸素濃度を連続測定し、記録計に接続して記録をとる事ができます。

〈標準仕様〉

測定範囲	0～5、25%O_2 2段切換
精度	F.S.の±2%
伝送出力	0～10mV DC
ポンプ	ダイヤフラム式、1.8ℓ／min
電源	AC100V
寸法・重量	W210×D312×H215、5kg

DOメーター　型式B-100

工業技術院化学技術研究所と共同開発



BODが簡単に測定できるよう開発されたDOメーターです。電極は各種ふ卵ビンにセットが可能で用途に合わせて、製作できます。

〈仕様〉

測定範囲	0～20.00mg／ℓ
応答速度	90%応答15秒以内(20℃)
精度	±0.5%
分解能	0.01mg／ℓ
伝送出力	BCD出力
電源	AC100V
寸法・重量	W265×D250×H110、4kg

※詳しい説明及び資料を御希望の方はお問い合わせ下さい。☎(03)719－8208

Hijima 飯島精密工業株式会社

環境事業部　〒443 愛知県蒲郡市旭町15－12　☎(0533)67－2827
東京営業所　〒153 東京都目黒区中目黒1－4－17(旭ビル)　☎(03)719－8208

NF ユニーク&オリジナル
NF ELECTRONIC INSTRUMENTS

ここでも活躍、S-5720B

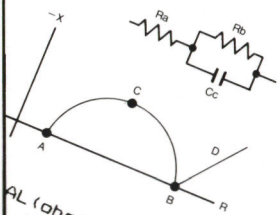
ケミカル・インピーダンス測定システム8501



●システム8501とコンピュータとの組合せ例(パーソナルコンピュータ、X-Yプロッタ、CRTディスプレイ、フロッピーディスク、ドットプリンタ)

〈アプリケーション例〉金属腐蝕の解析/電池の性能評価/塗装・塗膜の特性分析/誘電体、電解液の分析etc.

〈腐蝕解析例〉



AL (ohm)	IMAG (ohm)
.835k	-21.2k
737k	-26.3k
194k	-32.7k
28k	-40.5k
04k	-50.1k
2k	-61.6k
k	-75.0k
	-89.8k
	-105k
	-118.k
	-129.k
	-134k
	-132.k
	-126.k
	-118.k

ケミカル・インピーダンス測定システム8501

▼ポテンショスタット2000



▲周波数特性分析器S-5720B

〈特長〉※

●周波数スイープの上・下限周波数、スイープ速度、周波数の上昇・下降など任意設定で自動測定。●ポテンショスタットを含む全測定系のGP-IB制御可能。●広帯域0.0001Hz～100kHz。●測定結果、測定条件、日時、コメント等はフロッピーディスクへ保存。●レンジ設定、自然電位の測定とバランス、グラフ表示のスケール設定は全てオートレンジング。

※専用ソフトウエア使用の場合

化学と交流

待ち望まれていた「交流信号による進んだケミカル・インピーダンス測定システム」が誕生。振幅と位相の周波数特性を高精度に解析するS-5720Bが"実現させた高度な実用システム《8501》。"化学と交流信号の価値ある交流"です。

全自動で測定できるケミカル・インピーダンス測定システム8501。

ケミカル・インピーダンスの測定に、なぜ《システム8501》が威力を発揮するのでしょうか。①コール・コール・プロットと呼ばれる複素平面表示が簡単だからです。例えば、腐蝕解析の代表例。図のA点から液抵抗、A、Bから腐蝕速度、Cから二重層容量、Dの直線から拡散によるインピーダンスが… というように重要パラメータが即座に求まります。もちろん、ボード線図も簡単。②測定時間が大幅に短縮され、誰にでも高精度に測定できるからです。ちなみに従来のブリッジ法に比べ1/5～1/10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 千葉0472(43)3161 西東京0425(73)1277
名古屋052(701)3136 大阪0726(23)5341 広島082(263)8431 福岡092(411)4301

ElectroCell AB

ファインケミカルを志向したプレート型

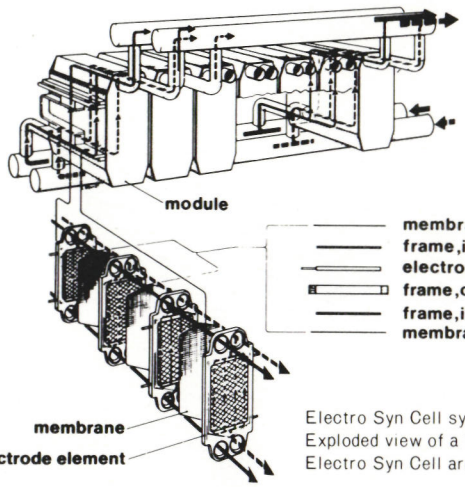
多目的有機電解反応槽

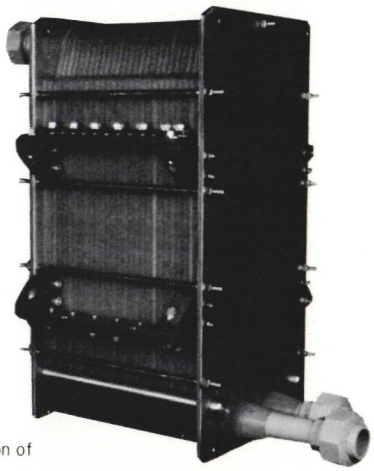
《Electro Syn Cell, Electro MP-Cell & Electro Prod Cell》

Electro Syn Cell Systemは，スウェーデン・エレクトロセル社(旧SU社)がLund大学と共同で開発した**研究および工業生産**を目的とする新らしい電解反応槽です。

有機電解反応は，EAD法によるアクリロニトリルからアジポニトリル合成の工業化に成功して以来，省資源，省力性，省エネルギー，無公害性に富んだ反応法として近年注目を集めており，現在，欧米を中心に研究および工業用として200台以上の実績があります。

Electro Syn Cell





Electro Syn Cell system.
Exploded view of a 7-module section of
Electro Syn Cell arrangement.

【特　長】

- 組立て式プレート型電解槽のため，研究・工業規模に応じてプレート枚数の増減及び電極の選択・交換が自由にかつ簡単にできます。
- 各種の有機溶媒を使用して広範囲な電解反応ができます。
- 化学反応に比べ，省エネルギー，省資源，低公害と効率の良い反応が得られます。
- 構造が簡単なので操作性・安全性に優れ，保守も容易です。

【仕　様】

	Electro Syn Cell	Electro MP Cell	Electro Prod Cell
高さ	550mm	306mm	920mm
幅	238mm	182mm	930mm
電極面積(最大)	1.04m²／モジュール	0.2m²／モジュール	16.0m²／モジュール
(最小)	0.04m²／モジュール	0.01m²／モジュール	0.4m²／モジュール
電流密度	4KA／m²	4KA／m²	4KA／m²
電極間隔	5mm	12mm(隔膜有), 6mm(隔膜無)	4mm
圧力損失(1モジュール当り)	8－51KPa	3－11KPa	13KPa
流　量(1モジュール当り)	65－195ℓ/min(1.04m²)	――	340ℓ/min(16.0m²)
(1セル当り)	5－15ℓ/min	1－15ℓ/min	――
流　速(1セル当り)	0.2－0.6m/s	0.03－0.4m/s	0.2m/s
温度範囲	－40～100°C	－40°C～100°C	フレーム材質により異る

■使用材質

〔フレーム〕 PVDF，ポリプロピレン，ポリエチレン他
〔電　極〕 鉛，二酸化鉛，DSA-Cl_2，DSA-O_2，グラファイト，チタン，亜鉛，ニッケル，ステンレス，白金，銅，他
〔隔　膜〕 陽イオン，陰イオン交換膜
〔溶　媒〕 種々のpHの水，酢酸，メタノール，トルエン，DMF，DMSO，アセトニトリル等の有機溶媒

■計測機器

基礎実験用ポテンショスタット，クーロンスタット及び特殊ビーカー等も取り扱っております。

Electro Cell Co. 輸入元

昭光通商株式会社

電子材料部 プロセス機器チーム

※詳しくは下記へお問い合せ下さい。

〒105 東京都港区西新橋3丁目8番3号
電話 東京(03)459－5106(ダイヤルイン)
大阪支店(06)313－3295／名古屋支店(052)582－9551

新技術に生きる—**東京応化**

tok means Semiconductor

これが先進テクノロジー



2チャンバー方式

OAPM-506

超LSI用全自動枚葉式超精密プラズマエッチング装置

OAPM-506は、半導体・ICの超微細加工用のプラズマ装置の長年の経験を生かして、東京応化が新たに開発した、2チャンバー方式の高精度プラズマエッチング装置です。

■特　徴■

- ●2チャンバー方式のためシリーズ処理及びパラレル処理を任意に選択できます。
- ●ロードロック機構付で、処理室は外気にふれる事がないため、高精度で安定したエッチングができます。
- ●枚葉(一枚)処理なので、ウェハ内のエッチングが均一に、しかも大口径ウェハを処理できます。

■エッチング対象■

Poly-Si、Si、Si_3N_4、シリサイド化合物、SiO_2、Ta、Mo、Ti(Al)他。

ドライプロセスに貢献し、最高台数を誇る.//

アッシャー、エッチャー、スピンナー、ベーク炉の各種プロセス機器をそろえております。

OFPR-5000シリーズ 超LSI用ポジ型レジスト

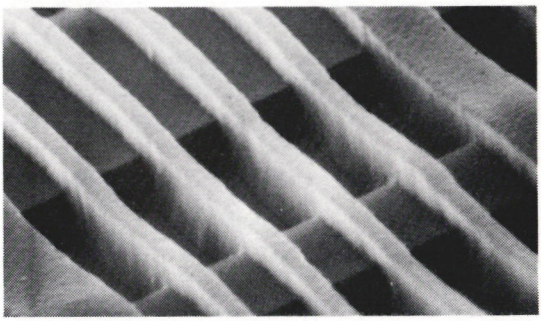
LSI、VLSI製造におけるウェハーの大口径化とパターンサイズの微細化に伴い、より高感度、高寸法精度の得られる新型ポジレジストOFPR-5000を開発しました。

■特　徴■

- ●ストライエーションフリー
- ●高感度、高残膜収率
- ●高解像度、高γ値
- ●微細パターンの高寸法精度
- ●耐ドライエッチング性

超LSI挑戦するtokレジストシリーズ.//

豊かな経験と実績を誇るネガ型・ポジ型の各種レジストをそろえております。

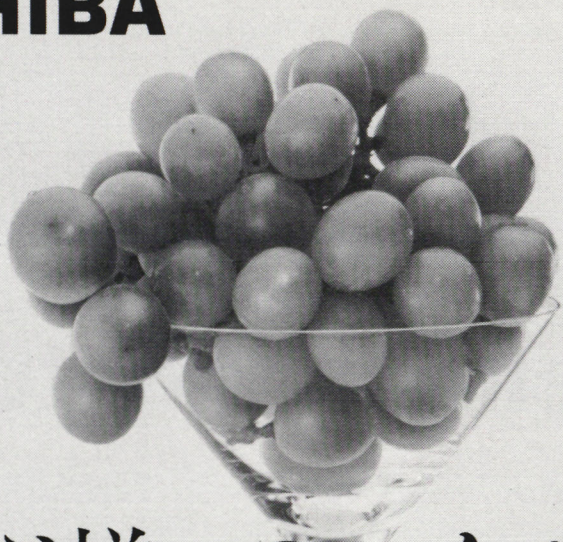


LSI、VLSI製造において高解像度を必要とする1:1、5:1、10:1などの投影露光装置に最適です。

tok 東京応化工業株式会社 電子営業部

〒211 川崎市中原区小杉町1-403(小杉ビル) ☎(044)722-7191(代表)

TOSHIBA



つぶ揃いのハイパワー

豊富なラインナップ,エネルギー密度1,010mWh/cm³ (ER6)
ともに充実の東芝リチウム電池。



ER3　ER4　ER6

充実のエネルギー密度で選ぶERシリーズ

東芝リチウム電池ER6は3.6Vの高電圧、エネルギー密度も、1,010mWh/cm³と高密度の実力派。自己放電も、極めて少なく、約10年間の長期使用が可能です。ER4(2/3AA)、ER3(1/2AA)の登場により、ラインナップもさらに充実しました。端子形状も各種揃い、メモリーバックアップに最適です。各種計測器、産業用ロボット制御、カーエレクトロニクスなど多彩な分野の電源としてご利用いただけます。



電気容量：ER6…3.6V、2,000mAh ER4…3.6V、1,200mAh ER3…3.6V、1,000mAh.

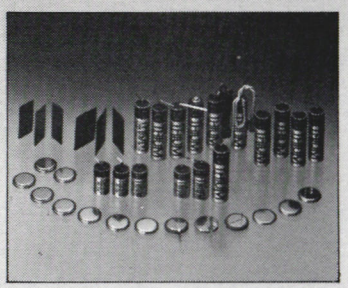
薄さの極致。0.5ミリの高性能CSシリーズ

超小形シート状リチウム電池は、薄さを極めて0.5ミリ。しかも3Vの高電圧、3~5年の長期使用に耐えるなどリチウム電池独特の高性能。印刷技術の応用による正極の薄膜化、また、特殊封口材の開発により飛躍的に密封性も向上、高温高湿の厳しい環境下においても長期信頼性を発揮します。東芝の先進技術から生まれたCS1634、CS2534は、超薄形電子機器などの電源として無限の用途を可能にします。



CS1634　CS2534

CS2534…3V、40mAh(巾25.0×長34.5mm)
CS1634…3V、20mAh(巾16.5×長34.5mm)

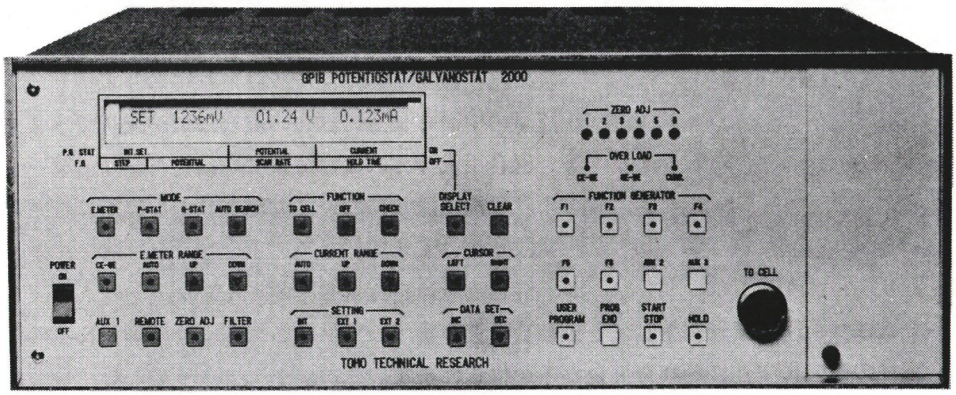


東芝リチウム電池

お問い合わせは…東芝電池株式会社　営業本部第一商品企画部　〒140 東京都中央区銀座7-13-10 TEL.(03)542-6151

E&Eの東芝……科学万博-つくば'85　東芝館の超リアル体感映像「ショウスキャン」。

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

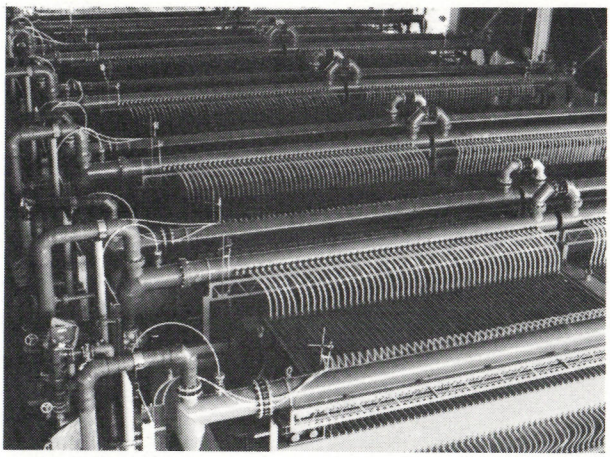
1. 最大出力　±50V，±1A
2. 制御誤差　＜±0.1mV
3. 応答速度　＜2μs　（10Ω 1Aレンジ）
4. 入力インピーダンス　$10^{12}\Omega$
5. 最大入力電圧　±10V
6. ディスプレイ　5×7 ドット　32文字
7. 電流レンジ（フルスケール値）1μA～1A
8. 電流レンジの自動切換：各レンジの9%（DOWN）および110%（UP）
9. ガルバノスタット機能　付
10. エレクトロメーター　付
11. GP-IB機能　SH1, AH1, T5, L3, SR1, RL1, DC1, DT0, PP0, C0。
12. デリミターはCR.LF,データはASCII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

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・ネオセプタ使用例

電解装置

・苛性ソーダの製造
・有機化合物の電解酸化・電解還元

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
・食品工業や医薬品工業での分離精製

拡散透析装置

・酸洗廃液からの酸回収

徳山曹達

お問い合せ先
エンジニアリング事業部　☎東京(03)-597-5075
特品事業部　IEM部　☎東京(03)-597-5120
☎徳山(0834)-31-1007



精密電子部品(LSI用フォトマスク)

ナイスコミュニケーション!——トッパン

&

人(と)&人、人(と)&企業、企業(と)&企業との結びつきや、理解を生むうえで大切な役割を果たすコミュニケーション。トッパンの活動の原点はコミュニケーションの出発点であるこの「&(と)」にあります。証券類をはじめ出版印刷、商業印刷、パッケージングから精密部品にいたるまで、現在さまざまな分野を手がけていますが、私たちは、関連するあらゆる産業分野とのかかわりをさらに深め〝業際化〟をはかり、高度な知識と技術を提供することで、マルチプルタイプのコミュニケーション・インダストリーをめざしています。〝業際企業トッパン〟はいっそう「&(と)」をおし拡げます。

コミュニケーション・インダストリー

TOPPAN

凸版印刷株式会社

本社 〒110 東京都台東区台東1-5-1

ミクロの技術を
マクロな視野で、
高いレベルの
製品づくり——

マクセル製品のパートナーは時計、電卓、カメラ、オーディオ、ビデオ、コンピュータなど高度なメカニズムの機器ばかり。それだけに、エレクトロニクスの先端技術が要求されます。マクセルはこの要求に応えるため、新素材の研究、新技術の開発に大きな力を注いできました。ミクロン単位の精密・精巧な技術、独自のノウハウ、未来を見つめるマクロな視野がマクセルのすべての製品に生かされています。高い技術力から生まれる高性能・高品質のマクセル製品は、世界の人々から大きな信頼を得ています。

技術と信頼で応えるマクセル

maxell®



マクセル主要製品　● オーディオテープ　● ビデオテープ　● フロッピーディスク
● 乾電池　● マイクロ電池　● リチウム電池　● エレクトロニック機材

日立マクセル株式会社
●本　　社 〒567 大阪府茨木市丑寅1－1－88　TEL(0726)22－8101代
●営業本部 〒104 東京都中央区銀座3－3－1　TEL(03) 567－6221代
（銀座東邦生命ビル）

Nichia POTENTIO/GALVANOSTAT

高精度タイプ NP-G1051EH



■ 概　要

NP-G 1051EHは、当社が長年の経験と最新のエレクトロニクス技術を駆使し、開発した高性能形のポテンシオ/ガルバノスタットです。特に信頼性、安定性、対ノイズ性とすぐれており、精密な測定を要求される研究・実験、試験等に適しており、更に応答性が良い為に周波数特性分析器（市販品）との組合せにより、電気化学インピーダンスの測定分析等巾広い使用が出来ます。また電極電位表示計にはアナログメータと読取り誤差、個人差等をなくし、信頼性を高める為にデジタル電位表示計（19999）を内蔵しました。又オプションとして、自然電位自動打消回路、対数変換器をご要望により組込む事が可能です。

■ 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。
- **電解電圧、電流が比較的大きい**
  電解電流が±1.5A電解出力電圧が±50Vと比較的大きくゆとりがあります。
- **応答性が良い**
  応答速度が2μSECと早く周波数特性分析器との組合せにより電気化学インピーダンスの測定分析が可能です。
- **デジタル電位表示計を採用（19999）**
  電極電位表示計はアナログメーターの他デジタル電位表示計を採用した為電極電位が1mVの分解能で0～±10Vを直読出来ます。

オプション（内蔵型）

○対数変換器圧縮範囲　80db
○自然電位自動打消回路
※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　〒100　東京都台東区下谷2丁目13-10 ダイゴクビル2F　TEL(03) 876-3847
技術サービス部
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

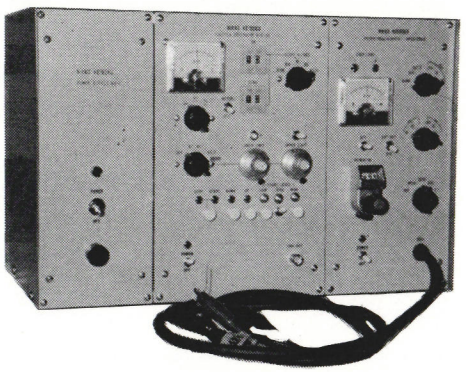
規　格　NPGFZ-2501B

項目＼機能	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 最大 ±10V	内部 0～±5V 外部 0～±5V	0～±1V		
内部設定(I)直流	0～±5V			
電位設定精度	0.05%±1mV			
設定電位レンジ	±10V, ±1V, ±0.1V			
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^{13}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

モニター出力

項目＼機能	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			

(NPGFZ-2501B)



規　格　ファンクションゼネレーター

(出力波形)

1.連続三角波

2.単発三角波

3.ランプ波

4.出力電圧　±10V
×1、×0.1、×0.01、×0.001

5.UP、DOWN独立設定　UP　1～99
二桁デジタル設定　DOWN 1～99　×100、10、1、0.1、0.01

6.掃引速度　10000V/S～0.0001V/S

7.電　源　AC－100V　50/60HZ

●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

豊かな未来へのかけ橋 日本化学工業

豊かに茂げる森。そこに着実な営みと、たしかな未来指向を見ることができます。いま、多くの製品のなかに、確実に生きる無機薬品は新しい時代を迎えて、無限の用途開発により豊かな明日を追求します。

クロム塩・燐製品・バリウム塩・リチウム塩・珪酸ソーダ・顔料／農薬・肥料

日本化学工業株式会社 本社／東京都江東区亀戸9丁目15番1号 TEL(03)685 1111(大代表)

未知の領域へテイク・オフ　常に材料工学の限界に挑戦する

◉ 日本カーボン株式会社

資本金65.4億円　代表取締役社長 石 川 敏 功

弊社は大正4年設立、我国で最も長い歴史を誇る炭素製品の総合メーカーであり、主力製品である人造黒鉛電極を我国で最初に製品化に成功して以来、常に新技術、新製品開発で業界をリードして来ました。現在の代表的新製品群を以下に御紹介致します。

ニカロン®（炭化けい素繊維）

有機けい素ポリマーを紡糸、熱処理することによって得られる炭化けい素(SiC)の連続繊維です。空気中でも高温に耐える高強度・高弾性繊維で、不燃性の耐熱材料として優れているだけでなく、FRPは言うまでもなく高性能先端複合材料であるFRM、FRCの強化用繊維としてもトップレベルにあり世界的に注目を浴びています。

〈用途〉宇宙、航空機材料、各種耐熱材料、音響材料、工業材料、スポーツ・レジャー用品。

等方性黒鉛

全方向から均一に圧力をかけて成形するため粒子の配向に基づく異方性が全くなく、物性はすべての方向に対して均一です。従って特に高温で使用される各種の黒鉛製品用には理想的な材質です。また極めて高密度の品質が得られるので耐酸化、耐熱衝撃にも優れた性能を発揮します。

〈用途〉るつぼ、ヒーター、半導体製造装置部品、原子炉用構造材料等

カーボロン-Z®／樹脂複合材料

高強度・高弾性PAN系炭素繊維に、マトリックスレジンとの濡れを良くし強化効果を高めるための表面処理を施したカーボロン-Zと樹脂の複合材料です。材料の性能を大幅に向上させ、応用研究によりCFRP、CCM等の優れた新素材が誕生しました。

〈用途〉スポーツ・レジャー用品、医療機器、コンピューター端末機器、自動車用部品、船舶用品、宇宙・航空機材料。

ベスコート®（SiCコート黒鉛製品）

ベスコートは、高純度の等方性黒鉛材料の表面にSiCをコーティングした製品であり、極めて高純度で、耐酸化、耐薬品性に優れています。

〈用途〉半導体製造装置部品等

ニカフィルム®（可撓性黒鉛）

成形圧縮率の高い膨張黒鉛に、酸化黒鉛を助剤として成形した製品で、フィルムのように自由に曲げられることからその名が生まれました。低い締付圧でシールでき、不通気性で応力緩和現象がほとんど見られないため増し締めの必要が少なく、また耐食性に富むため長期間にわたって安定した使用が可能で、画期的なパッキン・ガスケット材料として脚光を浴びています。

〈用途〉石油精製、石油化学、原子力発電、自動車、製鉄、配管等のパッキン・ガスケット材。

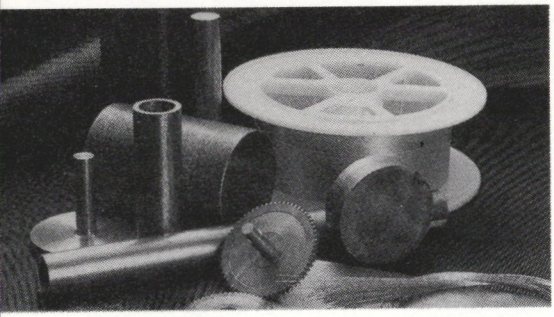
SCカーボン

カーボンに金属を溶融加圧含浸し、その機械的強度を向上させたものです。しかもカーボン基材は金属との複合効果が最高になるよう製造されております。その機械的強度、摺動特性（摺動性、耐摩耗性）は他のいかなるカーボンの追随も許しません。

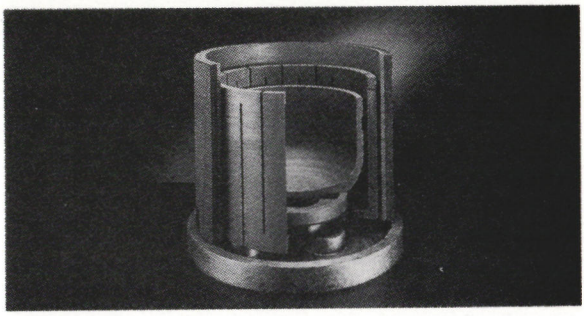
〈用途〉軸受、シール材、ガイドプレート、ベーン等の摺動部品。

本　　社　〒104 東京都中央区八丁堀2-6-1　TEL (03)552-6111(大代表)
FAX (03)553-4694

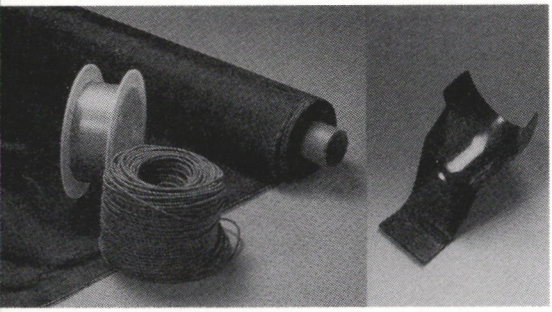
大阪支店　〒530 大阪市北区梅田1-12-39(新阪急ビル)
TEL (06)344-3571(代表)
FAX (06)344-3577



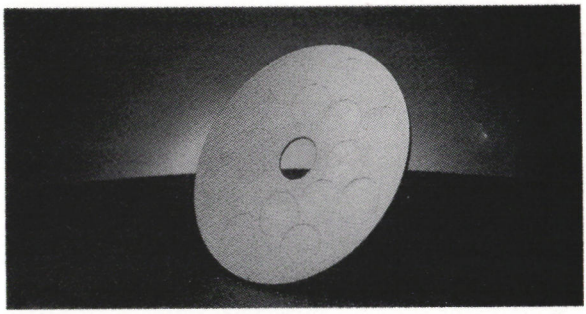
カロン® (炭化けい素繊維)



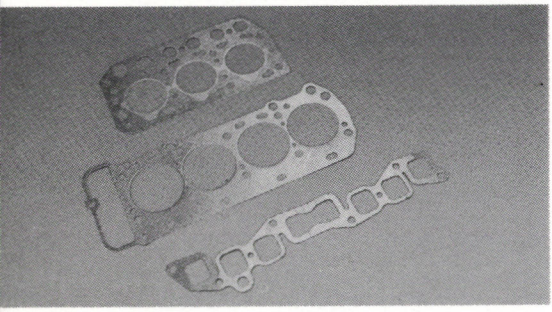
等方性黒鉛



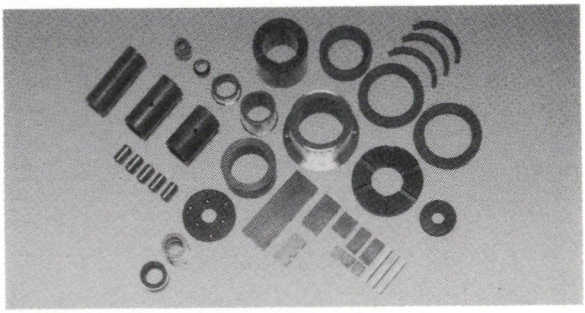
ーボロン-Z® ／樹脂複合材料



ベスコート® (SiCコート黒鉛製品)



カフィルム® (可撓性黒鉛)



SCカーボン

名古屋営業所　〒460　名古屋市中区錦 3-23-31(栄町ビル) TEL (052)961-6517 (代表)　FAX (052)961-5573
富山営業所　〒930　富山市桜橋通り 6-11 (富国生命ビル別館)　TEL (0764)31-6591 (代表)　FAX (0764)41-8775
広島営業所　〒730　広島市中区上八丁堀 8-10 (日本生命広島八丁堀ビル)　TEL (082)228-0535 (代表) FAX (082)228-0536
福岡営業所　〒812　福岡市博多区博多駅前3-2-1 (日本生命博多駅前ビル) TEL (092)474-2817 FAX (092)474-2819
富山工場　〒939-22　富山県上新川郡大沢野町高内27 TEL (0764)67-2291 (代表)　FAX (0764)68-0528
滋賀工場　〒523　近江八幡市鷹飼町 179 TEL (07483)7-7151 (代表)　FAX (07483)7-4578
横浜工場　〒221　横浜市神奈川区新浦島町 1-1 TEL (045)459-4508 (事務課)　FAX (045)459-4525
山梨工場　〒405　山梨市下神内川 647　TEL (05532)2-2411 (代表)　FAX (05532)3-1396
三重工場　〒519-14　三重県阿山郡伊賀町大字川東木行寺 2309 TEL (059545)4388~9　FAX (059545)4787
研究所　〒221　横浜市神奈川区新浦島町 1-1　TEL (045)459-4657 (事務課)

ガスセンサのパイオニア
FIGARO

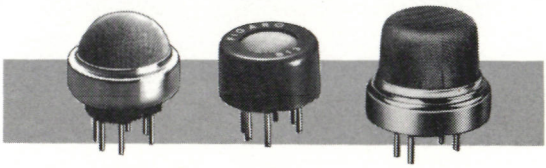
拡がるガスセンサの応用分野。

フィガロガスセンサは、家庭用ガスもれ警報器の分野において既に圧倒的な実績と信頼性を誇っていますが、さらに各種ガス成分の検出による機器制御分野での応用に関心が高まっています。

フィガロガスセンサの用途

- 家庭用ガスもれ警報器(プロパンガス、都市ガス)
- 工業用ガス検知警報器(一般可燃性ガス、一酸化炭素、アンモニア、フレオン等の毒性ガス、アルコール等各種溶剤蒸気)
- 電子レンジの自動調理
- 自動換気装置
- 空気清浄器
- 不完全燃焼防止装置

フィガロガスセンサは気体の吸脱着にともなう半導体の導電性変化を利用した、半導体式ガス検知素子として1968年に世界で最初に商品化されたガスセンサです。
フィガロガスセンサについては直接当社までお問合わせ下さい。

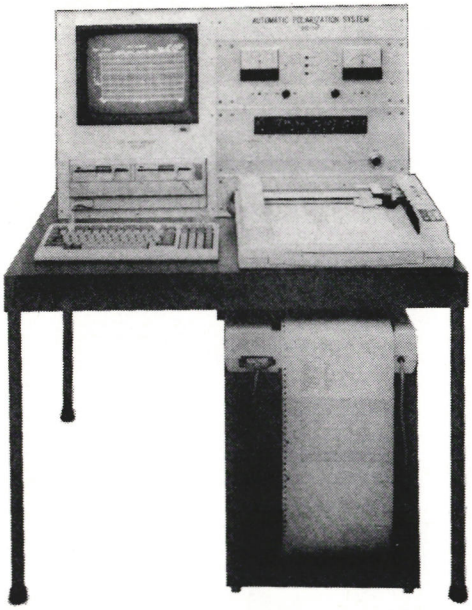


フィガロ技研株式会社
〒562 箕面市船場西1—5—3 Phone:0727(28)2560(代)



新製品

北斗の
全自動分極測定装置　HZ-1A



◎特　徴

(1) **コンピューター**を用いた制御／測定から（発表、報告可能な）データーグラフの作成に至る迄の一貫した自動化。

(2) **操作はコンピューター**との対話方式で、誰でも簡単に操作でき、時間の効果的利用、又、人件費のコストダウンに有効。

(3) 採集データーは5インチフロッピディスクを媒体に記憶保存され、随時にデーターブロット、又はデーターリストを呼び出すことができ、従来の書類地獄より解放されます。

(4) 簡便なBASIC言語によって測定/制御の拡張、変更が可能です。

◎測定／制御の種類

(1) 自然電位の時間的変動の測定
(2) 自然電位又は任意の電位からのアノード測定
(3) 自然電位又は任意の電位からのカソード測定
(4) サイクリックボルタメトリー
(5) ＥＰＲ測定
(6) 隙間腐食電位の測定
(7) 孔食電位の測定
(8) 保護電位の測定
(9) ターフェルプロット（最小二乗法による外挿）

◎営業品目

ポテンショスタット／ガルバノスタット、関数発生器、回転電極装置、クーロンメーター、対数変換器
液抵抗補正器、クーロスタット計、電池充放電装置、レコーダ他

◎詳細は下記に御問い合せ下さい

本　　社	東京都目黒区碑文谷４－22－13	TEL03（716）3235	FAX03（793）8787
大阪営業所	大阪府茨木市蔵垣内１－２－10	TEL0726（26）6441	FAX0726（26）2864
工　　場	神奈川県厚木市上依知上の原3028	TEL0462（85）1014	FAX0462（87）3357

HD 北斗電工株式会社
（電気化学協会特別維持会員）

システムで〝分析〟を考える— Yanaco

ヤナコ ポテンシオスタット・ガルバノスタット
V10-PG

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
3機能をワンタッチ選択

- ポテンシオスタット／ガルバノスタット／エレクトロメータの3用途が押ボタンスイッチで簡単に選択。
- CPU制御による自動加電圧機能を標準装備。
- 電解電圧は±100Vまで可能。
- 液—液間電位の制御が可能な4電極機能を標準装備。



ヤナコ クーロメータ
V10-CM

ポーラログラフ——ポテンシオスタット
微少電流から大電流まで

- 2×10^{-8}～99999クーロンまで幅広い用途に対応。
- 10^4count/sec/Vの高感度で測定可能。
- 時間または電気量の測定に対し、自動計測停止回路を標準装備。
- 残余電流補償回路を標準装備。
- 電気量の記録計出力が可能。



ヤナコ 電解装置
VE-9

- 定電位電解、定電流電解、定加電圧電解の3種類の電解分析が可能。
- 100V 1A又は30V 5Aの大容量。
- デジタルパネルメータで電極電位、電解電流、電解電圧をデジタル表示。
- アノード電解、カソード電解がスイッチの切換で可能。



ニーズにこたえる確かな技術
Yanaco

株式会社 柳本製作所
柳本商事株式会社
京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28
〒612 TEL075(611)4311(代)

●お問合せ、資料のご請求は最寄りの営業ネットへ

東京支店	☎03(667)9011 FAX03(639)3939	札幌営業所	☎011(222)6446内線50
東北支店	☎0222(22)8140 FAX0222(21)4832	土浦営業所	☎0298(22)9245
名古屋支店	☎052(701)6131 FAX052(704)2194	埼玉営業所	☎0486(45)8873
京都支店	☎075(681)8261	横浜営業所	☎045(662)6539
大阪支店	☎06(338)8901 FAX06(380)0943	静岡営業所	☎0542(45)4937
中国支店	☎082(282)3281 FAX082(282)3256	四日市営業所	☎0593(46)2608
福岡支店	☎092(611)9161 FAX092(611)9165	富山営業所	☎0766(24)3222
		神戸営業所	☎078(577)7951
		岡山営業所	☎0862(22)7202

5

