講演要旨集

電気化学協会

1986年 電気化学秋季大会

1986. 東京

1986年電気化学秋季大会

講　演　要　旨　集

昭和61年9月11日(木)・12日(金)

早稲田大学理工学部

東京都新宿区大久保3丁目4－1

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

'86年 電気化学秋季大会プログラム

1986年9月11日(木)・12日(金)　早稲田大学理工学部(東京都新宿区大久保3丁目4-1)

	第1日・9月11日(木)	第2日・9月12日(金)
A会場	電子材料 A106～A114(10:40～14:40)	「表示素子」 AS1, AS2 (9:20～12:00) 表示素子 A210～A215(13:00～15:00)
B会場	エレクトロオーガニックケミストリー B106～B121(10:40～17:00)	機能性膜 B203～B209(9:40～12:00) 固体電解質・溶融塩 B210～B220(13:00～16:40)
C会場	電気化学反応・測定法 C102～C121(9:20～17:00)	電気化学反応・測定法 C201～C219(9:00～16:20)
D会場	分子機能電極 D101～D121(9:00～17:00)	分子機能電極 D201～D206(9:00～10:40) 溶液化学 D210～D219(13:00～16:20)
E会場	表面処理, 腐食・防食 E103～E121(9:40～17:00)	バイオメディカルエレクトロニクス E201～E219(9:00～16:20)
F会場	光電気化学 F104～F121(10:00～17:00)	光電気化学 F204～F219(10:00～16:20)
G会場	エネルギー化学 G102～G109, G112～G121 (9:20～12:00, 13:40～17:00)	エネルギー化学 G201～G212(9:00～14:00)
H会場	エネルギー化学 H107～H109, H112～H121 (11:00～12:00, 13:40～17:00)	エネルギー化学 H202～H217(9:20～15:40)
X会場	「磁性材料」 XS1～XS5(10:00～16:30)	「分子機能電極」 XS7～XS10, XP(11:00～17:00)
Y会場	「薄膜の構造設計とエレクトロニクスの応用」 YS1～YS5, YP(10:00～17:00)	「半導体デバイスプロセスの基礎から最新の応用まで」 YS6～YS10(10:00～16:30)
Z会場	第5回化学センサ研究発表会 1～23, S1(9:15～17:00)	第5回化学センサ研究発表会 24～45, S2(9:00～16:30)
57号館	展示会	展示会
大隈会館	懇親会	

「 」内シンポジウム　一般講演時間：A～H 20分, Z 15分　S：特別講演　P：パネル討論

A会場

第1日・9月11日(木)

【電子材料】

(10:40～12:00)　座長　田中一範

A106. SSD法で得られたIn-Se系結晶の導電性　(横浜国大工)○森　和弘, 中西和美

A107. In-Se系蒸着膜の接合特性　(横浜国大工)○松岡　徹, 中西和美

A108. $CuInS_2$焼結膜の電気的性質と表面準位　(横浜国大工)○村上修二, 中西和美

A109. MV/GaAs接合系の界面準位　(横浜国大工)○藤田貴史, 中西和美

(13:00～14:00)　座長　工藤徹一

A110. 減圧窒素プラズマジェットによるモリブデンの窒化　(青山学院大理工)○青田充弘, 松本　修

A111. マイクロ波放電によるダイヤモンド状薄膜の生成－メタン－水素系におけるメタン濃度の影響　(青山学院大理工)○大代　操, 宇山晴夫, 松本　修

A112. プラズマCVD法による有機シリコン薄膜の作製とその物性(佐賀大, 分子研, 豊橋技大)○廣重誠章, 坂田忠良, 平本昌宏, 橋本和仁, 小川博司, 吉田　明

(14:00～14:40)　座長　松本　修

A113. CO_2 放電分解の機構 — $^{13}C\,^{18}O_2$ / $^{12}C\,^{16}O_2$ 混合気体を用いる研究（理研，吉林大）○田中一範，高　大維

A114. ペロキソポリタングステン酸を用いた新規な無機レジスト（日立製作所中研）○石川　晃，岡本博司，工藤徹一

第2日・9月12日（金）

【シンポジウム ー表示素子ー】

（9:20～10:40）　座長　馬場宣良

AS1. 酸化タングステン薄膜のキャラクタリゼーションとEC特性（東芝電子技研）森田　廣

（10:40～12:00）　座長　山瀬利博

AS2. 酸化イリジウム薄膜の電解合成とEC特性（都立大工）馬場宣良，吉野隆子

【表示素子】

（13:00～14:00）　座長　福田　豊

A210. $PbMo_6S_8$ 電極のインタカレーションと物性変化（東工大資源研）○井上　徹，山瀬利博

A211. 全固体型ECDの対向電極ー遷移金属酸化物蒸着膜（名大工）○市川彰一，桑原勝美，杉山幸三

A212. 2色表示可能なビオロゲン系EC素子の表示特性（三菱電機材研）○平山佳寿子，野村健次

（14:00～15:00）　座長　桑原勝美

A213. スチリル型色素のエレクトロクロミック特性（東京農工大工，松下技研）○山本　功，大坂武男，小山　昇，山下暉夫

A214. 錯体薄膜被覆電極のエレクトロミック特性（東京農工大工，三菱電機）○中西正浩，大坂武男，小山　昇，野村健次，平山佳寿子

A215. 金属錯体のクロモトロピック現象の研究ーコンプレクソン型配位子錯体のエレクトロクロミズム（お茶の水女子大理）吉武道子，藤原美香，○福田　豊，高本　進，曽根興三，松本和子

B　会　場

第1日・9月11日（木）

【エレクトロオーガニックケミストリー】

（10:40～11:20）　座長　森田昌行

B106. ベンジルアルコール誘導体の間接電解酸化（東工大総合理工）○滝口　剛，野中　勉，渕上寿雄

B107. α－トリメチルシリルスルフィドの陽極酸化反応（東工大総合理工）○小泉俊雄，渕上寿雄，野中　勉

（11:20～12:00）　座長　渕上寿雄

B108. 酸素の電解還元種とアロマティクスとの反応（北大触媒研）○大西隆一郎，荒又明子

B109. 水／有機溶媒懸濁系での電解によるアルキルベンゼンの塩素化（山口大工）森田昌行，○山本真治，松田好晴

（13:00～13:40）　座長　大西隆一郎

B110. 磁場を利用したケトンから第2アルコールへの不斉電解還元（宇都宮大工）○高橋不二雄，菅原浩市

B111. アミン／アルコール系電解酸化ー還元プロセスによるアミン類のNーアルキル化反応（京大工）○大谷文章，中川光司，西本清一，鍵谷　勤

（13:40～14:40）　座長　大塚　潔

B112. CO_2 存在下における1ーメチルチオビニルスルホン類の電解還元反応（阪市大工・理）椚　　章，○池田武史，阿部　恭，平井竹次

B113. α－（メチルスルフィニル）－α－（メチルチオ）アセトフェノンの電解還元脱硫反応（阪市大工・理）椚　　章，○高橋則雅，阿部　恭，平井竹次

B114. フロロ安息香酸類の電解還元（東工大総合理工）○岩崎俊昭，渕上寿雄，野中　勉，佐々木正典

（14:40～15:20）　座長　野中　勉

B115. SPE法電解によるニトロベンゼンの還元に対するSPE材料の影響（京大工）小久見善八，木下信一．○福山憲二，竹原善一郎

B116. Pt-SPE膜電極触媒によるメタノールからのギ酸メチル，ジメトキシメタンの合成（東工大工）○山中一郎，大塚　潔

（15:20～16:00）　座長　椚　　章

B117. メディエイターにより反応規制した2,6ージメチルフェノールの電解酸化重合（早大理工）○山元公寿，西出宏之，土田英俊

B118. ポリアミノ酸ーウレタン共重合樹脂の電解合成（東工大総合理工）○小森哲夫，野中　勉

（16:00～17:00）　座長　西出宏之

B119. ポリ（O－フェニレンジアミン）電解重合膜内での電荷移動反応（東京農工大工）○高橋克彦，千葉和幸，大坂武男，小山　昇

B120. 2,6ージメチルフェノール電解重合膜の電気化学的特性（東京農工大工）○宮本浩久，広川友明，鈴木孝直，大坂武男，小山　昇

B121. ポリ（O－フェニレンジアミン）電解重合膜の構造（東京農工大工）○千葉和幸，大坂武男，小山　昇

第2日・9月12日（金）

【機能性膜】

（9:40～10:20）　座長　鈴木　喬

B203. レドックスフローニ次電池用低電気抵抗複合イオン交換膜の開発（横浜国大工，住友スリーエム）○大矢晴彦，松本日出夫，根岸洋一，松本幹治

B204. SPE膜の電導性の乾湿挙動(4)感湿性能の改善（室蘭工大，北大理）○山中　厚，冨士川計吉，喜多英明

（10:20～11:00）　座長　岡畑恵雄

B205. イオン交換膜電気透析法による大腸菌の殺菌(III)濃縮室の殺菌効果について（昭和薬大，山梨大工）○小暮　誠，佐藤利夫，田中龍夫，鈴木　喬

B206. ナフィオン修飾電極上に電解析出したポリピロールの電気化学的挙動（阪大）○平井隆之，桑畑　進，池田　修，米山　宏

（11:00～12:00）　座長　米山　宏

B207. 電気的刺激に応答する二分子膜フィルム（東工大工）

○岡畑恵雄，飯塚直美

B 208. 電気的酸化還元反応を用いた膜透過の制御（東工大工）○塩冶源市郎，竹之内一弥，岡畑恵雄

B 209. 導電性を有するLangmuir-Blodgettフィルム(3)ピロール骨格を有するＬＢ膜とその電気化学的重合（京大工）○溜田智一，安藤昌儀，金子武平，大谷　彰，清水剛夫，本多健一

【固体電解質・溶融塩】

（13:00～14:00）　　座長　初鹿敏明

B 210. 高分子固体電解質に関する研究〔XXVII〕ポリジメチルシロキサン誘導体のイオン伝導，輸率（上智大理工）○渡辺正義，永野　聡，讃井浩平，緒方直哉

B 211. PEO-Li塩系蒸着膜のイオン伝導性と構造（日立製作所中研）○伊藤由喜男，平谷正彦，宮内克己，工藤徹一

B 212. Li-Bi金属間化合物薄膜の形成と電気化学的評価（日立製作所中研）○平谷正彦，伊藤由喜男，宮内克巳，工藤徹一

（14:00～15:00）　　座長　児嶋弘直

B 213. Li_5GaO_4 を母体とした各種焼結体のイオン導電性（鳥取大　，ニュージャジー州立大）○江坂享男，M．グリーンブラット

B 214. ジルコニア系高温固体電解質／白金電極における酸素電極反応の機構（北大触媒研）○延与三知夫，町田憲一

B 215. 安定化ジルコニア上でのペロブスカイト酸化物膜のカソード分極特性（三重大工）○富田善之，野田宗良，菅野了次，武田保雄，山本　治

（15:00～16:00）　　座長　山本　治

B 216. 固体電解質内の温度分布と熱応力解析（日立製作所日立）川本広行

B 217. 四チタン酸バリウム（$BaTi_4O_9$）単結晶の誘電的性質（山梨大工）○田中　功，児嶋弘直

B 218. 水素ーハフニウム系相図のX線回折による研究（京大原子エネ研）○木村正雄，内藤静雄，馬淵真人，端野朝康

（16:00～16:40）　　座長　江坂享男

B 219. 溶融酸性硫酸塩の溶解特性(V)　（山梨大工，昭和女子大）○日方　元，初鹿敏明，鈴木　喬

B 220. 歯牙アパタイトとスズイオンのイオン交換特性（ライオン，山梨大工）○谷沢善明，氏家高志，沢村邦夫，永井敏雄，鈴木　喬

C 会 場

第1日・9月11日(木)

【電気化学反応・測定法】

（9:20～10:00）　　座長　大森唯義

C 102. ニッケルマンガナイトの水溶液中のアノード挙動（慶大理工）○栗野彰規，世界孝二，美浦　隆，岸　富也

C 103. 水溶液中におけるマンガナイト上での酸素発生反応（慶大理工）○世界孝二，美浦　隆，岸　富也

（10:00～10:40）　　座長　西原千鶴子

C 104. クロムを主体とする複合酸化物電極の挙動（慶大理工）○上井敏治，美浦　隆，岸　富也

C 105. 反応性スパッタ蒸着法によって作製した窒化ジルコニウム薄膜電極の電気化学的特性（阪大基礎工）○東　正志，中戸義禮，坪村　宏

（10:40～11:20）　　座長　美浦　隆

C 106. 鉄・ニッケルおよび銅電極表面応力変化の圧電応答（北大工）○瀬尾真浩，姜　祥春，佐藤教男

C 107. アルカリ性水溶液中における金電極の電気化学挙動（徳島大工）○松井　弘，岡本照彦

（11:20～12:00）　　座長　国松敬二

C 108. ニトロベンゼンの還元反応からみた金電極の二つの表面状態（化技研）○西原千鶴子，新藤　斎

C109. 金，銀電極における結晶ひずみと水分子吸着及び臭素イオン吸着の関連（北大触媒研）大森唯義

（13:00～14:00）　　座長　瀬尾真浩

C 110. 白金超微粒子触媒電極の粒子サイズ効果（山口大工）○藤井雄一，高須芳雄，松田好晴

C 111. 中性及びアルカリ性溶液中での白金電極へのCO吸着の赤外反射法による観測（北大触媒研）国松敬二

C 112. Pt電極におけるCO酸化（北大理）喜多英明

（14:00～15:00）　　座長　喜多英明

C 113. 白金単結晶電極におけるCO酸化（山梨大工）○古屋長一，本尾　哲

C 114. エチレンの接触還元に対する白金触媒へのad-atomの効果（山梨大工）古屋長一，○板谷　哲，本尾　哲

C 115. Pt-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

（15:00～16:00）　　座長　荒又明子

C 116. Pt-SPE電極上のメタノールの電気化学的酸化―生成物分析による検討（北大理）○中島弘司，喜多英明

C 117. 白金電極におけるメタノール酸化の生成物（徳島大工）松井　弘

C 118. 白金単結晶電極におけるメタノール酸化（山梨大工）○古屋長一，本尾　哲

（16:00～17:00）　　座長　松井　弘

C 119. Pd上のメタノールおよびその関連物質の酸化と赤外分光法による吸着種の観測（北大触媒研）○西村勝憲，国松敬二，延与三知夫

C 120. メタノール関連物質のボルタモグラムの比較（北大理）喜多英明

C 121. 電流遮断法による気泡発生電解槽内の溶液抵抗の測定（東工大総合理工）錦　善則，○青木幸一，徳田耕一，松田博明

第2日・9月12日(金)

【電気化学反応・測定法】

（9:00～10:00）　　座長　青柿良一

C 201. 複合イオン交換膜を被覆した銀ー塩化銀基準電極（電気化学計器）宮井迅吉

C 202. 電解質水溶液（KCl）の電気伝導（パルス注入による

キャリア速度の測定）（静岡大工短大）○安田俊一，荻田正巳

C 203. 置換反応を用いる塩化物イオンの電気分析法（長岡技大）○山田明文，程内和範

（10:00～11:00）　座長　荻田正巳

C 204. 油／水界面におけるパラメーター共鳴流動効果の研究（AHSジャパン，職訓大）○牧野　徹，青柿良一

C 205. 不安定核生成理論による核生成電流のコンピューター解析(I)（AHSジャパン，職訓大）○牧野　徹，青柿良一

C 206. 不安定核生成理論による核生成電流のコンピューター解析(II)（AHSジャパン，職訓大）○牧野　徹，青柿良一

（11:00～12:00）　座長　山田明文

C207. 電気二重層型コンデンサー用有機電解液の基礎物性（山口大工）松田好晴，○岡田昌樹，森田昌行

C 208. 半導体ー液体接合での表面電子構造の研究（長岡技大，東大生研）○小林健吉郎，岡本祥一，鋤柄光則

C 209. 半導体トンネル電極を用いる再配置エネルギーの測定(4)（東大生研）○小林　誠，相楽隆正，鋤柄光則

（13:00～14:00）　座長　片桐　晃

C 210. 亜硫酸塩溶液中でのヒドロキノンの電極反応（千葉大工）小林裕幸，○安田庄司，大野隆司，水澤伸也

C 211. 電極に吸着したビオロゲン誘導体の電極反応（東工大総合理工）○小林本和，朴　秀吉，青木幸一，徳田耕一，松田博明

C 212. ナフィオン修飾電極を用いた有機物の選択的検出（東北大工・薬）○末永智一，内田　勇，秋葉宇一，長　哲郎

（14:00～15:00）　座長　大坂武男

C 213. トリハロメタン類の各種金属極板上での陰極還元分解（京大工）大谷文章，○渥美貴司，八田博司，西本清一，鍵谷勤

C 214. 炭酸水素塩水溶液中での金属電極による二酸化炭素の電解還元(VI)（千葉大工）堀　善史，○村田　暁，菊地勝平，鈴木　伸

C 215. 超微小電極の製法とその挙動（東北大工）○阿部孝之，板谷謹悟，内田　勇

（15:00～15:40）　座長　末永智一

C 216. 銅イオンを触媒とする電極反応のクロノアンペロメトリーおよび吸光度測定による研究（京大教養）○片桐　晃，松原孝治

C 217. WO_3電極のエレクトロクロミズム過程と相変化（北大触媒研）○町田憲一，延与三知夫

（15:40～16:20）　座長　青木幸一

C 218. カチオン性パーフルオロポリマー薄膜中に固定されたレドックス錯体の電極反応ー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

C 219. Clay-ポリビニルアルコール薄膜中に固定された$Ru(NH_3)_6^{3+}$の電極反応（東京農工大工）○波戸崎修，岡島武義，大坂武男，小山　昇

D 会 場

第1日・9月11日(木)

【分子機能電極】

（9:00～10:00）　座長　片岡正光

D 101. 会合性バソフェナントロリン金属錯体修飾電極（京大工）○瀬田智一，西尾昌二，清水剛夫，本多健一

D 102. Clay 薄膜中に固定された$Ru(NH_3)_6^{3+}$の電極反応（東京農工大工）○岡島武義，大坂武男，小山　昇

D 103. 種々の単分子膜中のチトクロームCの電極反応（東大工）○横田　徹，伊藤公紀，藤嶋　昭

（10:00～11:00）　座長　小久見善八

D 104. LB膜修飾電極の挙動（東北大工）○石王　敦，板谷謹悟，内田　勇

D 105. ニトロオキシラジカルLB膜修飾電極．その電極反応挙動に対する共存界面活性剤の影響（東工大総合理工）○朴秀吉，青木幸一，徳田耕一，松田博明

D 106. ポリピリジン金属錯体のLB膜修飾電極における電子移動．メディエイション反応に対する光効果（東工大総合理工）○竹花康男，青木幸一，徳田耕一，松田博明

（11:00～12:00）　座長　伊藤公紀

D 107. ホトクロミズムーエレクトロクロミズム共役機能分子素子（京大工）○雑賀哲行，瀬田智一，清水　剛，本多健一

D 108. 溶存レドックス種の反応に対するメタロセン電解重合膜の選択的電荷輸送機構（慶大理工）○野口光彦，西原　寛，荒牧国次

D 109. フェノール誘導体電解重合薄膜の選択的イオン透過性（東京農工大工）○大坂武男，広川友明，鈴木孝直，小山　昇

（13:00～14:00）　座長　板谷謹悟

D 110. 機能性修飾電極を用いた新しいH_2O_2センサーの特性（熊本大工）○谷口　功，冨村真武，隈　公貴，安河内一夫

D 111. Nafionを用いたSPE電極中でのセリウムイオンの挙動（京大工）小久見善八，稲葉　稔，○野間淳史，竹原善一郎

D 112. カルシウムイオン選択性液膜界面での電荷の分離過程（北大理）○富田恵一，片岡正光，梅澤喜夫

（14:00～15:00）　座長　池庄司民夫

D 113. 導電性高分子電極のイオンクロマトグラフィへの応用（国立リハビリセンター研，シンシナティ大）○碇山義人，山内繁，W.R.ハイネマン

D 114. シアンイオンで架橋したコバルト，鉄，フタロシアニンポリマーの酸素還元触媒活性（阪大工）○伊藤修二，池田修，米山　宏

D 115. 電解重合薄膜被覆電極のpH応答（東京農工大工）小山　昇，○吉村文宏，広川友明，横瀬和弘，大坂武男

（15:00～16:00）　座長　碇山義人

D 116. 溶解性ポリピロール誘導体の電気化学的性質（京大工）○瀬田智一，金子武平，清水剛夫，本多健一

D 117. 高分子固体電解質を用いた電解重合(I)ピロールの重合（上智大理工）○渡辺正義，多田野恵子，讃井浩平，緒方直哉

D 118. ポリピロール被覆電極のドープ・脱ドープ過程におけるイオンの移動（東大工）○岡野光俊，藤嶋　昭

（16:00～17:00）　座長　渡辺正義

D119. ポリピロール電極を用いた非等温電池－熱起電力の電位依存性（東北工試）池庄司民夫

D120. 電解重合ポリピロール膜の電気化学的特性に及ぼす膜厚効果（早大理工，日本女子大家政）逢坂哲弥，直井勝彦，○小鹿野哲，上杉　毅，角田ますみ，高橋真由美，中村節子

D121. 低い電位で電析させたポリアニリンの電気化学的挙動（広島大工）○賀屋雅詔，木谷　晧，佐々木和夫

第2日・9月12日(金)

【分子機能電極】

(9:00～10:00)　座長　新井五郎

D201. ポリ(p－アミノジフェニルアミン)の電気化学的挙動（広島大工）○矢野　潤，木谷　晧，佐々木和夫

D202. 電解重合ポリアズレン膜のアニオンドーピング・脱ドーピング挙動（早大理工）逢坂哲彌，直井勝彦，○平林崇之，上山健一

D203. 導電性高分子ポリトリフェニルアミン類の基礎特性（日産自動車）○大澤康彦，石川正純，川合幹夫

(10:00～11:00)　座長　木谷　晧

D204. 電解重合により合成したポリフェニレン誘導体の構造と電気化学的特性（早大理工）○山元公寿，西出宏之，土田英俊

D205. キノノイドポリマー修飾電極を用いた電池の基礎研究(Ⅱ)（神奈川大工）○清水雅之，新井五郎，安盛岩雄

D206. 導電性高分子薄膜による半導体接合形成（筑波大物質工，東工大工）○山田輝之，赤木和夫，白川英樹，篠原寛明，相澤益男

【溶液化学】

(13:00～14:00)　座長　石黒慎一

D210. 混合原子価錯体の酸化還元平衡に対する溶媒効果（電通大物工，日歯大物理）○神原武志，佐々木直幸

D211. イオン交換における体積変化測定の試み（東京農工大）橋谷卓成

D212. アセトンを含む二成分溶液の熱力学的性質（阪市大理）赤松　裕，小川英生，○村上幸夫

(14:00～14:40)　座長　菅野　等

D213. N，N－ジメチルホルムアミド中におけるCd(Ⅱ)チオシアナト錯体の生成と配位構造（東工大総合理工）○高椋利幸，石黒慎一，小堤和彦，大瀧仁志

D214. X線回折による非晶質ペルオキソタングステン酸の構造解析（神戸大工）○梶並昭彦，増田賢紀，村上友康，出来成人，金治幸雄

(14:40～15:40)　座長　出来成人

D215. 水和金属イオンの金属イオン－水分子間の相互作用の大きさを決定している因子について（防衛大）菅野　等

D216. アセトニトリル－水混合溶媒中における錯体イオンの溶媒和（埼玉大理）○宮地　精，守永健一

D217. Internal molilities in the binary molten system (Na-Tl)NO_3（東工大総合理工）○Shipra Baluja，巾崎潤子，岡田　勲

(15:40～16:20)　座長　宮地　精

D218. LiF-LiCl 2成分系融体のX線構造解析（千葉大工）○岡本芳浩，五十嵐一男，持永純一

D219. 環状ジアミンを含む混合錯体の合成と溶存状態（お茶の水女子大理）○佐野晴子，芥川善江，井原良訓，星野直美，福田　豊，曽根興三

E 会 場

第1日・9月11日(木)

【表面処理，腐食・防食】

(9:40～10:20)　座長　山下嗣人

E103. 無電解ニッケルめっきにおける次亜リン酸のアノード酸化－錯化剤の影響（東工大総合理工）○戸嶋茂郎，大野　滾，春山志郎

E104. コバルト－モリブデンの誘起共析（東工大総合理工）○常光幸美，大野　滾，春山志郎

(10:20～11:00)　座長　青柿良一

E105. 無電解めっき法によるNi合金薄膜の熱的安定性（早大理工）小岩一郎，○山田恵三，白田雅彦，舘石　淳，逢坂哲彌

E106.　（中　止）

(11:00～12:00)　座長　高谷松文

E107. 銅錯体浴における銅電析のインピーダンス解析（関東学院大工）○伊藤政昭，山下嗣人

E108. 不安定腐食理論による腐食電流のコンピューター解析(I)（AHSジャパン，職訓大）○青柿良一，牧野　徹

E109. 不安定腐食理論による腐食電流のコンピューター解析(Ⅱ)（職訓大，AHSジャパン）○青柿良一，牧野　徹

(13:00～14:00)　座長　橘　孝二

E110. 回転円板電極法によるクロム電着機構の検討（千葉工大）寺島慶一，峯岸矢弘，○千葉　格

E111. Cr-SiC電析複合皮膜の耐摩耗性（千葉工大，上村工業）○高谷松文，松永正久，松村宗順

E112. アルミニウム電極の塩酸中での交流エッチングにおける電気化学的挙動（山形大工，長井電子工協，山形県技術センター）松木健三，○立花和宏，船越　明，菅沼栄一

(14:00～15:00)　座長　目黒真作

E113. 不働態化したNi上での酸素還元反応のRRDEによる研究（小山高専）○奥山　優，福田孝之，糸井康彦

E114. 高温水中で生成した酸化物被覆電極の酸素還元特性（東理大理）○橘　孝二，藤井和美

E115. 高温水酸化物電極の孔食腐食（東理大理）○橘　孝二，宮　一普

(15:00～16:00)　座長　松木健三

E116. 低酸素圧下におけるジルコニウムの酸素吸収速度（京大原子エネ研）○山本雅博，内藤静雄，馬渕真人，端野朝康

E117. ZrB_2電極(2)（東北工大）○目黒真作，伊勢武一，高木　修

E118. Zr金属の水熱電解酸化（東工大工材研・工）吉村昌

弘，○柳　承乙，春山志郎

（16:00～17:00）　　座長　端野朝康

E 119. 溶融塩浴におけるチタンの陽極酸化(Ⅱ)（山梨大工）○山浦甲蔵，初鹿敏明，鈴木　喬

E 120. 繰り返し加熱による炭素鋼の高温酸化（横浜国大工）○韮沢　仁，太田健一郎

E 121. 鋼の湿性炭酸ガス腐食（姫路工大）○大西益弘，杉江他曽宏，藤井　知，坂本千秋

第2日・9月12日(金)

【バイオメディカルエレクトロニクス】

（9:00～10:00）　　座長　民谷栄一

E 201. ポリピロール－ポリビニルアルコール担体を利用したグルコースセンサー（繊高研）○水谷文雄，津田圭四郎

E 202. 好熱菌のピルビン酸キナーゼを用いるISFET型ADPセンサとその応用（埼玉大工）○川辺　健，飯田武揚，勝部昭明，三田村孝

E 203. 好熱菌の酵素を用いるグルタミン酸センサーとその応用（埼玉大工，ユニチカ）○久富雅男，飯田武揚，三田村孝

（10:00～11:00）　　座長　水谷文雄

E 204. ポリン含有膜の各種イオンに対する応答性（山本製作所技研，東京農工大工）○阿部秀夫，朝倉良夫，松永　是

E 205. 高感度イメージバイオセンサーの応用（東工大資源研，予防衛生研）○鈴木正康，民谷栄一，軽部征夫，片岡哲朗，徳永　徹

E 206. 植物の葉による悪臭の測定（東京農工大工）○本間知夫，武川征弘，松岡英明

（11:00～12:00）　　座長　飯田武揚

E 207. 液膜型バイオリセプターモデル（東京農工大工）○武川征弘，須藤彰孝，松岡英明

E 208. 電気化学的DNAの切断とその制御（東工大資源研）○民谷栄一，中島良子，軽部征夫

E 209. 電気化学吸着法によるタンパク薄膜の形成（東工大工）相沢益男，○千葉恒雄，篠原寛明

（13:00～14:00）　　座長　松岡英明

E 210. SERS法によるC型チトクロムの研究（横浜国大工）○丹羽一明，飯山和文，神原憲裕，仁木克己

E 211. チトクロムCに応答するチオセミカルバゾン修飾電極のSERS測定（熊本大工）谷口　功，○肥後信弘，栗原寛文，安河内一夫

E 212. 機能性修飾電極とOTTLE法を用いたチトクロムCの酸化還元挙動の比較（熊本大工）○谷口　功，小四郎丸敦，遠藤英樹，安河内一夫

（14:00～15:20）　　座長　松永　是

E 213. 低温下で発芽抑制したイネ種子に印加した高圧電場が発芽に及ぼす影響（郡山女子大短，東北大農）○近藤栄昭，星川清親

E 214. 細胞分裂過程に及ぼす磁場効果の解析（東京農工大工）○松岡英明，小野彰一，武川征弘

E 215. 微小電極を用いた細胞破壊（東工大工，慈恵医大）相沢益男，○矢尾板仁，山下　孝，早川幸子

E 216. 導電性高分子膜表面における赤血球の電位制御破壊（東工大工）○篠原寛明，小島淳一郎，矢尾板仁，相沢益男

（15:20～16:20）　　座長　篠原寛明

E 217. 走磁性細菌の培養条件と磁気微粒子のキャラクタリゼーション（東京農工大工）○鈴木秀喜，橋本幸二，神谷晋司，松永　是

E 218. 半導体微粒子の防かび効果（東京農工大工）○友田隆造，松永　是

E 219. 電極を用いる連続殺菌リアクター（東京農工大工，東海大工）重松明典，○高椋俊浩，平山　達，松永　是

F 会 場

第1日・9月11日(木)

【光電気化学】

（10:00～11:00）　　座長　大谷文章

F 104. 導電性高分子を用いたショトキーバリア型乾式太陽電池（早大理工）逢坂哲彌，○船岡英彦，山崎英雄

F 105. LB膜中における$Ru〔bpy〕_3^{2+}$のけい光挙動（東工大工）○青木克徳，西山勝彦，藤平正道

F 106. Decatungstoeuropate イオンの光酸化還元反応（東工大資源研）山瀬利博，○成毛治朗

（11:00～12:00）　　座長　加藤民彦

F 107. フォトボルタイック共同分光増感効果を利用するポルフィリン光電池（広島大総合科学，愛媛大理）山下和男，○中谷健二，鈴木仁美

F 108. ジメチルジチオオキサミダト銅修飾電極の光応答（徳島大工）崇森延子，○神田精一，金崎英二

F 109. 白金担持酸化チタンによるアルコール類の光触媒反応（京大工）○大谷文章，柿本正也，西本清一，鍵谷　勤

（13:00～14:00）　　座長　魚崎浩平

F 110. TiO_2 光触媒上のクラフトリグニンの挙動（神奈川大工，東大工）○小早川紘一，中村茂夫，藤嶋　昭

F 111. TiO_2 微粒子の発光過程と光触媒反応(Ⅱ)（分子研）○橋本和仁，平本昌宏，坂田忠良

F 112. 半導体上における有機物の光触媒反応（東大工）○山形　定，藤嶋　昭

（14:00～15:00）　　座長　山下和男

F 113. コロイド状CdSからの光電荷移動反応（長岡技大）○山口克彦，野坂芳雄，藤井信行，三山　創

F 114. CdS微粒子の発光．ダイナミクスと表面電子移動（分子研）○平本昌宏，橋本和仁，坂田忠良

F 115. 白金担持したCdS及びCdSe粉末上での光触媒反応に対する電気化学的考察（阪大基礎工）○花房幸司，松村道雄，坪村　宏

（15:00～16:00）　　座長　坂田忠良

F 116. 硫化酸化処理した$LaNi_5$の光触媒活性（化技研）○上田　壽，米村道子，関根忠雄

F 117. コロイド光触媒の酸化還元特性（東大工）○馬場　涼，藤嶋　昭

F 118. 光触媒反応による超純水の生成（阪大産研，野村マイクロサイエンス）○川合知二，須田一彦，太田嘉治，佐藤久雄

（16:00～17:00）　座長　小倉興太郎

F 119. 半導体光触媒による水の光分解．高収率のための反応条件（北大触媒研）佐藤真理

F 120. InSe電極の挙動(2) n-InSeにおける種々のレドックス系の反応（室蘭工大，北大理）冨士川計吉，○武田義幸，魚崎浩平，喜多英明

F 121. 半導体電極上のad-atomの挙動(1) Pt-(n)TiO_2とその触媒作用（山梨大工）○渡辺政廣，本尾　哲

第2日・9月12日(金)

【光電気化学】

（10:00～11:00）　座長　佐藤真理

F 204. Semiconducting metallic-oxide photoanode: Its characteristics and implications (Ⅶ)（京大工）Sardar K. Bahador

F 205. 光ZnOアノード上におけるベンゼンのヒドロキシル化（名工大，東大工，京大工）○加藤民彦，前川悦朗，藤嶋昭，本多健一

F 206. 液接合型n-CdS電極を用いる光蓄電池（理研，東京学芸大）金子正夫，○岡田徳男，寺谷敞介，田矢一夫

（11:00～12:00）　座長　中林誠一郎

F 207. n-GaAs/電解質溶液界面における水素発生時の電子の蓄積（北大理）○金子　晋，魚崎浩平，喜多英明

F 208. Internal Charge Fields and Dynamic Flatband Potentials in $Bi_{12}GeO_{20}$ Photoelectric Memory（東大工）○C. M. Braun，藤嶋　昭

F 209. 異種酸化物を附与したα-Fe_2O_3の光アノード挙動（慶大理工）○在塚　真，美浦　隆，岸　富也

（13:00～14:00）　座長　橋本和仁

F 210. 半導体電極上での高速電子移動過程の検出法（理研）○中林誠一郎，吉良　爽

F 211. パルスレーザー光照射下における半導体電極の過渡応答に対する解釈（東大工）○伊藤公紀，馬場　涼，藤嶋　昭

F 212. 半導体蒸着膜の物性と光電気化学特性（III）（阪大産研）○藤井政俊，川合知二，河合七雄

（14:00～15:00）　座長　小早川紘一

F 213. 電気化学光電池および光照射下電解による炭酸ガスの還元（山口大工）○小倉興太郎，吉田一朗，内田浩昭，山川欣哉

F 214. 不連続金属薄膜で被覆した半導体電極を用いた高効率湿式太陽電池（阪大基礎工）○植田慶一，中戸義禮，坪村　宏

F 215. p-InP/電解質溶液界面での正孔注入による発光（北大理）○魚崎浩平，喜多英明

（15:00～15:40）　座長　伊藤公紀

F 216. 金，および白金で被覆したP型鉄複合酸化物の光電気化学挙動（宇都宮大工）○杉山和義，恩田時伯，松本泰道，佐藤栄一

F 217. 多結晶シリコン太陽電池の電気化学的処理による特性改善（阪大基礎工）○堂下廣昭，松村道雄，坪村　宏

（15:40～16:20）　座長　松村道雄

F 218. シリコン電極の表面状態と電気化学反応性（阪大工）○鈴木啓一，桑畑　進，米山　宏

F 219. SnO_2/p型a-SiC接合界面の電気化学的キャラクタリゼーション（東大工）○松本秀俊，伊藤公紀，藤嶋　昭

G 会 場

第1日・9月11日(木)

【エネルギー化学】

（9:20～10:40）　座長　富士川計吉

G 102. C_1燃料極としての白金の活性と被毒特性（横浜国大工）○向井正美，高橋正雄

G 103. カルボニルクラスター錯体から調製した白金クラスター担持電極のメタノール陽極酸化特性（北大触媒研）○町田憲一，福岡　淳，市川　勝，延与三知夫

G 104. Pd-Cu合金によるホルムアルデヒドおよびギ酸の陽極酸化特性(2)（北大触媒研）○西村勝憲，町田憲一，延与三知夫

G 105. アルモファスCu-Pd-Zr合金電極によるアルカリ性HCHO完全酸化の可能性（北大触媒研，リケン）○山口経一，町田憲一，西村勝憲，延与三知夫，吉田清英

（10:40～12:00）　座長　町田憲一

G 106. BFE型メタノールアノード（その7）Sn-Ptクラスター触媒特性（山梨大工）渡辺政廣，○内田　誠，本尾　哲

G 107. ガス拡散電極の研究－直接型メタノール燃料電池の研究(20)（日立製作所日立研）○武内瀞士，加茂友一，熊谷輝夫，堀場達雄，今橋甚一，江原勝也

G 108. メタノール酸化触媒の研究(1)－直接型メタノール燃料電池の研究(21)（日立製作所日立研）○熊谷輝夫，加茂友一，武内瀞士，岩井泰雄

G 109. SPE膜電極の挙動(24)膜電極の内部抵抗成分と高性能化（室蘭工大，北大理）○冨士川計吉，成田和之，菊地弘一，石橋孝伸，中島弘司，喜多英明

（13:40～14:40）　座長　内田　勇

G 112. 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（大工試，東邦金属，神戸製鋼）○柳田昌宏，宮崎義憲，棚瀬繁雄，谷本一美，仲田公夫，鳥井康司，中山武典，児玉皓雄

G 113. 溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの溶解度（横浜国大工）○新庄　孝，神谷信行，太田健一郎

G 114. 溶融炭酸塩中でのNiの溶出（鈴鹿高専，東芝総研）○小倉弘幸，伊藤八十四，村田謙二，城上　保

（14:40～15:40）　座長　小倉弘幸

G 115. 溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：in-situ NiO酸素極の生成機構とその酸素還元挙動（東北大工）○滝沢孝一，仁科辰夫，内田　勇

G 116. 溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：水素酸化反応に於ける多孔質電極の評価法（東北大工）○仁科辰夫，山田和彦，

内田　勇

G 117. 溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：燃料極反応に於ける水素吸蔵効果の検討（東北大工）○高橋雅也，仁科辰夫，内田　勇

（15：40～17：00）　座長　柳田昌宏

G 118. 溶融炭酸塩燃料電池特性モデル（東芝総研）○小川斗，村田謙二，城上　保

G 119. 溶融炭酸塩型燃料電池アノードの開発(3)（東芝総研）○鈴木信和，宗内篤夫，村田謙二，城上　保

G 120. ドクターブレード法電解質板を用いた溶融炭酸塩型燃料電池の特性，溶融炭酸塩型電池の開発（第８報）（日立製作所日立研）○加原俊樹，岡田秀夫，岩本一男，岩瀬嘉男，三次浩一，竹内将人，加茂友一

G 121. 溶融炭酸塩型燃料電池用アノードの複素平面解析．溶融炭酸塩型電池の開発（第９報）（日立製作所日立研）○岩瀬嘉男，加原俊樹，岡田秀夫，三次浩一，竹内将人

第２日・９月12日（金）

【エネルギー化学】

（９：00～10：00）　座長　渡辺政廣

G 201. セリア系固体電解質型燃料電池における電極の作用（九大総合理工）○江口浩一，馬場善信，井上高教，荒井弘通

G 202. セリア系酸素イオン導電体を用いた燃料電池における発電特性（九大総合理工）○馬場善信，江口浩一，荒井弘通

G 203. 有機酸塩の熱分解によるセラミック薄膜電極の合成（化技研，荏原製作所）水田　進，近藤和吉，熊谷俊弥，○横田　洋

（10：00～11：00）　座長　平田郁之

G 204. 硫酸型燃料電池用ガス拡散電極の大型化（粉末法の改良）（山梨大工）古屋長一，○渋谷武樹，本尾　哲

G 205. アルカリ溶中のヒドロホウ酸イオンのアノード反応における Ni-P-Pd添加 α-Fe 膜アノードの触媒活性と耐食性の評価（同志社大工）○山下正通，竹村英昭

G 206. トリフロロメタンスルホン酸－85％ リン酸混合溶液中における白金電極上での酸素カソード反応機構（同志社大工）○山下正通，田中淳司，竹村英昭

（11：00～12：00）　座長　山下正通

G 207. 白金担持 TiC 電極の触媒作用（山梨大工，無機材研）○渡辺政廣，本尾　哲，石沢芳夫

G 208. 多孔質電極の特性評価方法（山梨大工）渡辺政廣，○清　晴彦，本尾　哲

G 209. 燃料電池用電極の単極性能の評価（東芝重技研）○真岡忠則，桑原　武，西川尚男

（13：00～14：00）　座長　古屋長一

G 210. リン酸型燃料電池クロスオーバーの模擬試験結果（三菱電機中研）○光田憲朗，塩田　久，村橋俊明，平田郁之

G 211. リン酸型燃料電池の開発－電極のぬれ性と電池寿命（日立製作所日立研）○森　利克，本地章夫，今橋甚一，岩本一男，加茂友一

G 212. リン酸型燃料電池の開発－白金粒子の凝集抑制（日立製作所日立研）○本地章夫，森　利克，岩本一男，加茂友一

H 会 場

第１日・９月11日（木）

【エネルギー化学】

（11：00～12：00）　座長　志村美知子

H 107. 各種活性炭繊維布を用いた電気二重層キャパシタの特性（松下電器中研）○棚橋一郎，西野　敦，吉田昭彦

H 108. 据置用鉛蓄電池の定電流充放電サイクル寿命に及ぼす放電率の影響（大工試）○樋口俊一，岡崎　進，高田怡行，中村　治，荻野　勲，高橋祥夫

H 109. レドックス・フロー型電池の負極液組成の電池内部抵抗への影響（電総研）○金子浩子，野崎　健，小沢丈夫

（13：40～15：00）　座長　樋口俊一

H 112. $AlCl_3$-BPC 系浴を使用した Al/FeS_2 型二次電池に関する研究 -Al の電着性と電極の改良（東理大理工）○村瀬正典，小浦延幸

H 113. Al/FeS_2 型溶融塩二次電池の正極性能とインピーダンス挙動（東理大理工）○高見則雄，小浦延幸

H 114. Na-S 電池用高純度 Na 精製法の開発（日立製作所エネ研）○高橋和雄，床井博見，相馬尚志

H 115. 導電性ポリアニリン粉末を用いた二次電池 －電極の改良(2)（東理大理工）○木島　健，小浦延幸

（15：00～16：00）　座長　野崎　健

H 116. GaSe を正極とするリチウム二次電池の可能性（都立大工）○志村美知子，延山弘一，馬場宣良

H 117. リチウム/Vq Mo_6O_{40} 電池（三重大工）○武田保雄，菅野了次，田中　徹，山本　治

H 118. $Li_xMo_6S_{8.0}$（$0<x<5$）を正極とするリチウム二次電池の開回路電圧（東工大工）○内田　隆，渡辺和男，脇原将孝，谷口雅男

（16：00～17：00）　座長　高橋祥夫

H 119. リチウム極表面の吸着種の影響（ＮＴＴ茨城通研）○蔦島真一，荒川正泰，山木準一

H 120. 銅バナデート中へのリチウム挿入に伴う銅金属折出現象（ＮＴＴ茨城通研）○櫻井庸司，山木準一

H 121. V_2O_5 － TeO_2 ガラス中へのリチウム挿入反応（ＮＴＴ茨城通研）○平井敏郎，岡田重人，山木準一

第２日・９月12日（金）

【エネルギー化学】

（９：20～10：00）　座長　神谷信行

H 202. 塩化物溶液中における Mn^{2+} イオンの挙動（神戸大工）○出来成人，大森将弘，寺坂雅行，梶並昭彦，金治幸雄

H 203. 昇華法による塩化アルミニウムの精製とその限界（北大工）近田昭一，成田敏夫，○石川達雄

（10：00～11：00）　座長　徳田耕一

H 204. ガス拡散電極を用いた臭化水素の気相電解（九大総合理工）○清水陽一，鬼塚隆治，三浦則雄，山添　昇

H 205. 定電流電解操作による攪拌電解槽内での Ce (IV) の電解還元速度(2)（埼玉大工）○鷲谷忠博，小林秀彦，松本史朗，

高島洋一

H206. 過塩素酸水溶液中におけるオゾンの電解生成(Ⅱ)（横浜国大工）○貝田浩一，神谷信行，太田健一郎

（11:00～12:00）　**座長　岩倉千秋**

H207. 抵抗体電極におけるセル抵抗と電流分布解析（東工大総合理工，ペルメレック電極）青木幸一，徳田耕一，○錦善則

H208. アルカリ電解用の低水素過電圧電極の開発（都立大工）○小川　淳，森　健実

H209. 塩化白金酸の熱分解における有機物添加の効果と熱分解で作った電極の特性（横浜国大工，東工大資源研）○神谷信行，小原光晴，高田十志和，太田健一郎

（13:00～14:20）　**座長　森　健実**

H210. 電極触媒特性からみた塩水電解用アノード材料の変遷（横浜国大工）○日置　晃，高橋正雄

H211. 海水電解用アノードの塩素発生効率に及ぼす電解条件の影響（埼玉大工，石福金属）○野口文雄，弓削定義，飯田武揚，三田村孝，亀ヶ谷洋一，古宮正久

H212. 塩水電解用酸化イリジウム系電極の性能劣化に関する考察（横浜国大工）○苅込時夫，高橋正雄

H213. 酸素発生反応に対するイリジウム分散鉛電極の触媒活性（阪大工）○岩倉千秋，山本大作，米山　宏

（14:20～15:40）　**座長　三田村　孝**

H214. 酸素発生用アノードとしての白金族被覆チタン基体電極の損耗とその対応（横浜国大工）○渡辺雅人，高橋正雄

H215. 有機溶媒を含む溶液でも異常消耗することのない酸化物系酸素発生アノード材料（横浜国大工）○田辺絹子，高橋正雄

H216. ペルオキソ二硫酸アンモニウム（過硫安）の電解電流効率を向上させる添加剤効果に関する考察（横浜国大工）○苅込時夫，高橋正雄

H217. 白金を機械的に研磨した表面にみられる特異な電極特性（横浜国大工）高橋正雄

X　会　場

第1日・9月11日(木)

【シンポジウム　―磁性材料―】

（10:00～11:00）　**座長　水崎純一郎**

XS1. 走磁性細菌から分離した磁気微粒子の利用（東京農工大工）松永　是

（11:00～12:00）　**座長　畑　邦夫**

XS2. 新しい磁性薄膜（千葉大工）奥野　光

（13:00～14:00）　**座長　山崎陽太郎**

XS3. Nd-Fe-B超高性能磁石（住友特殊金属）佐川真人

（14:00～15:00）　**座長　奥野　光**

XS4. 垂直磁気記録用薄膜材料（東北大通研）大内一弘

（15:30～16:30）　**座長　逢坂哲弥**

XS5. 磁性酸化物人工格子膜（京大化研）坂東尚周

第2日・9月12日(金)

【シンポジウム　―分子機能電極―】

（11:00～12:00）　**座長　千田　貢**

XS7. 電極反応論の進歩（東工大名誉）松田博明

（13:00～14:00）　**座長　高村　勉**

XS8. FETセンサの進歩と展開（東北大工）松尾正之

（14:00～15:00）　**座長　鈴木周一**

XS9. 生体分子機能電極論（京大農）千田　貢

（15:00～16:00）　**座長　清水剛夫**

XS10. 高分子の電荷移動過程（早大理工）土田英俊

（16:00～17:00）

XP　パネル討論　司会（東工大工）相沢益男

Y　会　場

第1日・9月11日(木)

【シンポジウム
―薄膜の構造設計とエレクトロニクスの応用―】

（10:00～11:00）　**座長　小門　宏**

YS1. LB膜における機能性原子団の配列制御（埼玉大理）中原弘雄

（11:00～12:00）　**座長　松田博明**

YS2. ポリイミド超薄膜の作製とその電気特性（東工大工）今井淑夫

（13:00～14:00）　**座長　金子正夫**

YS3. 情報変換有機機能膜の設計 ―導電性高分子を素材として（京大分子工学）彌田智一

（14:00～15:00）　**座長　山瀬利博**

YS4. OPC感光体における有機顔料の分子設計（リコー複写技研）酒井　清

（15:00～16:00）　**座長　石原　宏**

YS5. a-Si/a-SiGex 多層膜の光電物性（東工大総合理工）清水　勇

（16:00～17:00）

YP　インフォーマル・ミーティング　司会（東工大）小門宏，藤平正道

第2日・9月12日(金)

【シンポジウム
―半導体デバイスプロセスの基礎から最新の応用まで―】

（10:00～11:00）　**座長　古川静二郎**

YS6. 半導体の表面構造と評価（早大理）市ノ川竹男

（11:00～12:00）　**座長　大泊　巌**

YS7. ヘテロエピタキシーの素過程の化学結合論的考察（早大理工）大坂敏明

（13:00～14:00）　**座長　関　寿**

YS8. 半導体積層界面の構造と性質（早大理工）大泊　巌

（14:00～15:00）　**座長　北沢宏一**

YS9. 超高速バイポーラデバイスとそのプロセス（日立製作所中研）中村　徹

（15:30～16:30）　**座長　石原　宏**

YS10. スーパーアトム（日電基礎研）渡辺久恒

第5回化学センサ研究発表会

化学センサ研究会主催，日本化学会協賛

Z 会 場

第1日・9月11日(木)

(9:15～10:00)　　座長　勝部昭明

1. 有機イオン感応膜を用いたＦＥＴイオンセンサの長寿命化（日立中研）○塚田啓二，宮原裕二，宮城宏行
2. 接合分離型ＩＳＦＥＴの特性（新電元工業）伊藤善孝
3. マイクロＩＳＦＥＴによる細胞レベルイオン濃度のダイナミック計測（東北大工）○庄子習一，江刺正喜，松尾正之

(10:00～11:00)　　座長　宮城宏行

4. イムノＦＥＴセンサ（ＮＯＫ，東工大資源研）○後藤正雄，民谷栄一，軽部征夫
5. リフトオフ法によるＩＳＦＥＴ型バイオセンサの特性（日電資源環境技術研，日電マイクロエレクトロニクス研）○中本信也，栗山敏秀，村上　徹，木村　純
6. バイオＩＳＦＥＴの雑音特性（埼玉大工）勝部昭明，原　正史，○加藤昌浩
7. ＩＳＦＥＴを参照電極に使ったアンペロメトリック型グルコースセンサ（日電資源環境技術研，日電マイクロエレクトロニクス研，東工大資源研）○村上　徹，木村　純，栗山敏秀，軽部征夫

(11:10～12:00)　　座長　塩川二朗

S 1. マイクロマシーニングによるセンサとアクチュエータ（東北大工）松尾正之

(13:00～14:00)　　座長　相澤益男

8. 細胞表層識別素子を用いるセンサ（東京農工大工）○重松明典，朝倉良夫，松永　是
9. アポ酵素サーミスタによる金属イオンの微量計測（幾徳工大）○佐藤生男，木村伸一，手良村知央
10. 固定化酵素と四重極型質量分析計を用いたGlu. の高速分析（味の素中研）○白川　忠，引馬基彦，白石淳雄
11. 新しい電位検出型酵素センサ（熊本大工，立石ライフサイエンス研）谷口　功，○富村真武，安河内一夫，中島　聡，荒井真人，滝沢耕一

(14:00～14:45)　　座長　谷口　功

12. 導電性高分子膜電極によるアニオンのセンシング（東工大工，日機装）○篠原寛明，入谷有一，相澤益男
13. Langmuir-Blodgett 膜によるアミンのオプティカルセンシング（東工大工）○相澤益男，松澤美恵子
14. 合成脂質膜の自励発振現象について（九大工）○都甲　潔，林　健司，山藤　馨

(14:45～15:30)　　座長　荒井弘通

15. リン酸ジルコニウムを用いた湿度センサ（愛媛大工）定岡芳彦，○三ツ井精一，酒井義郎
16. アルカリリン酸塩－ＰＬＺＴ系セラミックスを用いた湿度センサ（愛媛大工，品川白煉瓦）定岡芳彦，○中山　亨，酒井義郎
17. セラミック湿度センサの等価回路（静岡大工）山本達夫，○村上健司

(15:30～16:15)　　座長　定岡芳彦

18. アパタイト系湿度センサ（早大理）○一ノ瀬昇，宮崎正行，宮崎俊一
19. 酸化物半導体型湿度センサの電極特性（九大総合理工）○島袋宗春，清水康博，荒井弘通
20. シリコンアルコキシドを用いたプラズマ重合薄膜の感湿特性（三菱電機材料研）○内川英興，檜垣孝志，島本幸三

(16:15～17:00)　　座長　内川英興

21. プラズマ重合による感湿膜の作製（ＮＯＫ）尾崎和行
22. ピリジニウム基を有するグラフトコポリマーを用いた湿度センサ（愛媛大工）○酒井義郎，定岡芳彦，福本博文
23. 親水基をもつ色素の導電性－水分の影響（愛媛大工）○松口正信，定岡芳彦，酒井義郎

第2日・9月12日(金)

(9:00～10:00)　　座長　川合知二

24. SnO_2-Pd-Pt-Sb系ガスセンサを用いたシランガス検出（能美防災工業）岡山義昭
25. 周期的な温度サイクルを利用したSnO_2ガスセンサによるCOの選択的検出（フィガロ技研）村上伸明
26. SnO_2ガスセンサの感度安定性（大阪ガス，フィガロ技研，九大総合理工）○中村裕司，鶴谷　毅，安永　進，山添　昇，清山哲郎
27. 金超微粒子固定化α-Fe_2O_3の微細構造とガス検知特性（大工試）○小林哲彦，春田正毅，佐野　寛，中根正典

(10:00～11:00)　　座長　春田正毅

28. 不完全燃焼防止センサ（矢崎計器）○安形和俊，小笠原久一，二田穂積
29. ガスセンサ材料としてのペロブスカイト型酸化物$Sm_{0.5}A_{0.5}CoO_3$（A: Ca，Sr，Ba）の界面状態（阪大工）○荒川　剛，須藤俊英，塩川二朗
30. $SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$リーン・バーン酸素センサのキャラクターと特性（九大総合理工）○于　春英，清水康博，荒井弘通
31. 酸化物半導体ヘテロ接触を用いるガスセンサ（東大工，大阪ガス）○中村吉伸，鶴谷　毅，宮山　勝，岡田　治，河本邦仁，柳田博明

(11:10～12:00)　　座長　山添　昇

S 2. 半導体ガスセンサ利用の現状と将来（フィガロ技研）高畠　敬

(13:00～14:00)　　座長　山内　繁

32. 薄膜型O_3用ガスセンサ　－干渉ガス混合時の出力低下の

改善（新コスモス電機）○高田　義，小松宏二

33. 半導体の光化学作用を利用した化学センサの可能性（阪大産研）○川合知二，藤岡　透

34. 半導体光触媒作用によるエタノールセンサ（阪大産研）○藤岡　透，川合知二

35. 金属超微粒子ガスセンサの作動機構について（東大工）○小宮山宏，安田哲二，柳瀬明久，田中一宜

（14：00～14：45）　**座長　小宮山宏**

36. 炭酸ガスセンサ（矢崎計器）○石黒義昭，名川良春，二田穂積

37. 液晶におけるガス検出のメカニズムについて（阪大基礎工）○池田誠人，若林淳右，白江公輔

38. コレステリック混合液晶を用いた光量差動型ガスセンサ（阪大基礎工）○若林淳右，池田誠人，白江公輔

（14：45～15：45）　**座長　足立吟也**

39. 限界電流式酸素センサの笑気ガス特性（藤倉電線）○臼井俊雄，浅田明良，磯野吉哉

40. LaF_3酸素センサ　—水蒸気処理の影響（九大総合理工，新居浜高専）○久本　淳，三浦則雄，桑田茂樹，山添　昇

41. アンチモン酸を用いた固体電解質型溶存酸素センサ（新居浜高専，九大総合理工）○桑田茂樹，三浦則雄，山添　昇

42. $BaCe_{0.90}Nd_{0.10}O_{3-\alpha}$焼結体の水素および水蒸気センサ機能（鳥取大工）○内田裕之，大柿克彦，岩原弘育

（15：45～16：30）　**座長　岩原弘育**

43. 固体参照極を用いた亜硫酸ガス検出用アルカリ硫酸塩—硫酸イットリウム—二酸化ケイ素系固体電解質センサ（阪大工）○今中信人，今井寿雄，山口泰雄，足立吟也，塩川二朗

44. 硫酸ナトリウム—硫酸イットリウム—バナジン酸ナトリウム—二酸化ケイ素系固体電解質を用いた亜硫酸ガスセンサ（阪大工）今中信人，○川井健治，足立吟也，塩川二朗

45. 隔膜ガルバニ電池による毒性ガスの検知　—シアン化水素センサの特性（バイオニクス機器）小宮弘隆

講 演 座 長

		A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場	F 会 場	G 会 場	H 会 場
第一日目（九月十一日）	101				片岡正光 (9:00~10:00)				
	102			大森唯義 (9:20~10:00)				冨士川計吉 (9:20~10:40)	
	103					山下嗣人 (9:40~10:20)			
	104			西原千鶴子 (10:00~10:40)	小久見善八 (10:00~11:00)		大谷文章 (10:00~11:00)		
	105					青柿良一 (10:20~11:00)			
	106		森田昌行 (10:40~11:20)	美浦 隆 (10:40~11:20)					
	107	田中一範 (10:40~12:00)			伊藤公紀 (11:00~12:00)	高谷松文 (11:00~12:00)	加藤民彦 (11:00~12:00)	町田憲一 (10:40~12:00)	志村美知子 (11:00~12:00)
	108		渕上寿雄 (11:20~12:00)	国松敬二 (11:20~12:00)					
	109								
	110	工藤徹一 (13:00~14:00)	大西隆一郎 (13:00~13:40)	瀬尾眞浩 (13:00~14:00)	板谷謹悟 (13:00~14:00)	橘 孝二 (13:00~14:00)	魚崎浩平 (13:00~14:00)		
	111								
	112		大塚 潔 (13:40~14:40)					内田 勇 (13:40~14:40)	樋口俊一 (13:40~15:00)
	113	松本 修 (14:00~14:40)		喜多英明 (14:00~15:00)	池庄司民夫 (14:00~15:00)	目黒眞作 (14:00~15:00)	山下和男 (14:00~15:00)		
	114							小倉弘幸 (14:40~15:40)	
	115		野中 勉 (14:40~15:20)						野崎 健 (15:00~16:00)
	116			荒又明子 (15:00~16:00)	碇山義人 (15:00~16:00)	松木健三 (15:00~16:00)	坂田忠良 (15:00~16:00)		
	117		椚 章 (15:20~16:00)						
	118							柳田昌宏 (15:40~17:00)	
	119		西出宏之 (16:00~17:00)	松井 弘 (16:00~17:00)	渡辺正義 (16:00~17:00)	端野朝康 (16:00~17:00)	小倉興太郎 (16:00~17:00)		高橋祥夫 (16:00~17:00)
	120								
	121								
第二日目（九月十二日）	201								
	202			青柿良一 (9:00~10:00)	新井五郎 (9:00~10:00)	民谷栄一 (9:00~10:00)		渡辺政廣 (9:00~10:00)	神谷信行 (9:20~10:00)
	203	馬場宣良 (9:20~10:40)	鈴木 喬 (9:40~10:20)						
	204			荻田正巳 (10:00~11:00)	木谷 晧 (10:00~11:00)	水谷文雄 (10:00~11:00)	佐藤真理 (10:00~11:00)	平田郁之 (10:00~11:00)	徳田耕一 (10:00~11:00)
	205		岡畑恵雄 (10:20~11:00)						
	206	山瀬利博 (10:40~12:00)							
	207		米山 宏 (11:00~12:00)	山田明文 (11:00~12:00)		飯田武揚 (11:00~12:00)	中林誠一郎 (11:00~12:00)	山下正通 (11:00~12:00)	岩倉千秋 (11:00~12:00)
	208								
	209								
	210	福田 豊 (13:00~14:00)	初鹿敏明 (13:00~14:00)	片桐 晃 (13:00~14:00)	石黒慎一 (13:00~14:00)	松岡英明 (13:00~14:00)	橋本和仁 (13:00~14:00)	古屋長一 (13:00~14:00)	森 健実 (13:00~14:20)
	211								
	212								
	213	桑原勝美 (14:00~15:00)	児嶋弘直 (14:00~15:00)	大坂武男 (14:00~15:00)	菅野 等 (14:00~14:40)	松永 是 (14:00~15:20)	小早川紘一 (14:00~15:00)		
	214				出来成人 (14:40~15:40)				三田村 孝 (14:20~15:40)
	215						伊藤公紀 (15:00~15:40)		
	216		山本 治 (15:00~16:00)	末永智一 (15:00~15:40)		篠原寛明 (15:20~16:20)			
	217						松村道雄 (15:40~16:20)		
	218			青木幸一 (15:40~16:20)	宮地 精 (15:40~16:20)				
	219		江坂享男 (16:00~16:40)						
	220								
	221								

		Z 会場	X 会場		Y 会場	
第一日目（九月十一日）	1	勝部昭明 (9:15~10:00)				
	2					
	3					
	4	宮城宏行 (10:00~11:00)	XS1	水崎純一郎 (10:00~11:00)	YS1	小門宏 (10:00~11:00)
	5					
	6					
	7					
	S1	塩川二朗 (11:10~12:00)	XS2	畑邦夫 (11:00~12:00)	YS2	松田博明 (11:00~12:00)
	8	相沢益男 (13:00~14:00)	XS3	山崎陽太郎 (13:00~14:00)	YS3	金子正夫 (13:00~14:00)
	9					
	10					
	11					
	12	谷口功 (14:00~14:45)	XS4	奥野光 (14:00~15:00)	YS4	山瀬利博 (14:00~15:00)
	13					
	14					
	15	荒井弘通 (14:45~15:30)			YS5	石原宏 (15:00~16:00)
	16					
	17					
	18	定岡芳彦 (15:30~16:15)	XS5	逢坂哲弥 (15:30~16:30)		
	19					
	20				YP	パネル討論 (16:00~17:00)
	21	内川英輿 (16:15~17:00)				
	22					
	23					
第二日目（九月十二日）	24	川合知二 (9:00~10:00)				
	25					
	26					
	27					
	28	春田正毅 (10:00~11:00)			YS6	古川静二郎 (10:00~11:00)
	29					
	30					
	31					
	S2	山添昇 (11:10~12:00)	XS7	千田貢 (11:00~12:00)	YS7	大泊巌 (11:00~12:00)
	32	山内繁 (13:00~14:00)	XS8	高村勉 (13:00~14:00)	YS8	関寿 (13:00~14:00)
	33					
	34					
	35					
	36	小宮山宏 (14:00~14:45)	XS9	鈴木周一 (14:00~15:00)	YS9	北沢宏一 (14:00~15:00)
	37					
	38					
	39	足立吟也 (14:45~15:45)	XS10	清水剛夫 (15:00~16:00)		
	40					
	41					
	42				YS10	石原宏 (15:30~16:30)
	43	岩原弘育 (15:45~16:30)	XP	パネル討論 (16:00~17:00)		
	44					
	45					

86年電気化学秋季大会

◇実行委員会◇

委員長	加藤　忠蔵	(早稲田大学理工学部)
副委員長	逢坂　哲弥	(〃)
委　員	相沢　益男	(東京工業大学工学部)
	伊藤　紘一	(早稲田大学理工学部)
	大野　弘幸	(〃)
	小川　　修	(東京大学工学部)
	長田　　功	(日本化学工業㈱)
	川口　　純	(早稲田大学理工学部)
	木村　和夫	(〃)
	金　　文錫	(〃)
	黒田　一幸	(〃)
	小岩　一郎	(〃)
	清水　　功	(〃)
	高宮　信夫	(〃)
	西出　宏之	(〃)
	松尾　優治	(〃)
	松本　和子	(〃)
	依田　淳一	(〃)

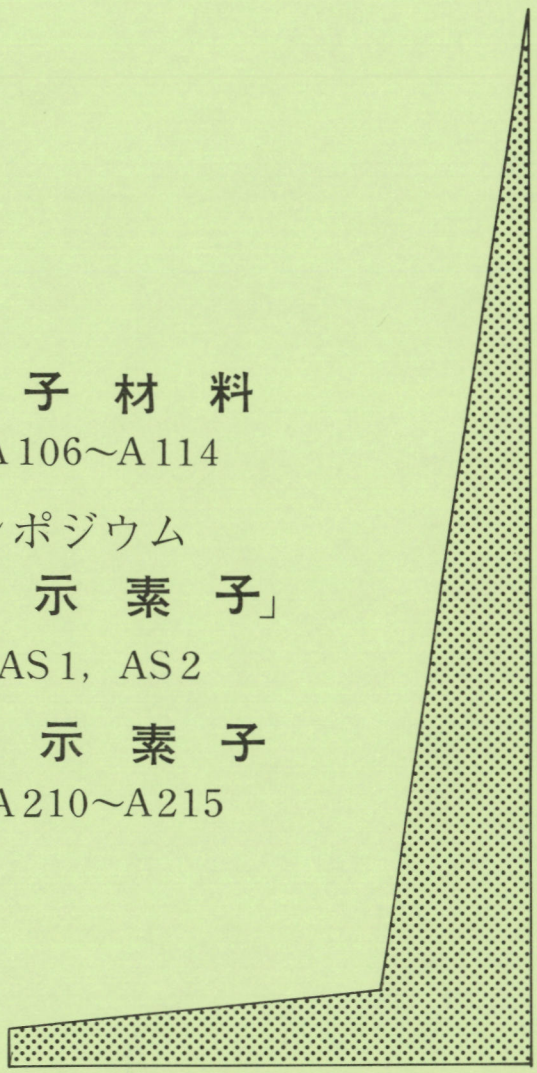
◇プログラム委員会◇

委員長	逢坂　哲弥	(早稲田大学理工学部)
委　員	相沢　益男	(東京工業大学工学部)
	石原　　宏	(東京工業大学総合理工)
	太田健一郎	(横浜国立大学工学部)
	小山　　昇	(東京農工大学工学部)
	菅野　　等	(防衛大学校)
	鈴木　　喬	(山梨大学工学部)
	徳田　耕一	(東京工業大学総合理工)
	野中　　勉	(〃)
	藤嶋　　昭	(東京大学工学部)
	山内　　繁	(国立リハビリテーションセンター)
	山添　　昇	(九州大学総合理工)

◇シンポジウム企画委員会◇

委員長	小門　　宏	(東京工業大学工学部)
委　員	相沢　益男	(〃)
	大泊　　巌	(早稲田大学理工学部)
	逢坂　哲弥	(〃)
	小山　　昇	(東京農工大学工学部)
	鋤柄　光則	(東京大学生産技術研究所)
	山崎陽太郎	(東京工業大学総合理工)

A 会場



電子材料

A106～A114

シンポジウム

「表示素子」

AS1，AS2

表示素子

A210～A215

A 106

ＳＳＤ法で得られたＩｎ－Ｓｅ系結晶の導電性

横浜国大工学部　　森　和弘，中西和美

１．目的　Ｉｎ－Ｓｅ系化合物は、共有性に富んでおり種々な組成を作り易い。また、それらの化合物は層状構造を有するものが多くそのファン・デル・ワールス結合のへき開面においてはダングリングボンドが少ないことにより有効な接合形成が考えられること、さらにそれらのバンドギャップの値は可視光領域にあり新しい高効率の太陽光光電変換材料として可能性が検討されている。我々はＳＳＤ法を用いることにより、Ｉｎ－Ｓｅ系結晶の生成を行いＩｎ2Ｓｅ3，Ｉｎ6Ｓｅ7，ＩｎＳｅ，Ｉｎ4Ｓｅ3を選択的に生成できることと、それらの電気的特性を以前に報告した[1]。これらのＩｎ－Ｓｅ系化合物中でＩｎ2Ｓｅ3は、化学熱力学的に最も安定でありα，β，γ，δという相が知られている。さらにそれらが温度により相転移を起こすこととそれらの導電率にかなり差があることより、スイッチング素子としての応用が考えられる。今回は、α－Ｉｎ2Ｓｅ3結晶を用いて印加電圧により電流値の可逆的変化とスイッチング素子としての可能性について報告する。

２．方法　Ｉｎ2Ｓｅ3結晶は、ＳＳＤ法を用い反応温度７６０℃その温度でアニールを約６０時間行い生成した。このときの結晶系はα型であった。このα－Ｉｎ2Ｓｅ3結晶について－１８０～＋１５０℃までの温度領域において、へき開面に平行なものと垂直なものについての電流－電圧特性を測定した。また平行なものについては、さらに＋２２０℃まで測定を行った。なお端子はいずれもオーミック接触を確かめたのち、＋１５０℃まではＩｎ及びＣｕ，＋２２０℃までは銀ペーストを用いた。

３．結果　図１にα－Ｉｎ2Ｓｅ3の結晶方向とその導電性について－１８０～＋１５０℃の範囲での温度特性を示す。へき開面に垂直な場合の導電率は、平行方向に対し約１／５となるが温度に対し同じような挙動を示した。図２にへき開面に平行なものについて室温から＋２２０℃までの導電率の温度特性を示す。温度を上げて行くと＋１６０℃付近で導電率が１００分の１ほどになり下げて行くと＋７０℃付近でほぼもとの値になるヒステリシス曲線を示す。これはＩｎ2Ｓｅ3の相転移によるものと考えられる。図３に印加電圧を変えた場合の電流値の時間変化を示す。この値は表面の温度と全く同一の周期を示している。

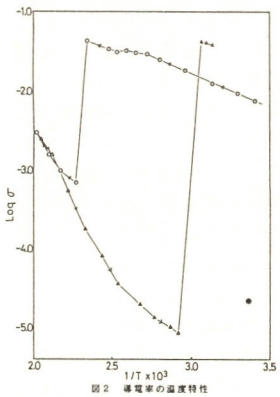


図２　導電率の温度特性

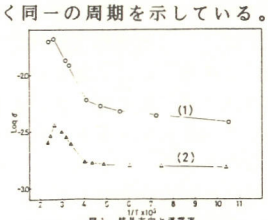


図１　結晶方向と導電率
１）へき開面に平行　２）へき開面に垂直

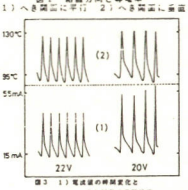


図３　１）電流値の時間変化と
２）試料の温度履歴

１）　中西和美，森和弘，和島峰生，電気化学　53,636(1985)

K．Mori　，　K．Nakanishi

A 107

Ｉｎ－Ｓｅ系蒸着膜の接合特性

横浜国大工　　°松岡　徹、　中西　和美

１．目　的　ＩｎＳｅは、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Ｉｎ2Ｓｅ3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　これらの方法で生成した薄膜について　ショットキー接合及びヘテロ接合を形成し　その電気的性質について報告する。

２．方　法　ＩｎＳｅ薄膜は蒸発源にα－Ｉｎ2Ｓｅ3を用い、基板温度を制御することにより生成した。[1]　γ－Ｉｎ2Ｓｅ3薄膜はＩｎとＳｅの二元蒸着法により生成した。[2]　薄膜はネサ硝子上に蒸着し薄膜の厚さはそれぞれ１μｍとなるようにした。これらの薄膜の表面を　約１気圧の水素雰囲気中　３５０℃で１時間アニールした。この薄膜に、Ａｕ、Ａｌ、Ｉｎ、ｐ型Ｓｉ、ｎ型Ｓｉを０．５Ｋｇ／ｍｍ²の力で圧着し、ショットキー接合及びヘテロ接合を形成した。そして　これらの接合系の性質について調べた。

３．結　果　水素雰囲気でアニールしたＩｎＳｅ薄膜とＡｕ、Ｐ型Ｓｉ、また同じく水素雰囲気でアニールしたγ-Ｉｎ2Ｓｅ3薄膜とＡｕ、ｎ型Ｓｉとの接合系は整流性を示した。しかしながら水素雰囲気でのアニールを行っていない薄膜を用いた接合系及び水素雰囲気でのアニールを行った薄膜を用いたＩｎＳｅ／Ａｌ、ＩｎＳｅ／Ｉｎ、ＩｎＳｅ／ｎ型Ｓｉ、γ-Ｉｎ2Ｓｅ3／Ａｌ、γ－Ｉｎ2Ｓｅ3／Ｉｎ、γ－Ｉｎ2Ｓｅ3／ｐ型Ｓｉの接合系では整流性は見られなかった。以上の結果より　水素雰囲気でアニールを行うことにより薄膜の表面の改質が行われ、これによりきれいな接合が生成されたものと考えられる。

図１にＩｎＳｅ／Ａｕ、図２にγ－Ｉｎ2Ｓｅ3／Ａｕ接合系の室温での電流－電圧特性を示す。ＩｎＳｅ／ＡｕではＡｕ側に正バイアスをかけたときが順方向になることがわかった。これに対して　γ－Ｉｎ2Ｓｅ3／Ａｕではγ－Ｉｎ2Ｓｅ3側に正バイアスをかけたときが順方向となり　ＩｎＳｅ／Ａｕ接合系とは対称的な性質を示した。ダイオードの順方向の電流－電圧特性は、Ｉ＝Ｉ₀ ｅｘｐ（ｑＶ／ｎＫＴ）で表され、ダイオードファクターｎはＩｎＳｅ／Ａｕでｎ＝７～１０、γ－Ｉｎ2Ｓｅ3／Ａｕでｎ＝５～７であり、あまり良好な値とは言えなかった。



図1 InSe/Au系のV-I特性

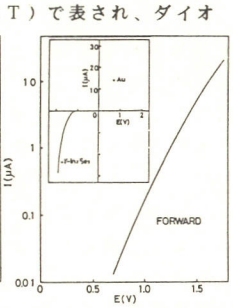


図2 γ-In2Se3/Au系のV-I特性

１）　湯田坂，中西，電気化学，52,546(1984)
２）　湯田坂，松岡，中西，電気化学，53,630(1985)

T．MATSUOKA，　K．NAKANISHI

A108

ＣｕＩｎＳ2焼結膜の電気的性質と表面準位

横浜国大工　°村上　修二、　中西　和美

１．目的　　化合物半導体であるＣｕＩｎＳ2は、直接遷移型で１．５ｅＶのバンドギャップであり、この値から見た変換効率は多くの半導体でも最高の部類に属する。ＣｕＩｎＳ2を用いて安定性が高く低価格の光電変換素子を得るためペースト状ＣｕＩｎＳ2を出発原料として焼成膜の生成を試みている。前回は焼成雰囲気の酸素分圧ならびに焼成温度とその電気的性質について報告したが、試料が焼結体であることより粒子界面における表面準位の性質が半導体特性を決定づける本質的要素となっている。本研究では焼成雰囲気が焼成膜の電気的性質に及ぼす影響について焼成粒子の表面準位の見地から検討した。

２．方法　　焼成膜生成原料であるＣｕＩｎＳ2多結晶は、市販の高純度Ｉｎ、ＳおよびＣｕを用いて真空融解により合成後徐冷法によって生成した。これを窒素雰囲気下で粉砕後プロピレングリコールを加えペースト状とした。焼成膜生成の基盤は、旭ガラス製－ＡＮ無ソーダガラス板にあらかじめ金を蒸着して用いた。この上にＣｕＩｎＳ2ペーストを塗布し乾燥後、異なった雰囲気で焼成温度６００℃、焼成時間２ｈの条件で焼成し、焼成雰囲気は酸素分圧０．６６％、２．６％およびガス状イオウ中で行った。これらについて暗導電率の温度依存性およびインピーダンスの周波数特性などを測定した。

３．結果　　これらの膜の電流電圧曲線は酸素分圧０．６６％、２．６％ およびイオウガス中で焼成したいずれの膜も、高電圧領域ではオーミック性からずれ、$I = kV^{\alpha}$ （Ｖ；電圧、α；定数）の非線形曲線を示した。例としてＦｉｇ．１にイオウガス中で焼成した膜に上端端子としてＡｕを真空蒸着して、測定した電流電圧特性の温度依存性を示す。さらにこれより０バイアス時でのエネルギー準位０．２０ｅＶおよび０．２８ｅＶを得た。各雰囲気で焼成した膜についてインピーダンスの周波数特性を測定し、その結果をＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロットした。これより上端端子がＡｕおよびＩｎでは等価回路が異なることがわかった。Ａｕを用いた場合、ＲＣ並列回路となり、Ｉｎの場合ＲＣ並列回路が２つ直列するモデルを得た。これは試料とＩｎとの界面に新たな表面準位を生成していることを示していると思われる。上端にＡｕを真空蒸着して端子をとった各焼成膜の容量から焼成雰囲気中の酸素によって焼成膜の示す容量が増すことがわかった。

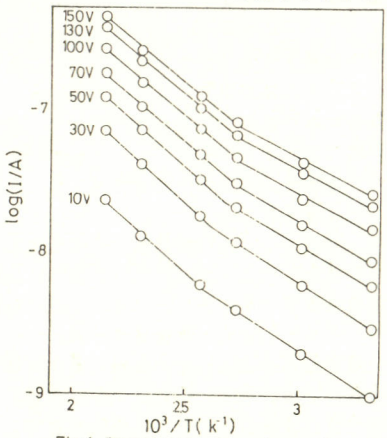


Fig.1 Temperature dependence of dark conductivity

S．MURAKAMI，　K．NAKANISHI

A109

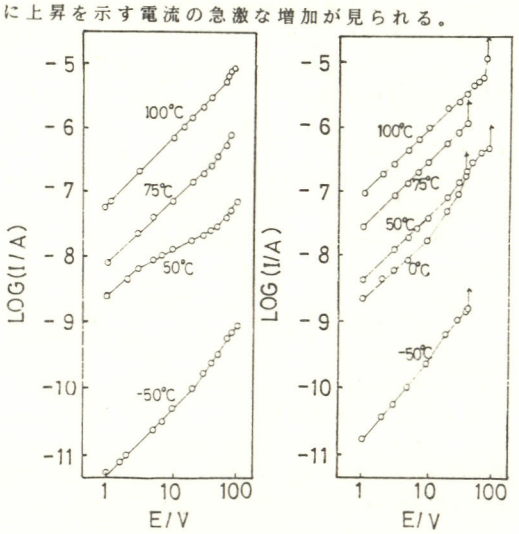
ＭＶ／ＧａＡｓ接合系の界面準位

横浜国立大学工学部　　藤田貴史　，中西和美

１．目的　methylviologen（ＭＶ）は酸化還元を可逆的に行い、フォトクロミズムなどの機能材料として期待されている。 我々はＭＶ／ＧａＡｓ接合系の光導電性が酸素雰囲気下で向上することを報告している。しかしながら、この接合系の光増感については、明らかでないことが多い。今回はＭＶ／ＧａＡｓ接合系の熱処理に伴う導電性を測定し、界面準位ならびにキャリアについて検討を試みた。

２．方法　基板は昭和電工製のキャリア密度$10^{17}cm^{-3}$の高純度ＧａＡｓウェハー、ＭＶは東京化成工業製の純度９８％ のものを３回再結晶を行った後用いた。電気的測定は試料をcoplanar型セルとして行った。接合系の調製は研磨ＧａＡｓ面を水素雰囲気３００° Ｃで処理した後、ＭＶのエチレングリコール溶液をその表面に滴下、乾燥および熱処理を窒素雰囲気１００° Ｃで行った。なお、電極はオーム性接触を示すＡｕを蒸着して用いた。このセルを用いて、電流－電圧特性の温度依存性を雰囲気を変えて測定した。

３．結果　図１（ａ）・（ｂ）に窒素雰囲気で１００° Ｃ，４．５時間熱処理したＭＶ／ＧａＡｓ接合系の異なった温度における電流－電圧特性の１例を示した。（ａ）は窒素雰囲気、（ｂ）は酸素雰囲気においてそれぞれ測定した結果である。
窒素雰囲気の場合も酸素雰囲気の場合もともに、電圧が２０～３０Ｖまではオーミック性の電流－電圧曲線を示し、それ以上で$I = KV^{\alpha}$ で表される非直線因子αが１以上となる。窒素雰囲気の場合２０～３０Ｖ以上でいずれもα＝１．５となるが、酸素雰囲気では４０～５０Ｖで図中に見られるようにほぼ垂直方向に上昇を示す電流の急激な増加が見られる。



（ａ）窒素雰囲気　　（ｂ）酸素雰囲気

図１．ＭＶ／ＧａＡｓの電流－電圧特性

T．Ｆｕｊｉｔａ　，　Ｋ．Ｎａｋａｎｉｓｉ

A 110

減圧窒素プラズマジェットによるモリブデンの窒化

青山学院大学 理工学部　　○青田充弘，松本修

1．目的

B1型構造を有する窒化モリブデンは高い超伝導転移温度を持つことが推測され[1]，種々の方法による生成が試みられている[2]。我々はこれまでに チタン，ニオブおよびタンタルの窒化に用いたのと同様の方法[3]によって，減圧窒素プラズマジェットによるモリブデンの窒化を試み，生成物の同定およびいくつかの性質の測定を行なった。

2．方法

圧力200 Torrに於て発生したアルゴン－窒素プラズマジェットにより，0.1×10×20 mm^3 のモリブデン板の窒化を行なった。所定時間窒化の後，試料基板の重量を測定し，生成物をX線回折により同定した。生成物の性質として，四端子法による電気抵抗の温度変化の測定および超伝導－常伝導に伴う変化のコイルの自己インダクタンスの温度変化の測定，またヴィッカース硬さの測定を行なった。

3．結果

所定の条件によるプラズマジェットの衝撃後，金属の重量増加が認められ，X線回折の結果，γ-Mo_2N およびβ-Mo_2N の生成が確認された。窒化条件および生成物を表1にまとめて示す。アルゴンへの窒素の混合量の少ない場合はγ-Mo_2N が得られ，その格子定数は4.15 Åであり，窒素含有率はおよそ10％である。窒素混合量を増すとβ-Mo_2N の生成が認められた。

四端子法および自己インダクタンス法によって測定したγ-Mo_2N の生成した試料の超伝導転移温度はいずれの測定法に於ても約5 Kであり，γ-Mo_2N の転移温度の文献値4.98 K[4]とほぼ一致した。しかしながら，転移点付近に於ける電気抵抗および自己インダクタンスの変化は微少であり，生成した窒化物層はかなり薄いと推測される。β-Mo_2N の認められた試料は4.2 Kまで転移温度を示さなかった。

γ-Mo_2N の生成した試料断面のヴィッカース硬さを測定した結果，表面からの距離約20 μm 以上では試料基板に用いたモリブデンとほぼ同じ値300 $kgmm^{-2}$ を示し，10 μm 付近から急激に硬さを増し10 μm で660 $kgmm^{-2}$ を示した。測定値の表面への外挿値は約2000 $kgmm^{-2}$ となり，表面の測定値2200 $kgmm^{-2}$ とほぼ一致した。硬さ変化の測定から，窒化物層の厚さは10 μm と見積もられ，さきの超伝導転移温度の測定結果と裏づけるものである。

表1）モリブデンの窒化条件および生成物

プラズマガス	電流/A	表面温度/°C	生成物	格子定数/Å	超伝導転移温度/K	ヴィッカース硬さ/$Kgmm^{-2}$
Ar-N_2(3%)	80-100	1000-1200	γ-Mo_2N (fcc)	a_0 = 4.15	5.2	2100
Ar-N_2(10%)	80	1200-1300	β-Mo_2N (tet)	a_0 = 4.20 c_0 = 4.00	——	1600

文献 1) W.E. Pickett et al., Physica, B 107, 667 (1981).
2) H. Ihara et al., Phys. Rev., B 31, 3177 (1985).
3) T. Kotaki et al., Plasma Chem. Plasma Process., 6, 53 (1986).
4) M. Ikebe et al., IEEE Trans. Magn. MAG-19, 204 (1983).

M. Aota, O. Matsumoto

A 111

マイクロ波放電によるダイヤモンド状薄膜の生成－メタン－水素系におけるメタン濃度の影響

（青山学院大学理工学部）°大代操，宇山晴夫，松本修

1．目的　マイクロ波放電プラズマによるダイヤモンド状薄膜の研究が先に報告されている[1]。本研究では，析出物を得る際のメタン濃度の影響について，析出物中およびプラズマ中の種の相関性から比較検討することを目的とした。

2．実験　試料基板にはシリコンウェハー(111)を用いた。メタンを水素を用いて5％，3％および1％に希釈し，流量15 cm^3/min，放電管内圧力3 Torrおよびマイクロ波電力150 Wにおいて放電を発生させた。得られた析出物については X線回折，IR測定，LAMMAおよびESCAより分析し，析出物の同定を行なった。プラズマ診断として発光分光分析および質量分析を行ないメタン濃度の効果を検討した。

3．結果　CH_4(5%)，CH_4(3%)－H_2 プラズマからはダイヤモンドが析出することを確認した。前者には黒鉛の共存が後者にはβ-SiCの共存が認められた。しかし，CH_4(1%)－H_2 プラズマからの析出物はβ-SiCのみであった。LAMMAによる結果，CH_4(5%)のものは C_x，C_xH (x=1~8) が認められ，CH_4(1%)のものは C_xH_y (x=2~7，y=3~11) が認められた。また，CH_4(3%)からの析出物には，前者および後者の両方のフラグメントが確認された。したがって析出膜中には水素が含まれていることが推測される。ESCAによる結果，CH_4(5%)－H_2 プラズマからの析出物においてダイヤモンド，黒鉛および炭化水素のスペクトルが得られた。ダイヤモンドの方が黒鉛よりも多く存在していることが確認された。全てのプラズマから得られた析出膜の赤外線吸収スペクトルのピークは，sp^2 C-H結合の面外変角振動に起因する 800 cm^{-1} 付近の吸収帯が認められた。以上より析出膜の表面に炭化水素が多く存在し，ある程度のメタン濃度ではダイヤモンドが存在していることが確認された。プラズマ診断として行なった発光分光分析の結果より C_2 Swan，CH 4300 および 3900 Å システム，水素バルマー系列および原子状炭素ラインが得られた。メタン濃度を多くするにつれて CH や H に対して C_2 が強くなり C 原子も存在するようになった。質量分析の結果からは CH_4(5%)および CH_4(3%)－H_2 プラズマでは H，C，CH および C_2 が主たる成分として認められ，CH_4(1%)－H_2 プラズマにおいては H，C，CH_3 および CH_4 が認められた。これらより CH_4(5%)における膜生成には C_2，CH および C が関与し，CH_4(1%)における膜生成には CH，CH_3(3%)では前者および後者の成分がそれぞれ関与していることが推測される。

メタン濃度が多くなるにしたがって C_2 および C の存在が現われ少なくなると ダイヤモンドの析出に重要な役割をするメチルラジカルの存在の占める割合が多くなることが確認された。

以上のことをまとめて表に示す。

プラズマ	析出膜中の種 X-ray	ESCA	LAMMA	プラズマ中の種
CH_4(5%)-H_2	ダイヤモンド 黒鉛	ダイヤモンド 黒鉛，炭化水素	C_x，CxH	H，CH，C_2，C，CH_4
CH_4(3%)-H_2	ダイヤモンド β-SiC	ダイヤモンド 黒鉛，炭化水素，SiC	C_x，CxH，C_xH_y	H，CH，C_2，C，CH_4
CH_4(1%)-H_2	β-SiC	黒鉛，炭化水素，SiC	C_xH_y	H，CH，CH_3，CH_4

1) O. Matsumoto, H. Toshima and Y. Kanzaki, Thin Solid Films, 128, 341 (1985).

M. Daidai, H. Uyama, O. Matsumoto

A 112

プラズマＣＶＤ法による有機シリコン薄膜の作製とその物性

（佐賀大学理工学部* 分子科学研究所** 豊橋技大第三工学系***）°広重誠章*** 坂田忠良** 平本昌宏** 橋本和仁** 小川博司* 吉田明

目的　プラズマＣＶＤ法を用いると非化学量論的組成の物質が作製可能であり、これまでに種々の物質が作製されている。アモルファスＳｉＣ：Ｈもその一つで、太陽電池等への応用のために種々の条件で作製されている。しかし、原料はシランとメタンの混合ガスが使われることが多かった。今回、カーボン源として、より複雑多様なアルコール類、ベンゼン、アニリン等の有機物を用い、種々の有機シリコン膜を作製したので、その性質について報告する。

実験　試料は、プラズマＣＶＤ法により、SiH_4（H_2 ベース５．０５%）と有機物（Ａｒガスでバブリング）の混合ガスから作製した。試料中の成分比は、ＥＳＣＡによって決定した。

結果　有機物の種類と、ガスの流量比に依存して、種々の色調を持つ均一な薄膜が得られた。作製した膜のうち、ベンゼンとアルコール類を用いた物は、比較的強い発光を示した。

表にSiH_4とC_2H_5OHから作製した試料の測定結果を示す。試料をSiH_4とC_2H_5OHの流量比ｒによって、Ａ，Ｂ，Ｃの三つに分類した。

但し、$r = Q_{SiH_4} / Q_{C_2H_5OH}$　　Ｑは流量

Ｓｉ，Ｃ，Ｏの原子量比は、Ａで約２：１：２であるが、Ｂ，ＣではｒにあまＲ依存せず１：１：２である。しかし、赤外吸収は、図に示すように三つとも異なっている。Ａでは、６５０ cm^{-1} ８６０ cm^{-1} １０４０ cm^{-1} ２１１０ cm^{-1} に主なピークが表われる。SiH_4 が減ると（Ｂ）、６５０ cm^{-1} のピークがなくなる。さらにSiH_4 が減ると（Ｃ）２１１０ cm^{-1} のピークがなくなる。２１１０ cm^{-1} のピークはＳｉ－Ｈの伸縮振動に基づくものであるが、Ｓｉの比が変わっていないことから、Ｈが減少していると思われる。

表１

	流量比ｒ	原子量比 Ｓｉ：Ｃ：Ｏ	発光ピーク eV	光学的バンドギャップ eV
A	1	2：1：2	1．61	1．1
B	0．1	1：1：2	1．85	1．05
C	0．01	1：1：2	3．26	4．55

次に薄膜の光学的性質について述べる。表にあるように、発光ピークはＡ，Ｂと比較してＣでは１ｅＶ程度大きくなるし、発光強度もＣはＡ，Ｂの１０００倍程度になる。膜の色は、Ａ，Ｂが黄色であるのに対しＣは透明である。膜の性質は、原子量比よりも膜中のＨ量に強く依存するようである。

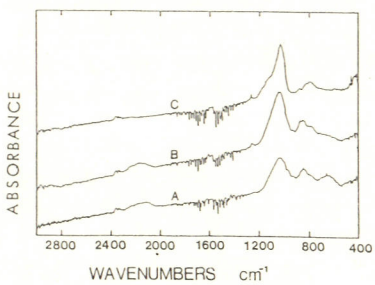


図１　SiH_4 とC_2H_5OH の混合ガスから作製した薄膜の赤外吸収

N. Hiroshige　T. Sakata　M. Hiramoto　K. Hashimoto　H. Ogawa　A. Yoshida

A 113

CO_2放電分解の機構 —— $^{13}C^{18}O_2$ / $^{12}C^{16}O_2$ 混合気体を用いる研究

田中一範（理化学研究所），高大維（吉林大学）

① 二酸化炭素は一般に反応性に乏しく，その分解反応

$$2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2 \qquad (1)$$

も強熱を要し，2000 K でも平衡分解率は２%に過ぎないと言われる。しかし電子照射，すなわち放電励起のもとでは，反応(1)は常温付近でも容易に進行し，その反応機構に関しても幾つかの提案がある。詳しいことはともかく，放電励起により

$$CO_2 \rightsquigarrow CO + O \qquad (2)$$

のようにCO_2から直接COを生じるか，それとも

$$CO_2 \rightsquigarrow C + O + O \qquad (3)$$

の如く一度完全に原子状まで解離してから再結合によりCOとなるのかは，同位体混合ガス $^{12}C^{16}O_2 + {}^{13}C^{18}O_2$ を放電励起すればわかる。素反応(2)が支配的なら生成するCOは $^{12}C^{16}O$ と $^{13}C^{18}O$ のこっだけだが，(3)なら四つのもののランダム分布になるからである。この標識実験の過程で，たまたま電子照射下での反応(1)の可逆性にも気付いたので，それに関しても報告する。

② 反応(1)は正逆とも，放電管，ピストン型循環ポンプ，容積調節用水銀溜を組み込んだ閉鎖循環系（475～675 cc）の中で，ほぼ定圧で行なった。放電管には6cm間隔で一対のAl電極を封入し，ネオントランスにより低周波の交流高電圧を印加した。生成物の分析はGCとMSに依った。

③ 【可逆性】　全圧約９torr，放電電圧440～470 V，放電電流20 mA での分圧変化と放電時間に対して目盛ったのが図１である。正反応（Run３）も逆反応（run４）も同じ組成に達して反応の停止するのがわかる。このデータから反応(1)の平衡定数を求めると3.7 torrとなり，実際上は不可逆な熱反応の常温の値 3.4×10^{-90} とは大変な開きである。

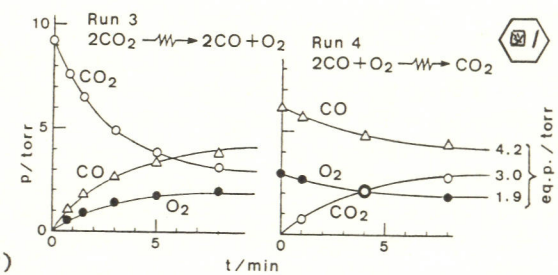


図１

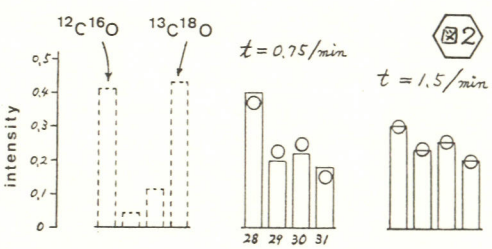


図２

【標識実験】　Run３における反応初期のCOの同位体分布を示したのが図２である。点線棒グラフは素反応(2)のみが起きる場合に期待される分布，○印は逆に素反応(3)のみが起きるとした場合のランダム分布である。実測の実線棒グラフの分布は○印のそれに極めて近く，従って素反応(3)が支配的であると言えよう。

TANAKA Kazunori , KAO Ta Wei

A114　ペロキソポリタングステン酸を用いた新規な無機レジスト

(株)日立製作所　中央研究所　○石川　晃　　岡本 博司　　工藤 徹一

1．緒言　炭化タングステンあるいは金属タングステンを過酸化水素水に溶解し乾燥すると$CO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 7H_2O_2 \cdot nH_2O$(HPA)、あるいは$12WO_3 \cdot 7H_2O_2 \cdot mH_2O$(IPA)なる実験式で示されるペロキソポリタングステン酸の非晶質固体が得られる。[1,2] これらのポリアニオンは、HPAのクラウン塩の結晶構造解析結果[3]からKeggin型に近い構造をとるものと思われる。HPAおよびIPAは湿式塗布により非晶質薄膜を与え、プロトン伝導性[4]やエレクトロクロミズム[5]を示す。ここでは感光性に着目して、無機レジストとしての基本特性を検討した結果について報告する。

2．方法　金属タングステン粉末を15%過酸化水素水に溶解し、過剰の過酸化水素を白金黒付白金網で分解した後、室温で風乾して淡黄色のペロキソポリタングステン酸非晶質固体(IPA)を得た。これを一定濃度の水溶液とし、スピンナーにより基板上に塗布して薄膜を形成した。Xe-Hg紫外線ランプ(600W)、電子線描画装置(加速電圧30kV、可変矩形型)、X線源(Moターゲット、回転陰極型)により各種放射線を照射した後、pH 2の硫酸水溶液で現像し、ネガ型のパターンを得た。

3．結果　IPA薄膜はDeep UV領域(波長200~300nm)の光を吸収して不溶化した。感度は膜厚0.1μmにおいて900mJ·cm^{-2}であった。また、1.5μm厚のポリイミド系高分子樹脂(PIQ)上に0.1μm厚のIPA薄膜を形成し、露光、現像によりIPAパターン作製後、これをマスクとして酸素の反応性イオンエッチングを行なう二層プロセスにより、IPAのパターンがPIQに転写されることを確認した。またIPAは電子線に対しても感応し、図1に示されるように感度は30μC·cm^{-2}でγ値(残膜零と残膜率0.5を結ぶ直線の傾き)は4であった。図2は電子線描画により得られたLine & Spaceパターンで100μC·cm^{-2}の照射量で0.1μmの解像性が得られた。一方、X線に対してはMo金属なみの吸収係数を示し、感度は200mJ·cm^{-2}であった。放射線照射時のIPAの不溶化機構は、組成分析よりペロキソの脱離によるポリアニオンの重合度増加によるものと推定された。

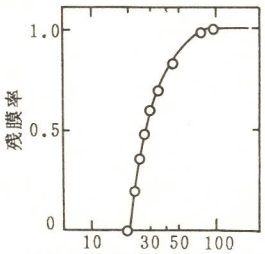


図1.電子線感度特性

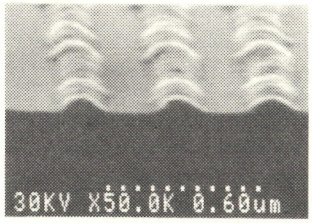


図2.電子線描画により作成した Line & Spaceパターン

参考文献：1)T.Kudo,Nature,312,537(1984)
2)T.Kudo,et al.,Inorg.Chim.Acta,111,L27(1986)
3)小沢ほか、日本化学会第51春季年会、4K17(1986)
4)工藤ほか、電気化学秋季大会、C301(1985)
5)K.Yamanaka,Jpn.J.Appl.Phys.,in press

A.Ishikawa, H.Okamoto, T.Kudo

AS1 酸化タングステン薄膜のキャラクタリゼーションとエレクトロクロミック特性

（株）東芝　電子技術研究所　　森田　廣

1. はじめに

エレクトロクロミズムを示す種々の材料が見いだされ，表示素子への応用の点から注目されている。本発表は，実用化の可能性の高い材料のひとつである，酸化タングステン薄膜と電解質溶液を用いたエレクトロクロミック表示素子に関する。

2. 酸化タングステン薄膜の物性

酸化タングステン薄膜は形成条件により物性を異にし，エレクトロクロミック特性に影響を与えることから，形成条件に帰因する物性の違いを検討した。膜の形成には，組成・構造を広範に変えられる，雰囲気ガスを導入しながらの抵抗加熱蒸着法を用いた。形成した膜は，原料である結晶質酸化タングステンとは異なった組成・状態をとった。雰囲気としてアルゴン，酸素またはこれらの混合を用いて，10^{-3}～10^{-1} Pa の範囲で圧力を変化させて膜を形成した。雰囲気の条件により，膜構造に相違が認められた。元素組成を求めると，10^{-3}～10^{-1} Paの酸素分圧下で，$WO_{2.5}$～$WO_{2.9}$の酸素欠損状態の膜ができることがわかった。また，膜の充填密度を求めたところ，雰囲気圧力に依存し，10^{-3}～10^{-1} Paの範囲で，密度は0.6～0.45まで変化した。膜は，形成基板温度150℃以下では雰囲気条件に関係なく非晶質であり，200～250℃に高めると結晶化が始まることが明らかになった。

3. 電気化学的特性

酸化タングステン薄膜を電解質溶液に入れ，電極としての挙動やイオンの注入現象を調べた。対極との間で通電すると，溶液中の陽イオンと電極からもたらされる電子の，酸化タングステン膜への同時注入が起こり，着色種が形成され，極性を逆転すると消色した。着色過程では，溶液から膜へイオンが拡散すると同時に，電極から注入された電子も膜中を移動し，溶液との界面に達する。ここで電荷交換が行われ，生成した中性種が膜中を移動すると考えると，着色の応答に関しては，①イオンの膜への侵入速度ないしは，②中性種の膜中での拡散速度が律速になる。この実験系では，イオンの膜中での易動度から②が支配的となるのは0.03秒以下と求まり，素子としての実用的な0.5～1秒の応答時間では①が支配的となることが結論された。①は電極障壁制限電流として示されるもので，電流の時間変化は時間の−0.5乗に従う。一方，消色過程では電流は時間の−0.75乗に従って減少した。これは，空間電荷制限電流として示されているものである。

4. 対称セルの特性

表示素子を構成する場合，応答の可逆性，電荷の平衡を保つことが重要である。対極は表示極と反対の電荷交換を行わなければならない。対極側にも酸化タングステン膜を設けた対称セルを作成し，諸特性を測定して，動作解析を行った。対称セルでは着・消色時共，非対称セル（対極は白金）の消去時の時間応答に類似な電流波形があらわれた。空間電荷制限電流モデルは電圧一定の下で成り立つ。非対称セルでは対極で，ほとんど電圧降下がなく，大部分酸化タングステン側に印加される為，モデルが成立する。一方，非対称セルでは消色と共に対極側酸化タングステン膜に配分印加される電圧が減少し，表示側の配分印加電圧が増加した。着色により，膜の電圧抵抗が減少するためである。電圧を時間変化するものとして電流の式を導出した。他方，参照電極をセル中に挿入し，通電電流および膜にかかる電圧を直接求めた。実験値と理論式の比較により，対称セルの電流・電圧の時間応答特性はセル中に発生する起電力と両電極上に形成した膜の着消色によって変化する印加電圧の配分に基づくことがわかった。電圧時間変化により修正した空間電荷制限電流の式により対称セルの動作の説明ができた。実用素子に近い，面積が対極側に比べ小さい場合には，対称波形とはならないが，電荷のリザーバーとしての役割が対極で十分果され，電荷交換が円滑に行われ，応答性，可逆性に優れた結果を示すことがわかった。

5. 特性の改良

5.1　応答性　エレクトロクロミック現象の応答性の良否は，単位時間当りの光学密度変化（ΔOD）の大小と考えられる。ΔODは電荷効率η（単位電荷当りの着色濃度変化量）と，注入電荷量Q（単位時間当り，膜に注入される電荷量）の積に比例する。雰囲気蒸着法により形成した膜を用いて構成したセルの応答性の比較を行った。蒸着時の最適な酸素分圧値，1.3×10^{-2} Paが存在し，不活性ガスを導入した場合は圧力と共に応答性が高まることがわかった。Qとηに分けて形成条件依存性を調べた。この結果，応答性の変化はQの変化に対応していることが明らかとなった。溶液と接触する膜の表面積が大きい程，境界での電荷の移動量が大きく，応答性が良くなると考えられる。表面積は雰囲気ガス圧力と共に変化し，とくに，不活性ガスを導入した場合は，応答性は圧力と共に向上し，表面積の効果が直接にあらわれた。しかし，膜の密着性からは，6.5×10^{-2} Paの上限圧力が存在した。一方，応答性を最適化する膜の酸化状態が存在し，酸化性の雰囲気で最適な酸素分圧が存在した。形成された膜の元素組成比からは，O／Wの値が2.5近傍で最適条件となっていた。この状態の膜には，構造的にイオンを移動し易い空間部分の広いトンネルが多く存在しているものと考えられる。放置した膜では応答性の低下が見いだされたが，これは表面層の酸化が進行するだめと考えられる。実際，表面層を除去することにより，初期の状態近くまで応答性が回復することを確認した。

HIROSHI MORITA

5.2　メモリー性　実際の表示素子の動作では，外部回路の放電による退色が問題である。回路を切った状態でも，大きな外部抵抗を通しての好ましくない着色や消色が起こる。短絡による退色の機構を考えるために，種々の抵抗を接続した場合の⊿ODを求めた。放電電流の時間変化は容量放電モデルで説明できることがわかった。回路開放時のメモリー性については，陽イオンの膜からの拡散モデルの適用が可能であることも判明した。メモリー性の改良のために，膜の形成条件，セルの構成を変えて行った実験から，残留水分の低減，対極面積の増加と高濃度着色が有効であることが結論された。

5.3　対極の安定性　エレクトロクロミックセルを表示状態で放置したり，一定の放置後に着色するときに，着色濃度の不均一や応答性の変動が生じることがある。セルの非駆動状態に対向電極の電位の変動があることがわかり，動作不安定の原因となっていることを見いだした。電位の変動はネルンストの式で酸化／還元体濃度が放置時に変動するためと説明できる。解決のためには，経時的な還元状態の変化が起こるとしても，その程度では電位の変動の少ない対極の開発が必要であった。電荷交換が容易に行え，発生する起電力が広範な還元状態に渡って一定で，電位そのものの絶対値が小となることが好ましい。そこで，酸化タングステン膜中に金属を分散させたサーメット層を検討した。この結果，タンタルもしくは金を分散させたもので起電力の変動幅が小さく，これを対極上に用いると，放置による電位変動の少ないセルができることがわかった。

6. 素子寿命

素子寿命の低下をひき起こす水分を排除したリチウム系電解質を用いたエレクトロクロミックセルの寿命限界と劣化原因について調べた。セルを連続動作させ着色濃度の低下を調べた。10^6回の着消色くり返し以降，着色濃度の低下が生じ，10^7回以上では実用コントラストを得るのが難しいことがわかった。⊿ODの低下はQ，η共に減少する結果とわかった。着消色をくり返した後の，消色時のオージェスペクトルを詳しく観察したところ，10^6回後で，かなりの量のリチウムが膜中に残ることが明らかとなった。この系のエレクトロクロミック表示素子の劣化について，リチウムが膜に蓄積していく結果，着色に必要なイオンの膜への注入可能な量が減少し，コントラストが低下することが原因と結論された。

7. 表示素子への応用

表示セル製作上のいくつかの点について，まず検討した。電解質の脱水のため，過塩素酸リチウムに真空熱処理を施し，残留水分を0.05重量%以下とした。表示用電極は導電性の高い酸化インジウムと，安定性の高い酸化スズを積層した構造とした。背景には，最も良いコントラスト応答を示す多孔セラミックを用いた。応用例として，小型の数字表示用セグメントセルを作成した。膜の形成は雰囲気蒸着法により行い，対極上にも酸化タングステン層を設けた対称型とし，対極上の膜を予め着色し，電位を一定にした。ガラス・スペーサーと接着剤により一定の間隔に固定し，電極間に背景板を挿入した。動作特性の測定，寿命試験を行い，実用レベルの結果を得た。この他，屋外道路交通標識用パネルとして円形表示部を有する小さな絵素を集積した表示板および，対極にサーメット層を用いた，ペン状電極による自由書き込み型の表示板を試作した。

8. おわりに

エレクトロクロミズムを示す物質として，酸化タングステン薄膜をとりあげ，形成方法，電解質溶液と組み合わせたときに誘起される着消色現象について機構を考察すると共に，表示素子に応用するための基本特性の改良を行い，非水溶媒リチウム電解質溶液を用いたエレクトロクロミック表示素子の開発を行った。現象の解析については，いくつか未知の部分が残るが，素子寿命も含めて，この現象を表示素子に応用するための基本的なことがらを明らかにした。

AS2

酸化イリジウム薄膜の電解合成とＥＣ特性について

東京都立大学工学部　　馬場宣良　吉野隆子

1　緒言

酸化イリジウム薄膜IrO_xは、早い応答性と高い安定性のためＥＣ材料としては優れている。しかし、イリジウム自体が貴金属であるため極めて高価であること、および薄い酸化物薄膜を導電性ガラスの上に作ることが難しいという欠点があった。Gottesfeldらはこのｅｃ薄膜を陽極酸化する事によって作った。この薄膜のＥＣ特性は極めて良好で速い着消色と完全に無色の状態を示している。この薄膜はAIROF と略称されている。その後Karam らは反応性スパッター法によって酸化イリジウム薄膜を得た。この薄膜は青色をしているのでBlue-SIROFと略称される。我々は電気化学的手法によって、NESAガラス上にイリジウム化合物薄膜をめっきして、その後熱処理によりイリジウム酸化物に変化させBlue- SIROF によく似た形のボルタモグラムを示す薄膜とした。着消色の速度も速く安定であったが消色の時、無色にならなかった。そのため、さらにすべて電気化学的手法によって薄膜を得ることを試みた。すなわち、NESAガラス上に金属イリジウムを電気めっきし、つづいてこのめっき薄膜を同じ溶液中にて陽極酸化するわけである。すでに古くよりＰＲめっき法という考え方があって、電解中にめっきと陽極溶解とを交互におこなって優れた効果を上げていることは、衆知の事であるので、我々もまたこのＰＲめっきの手法を導入し、優れた効果を得た。本講演では通常のめっき法で条件を選んで成膜した後、熱処理によって酸化物を得る方法、およびパルスめっき法について概説する。

2　実験方法

通常のめっき法の電解液は市販の硫酸イリジウム｛$Ir(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ 添川理化製｝試薬を用い、濃度0.1-5 wt%の水溶液とし、アノードに透明導電膜電極（NESAガラス　SnO_2 ）を用い、スターラーで撹拌しながら定電流電解した。その時、電流密度は10-80 mA/cm^2 、電解液温は、0-80℃、電解液PHは0.5-2.0 の範囲で検討を行なった。続いて電解合成薄膜に熱処理を行なうことによりエレクトロクロミーを示す薄膜にした。ＰＲめっき法の電解液は、無水硫酸イリジウム｛$Ir_2(SO_4)_3$｝を用いた。電解波形は＋2V，-1.8V ，保持時間 3sec のパルスとした。これらの薄膜の成膜条件、構造、そしてＥＣ特性について検討した。

3　実験結果

（通常のめっき法と熱処理）

硫酸イリジウム水溶液中で電解したところ、カソード極のNESAガラス上に薄膜が析出した。図１は電流密度を変えたときの膜厚と電荷量の関係を示した。低電流密度で電解した時ほど同一電気量に対する膜厚が厚くなる傾向がみられた。しかし、薄膜の密着性や均一性からＥＣ薄膜として適当と思われるのは、30mA/cm^2 の電流密度であった。表１に示した電解成膜の最適条件に従って作製した薄膜は、熱処理を行なうことによりエレクトロクロミーを示すようになる。図２は各温度で熱処理をした電解合成膜を＋1.5 Ｖ，-0.25Vの矩形波を印加し、その着消色時の光学密度差を測定したものである。熱処理温度の上昇と共に薄膜の色は薄くなるがエレクトロクロミー挙動は350 ℃で最も鮮明であった。このときの薄膜の構造を求めるため各温度で熱処理後、電子線回析を行なった。（写真１）100 ℃～300 ℃まではハローとなり非晶質であったが350 ℃から回析リングを示しこれはIrO_2 であることが確認できた。リングは熱処理温度の上昇と共にしだいに鮮明になった。真空中では、300 ℃の熱処理においても薄膜の色は変化なくエレクトロクロミーを示さなかったことより、熱酸化により電解めっきした薄膜は二酸化イリジウムに酸化されてエレクトロクロミーを示すようになると思われる。

（ＰＲめっき法）

＋2.0V，-1.8V 、保持時間 3sec のパルス波形を用いて電解したとき図３の電流波形をしめした。７分後のFig 3aの波形から、27分後にはFig 3bの波形に変化する。この波形を電解終了後の40分まで見ると0 分後のI_1 ＝5.5mA ,8分後にI_1 ＝13.5mA，I_2 ＝13mA，40分後にI_1 ＝46mA，I_2 ＝13mAとなった。すなわち0 ～8 分後までは、I_2 が増加し8 ～40分では$\Delta I = I_1 - I_2$ が増加することが分かった。このΔIの増加はめっきが進につれて膜厚が増加し、ＥＣ反応を伴うために薄膜を流れる電流が鋭く増加してゆくと考える。めっきされた薄膜は電子線回析の結果、非晶質でありこのままでエレクトロクロミーをしめし、着色は青色、消色は無色であった。

（ＥＣ特性）

図４は通常のめっき法でNESAガラス基板上に析出させた皮膜を0.5 M H_2SO_4 中で50mV/ sec のスキャン速度で測定した。電位は飽和カロメル電極基準である。アノードのピークは0.75V と、0.2V付近にあるブロードなピークがあり、カソードではこれに対応して0.7 V および0.2Vにピークがみられた。反応は可逆的でこのボルタモグラムの形はブルースバッター法（Blue-SIROF）により成膜されたものに良く似ている。＋1.3Vと＋0.8Vの間で電位走査をさせた場合、着消色が観察されなかったがカソードスイッチングポテンシャルを0.7Vから卑の方向に走査させた場合いずれも着消色が観察された。したがって、0.7V付近にみられるピークが着消色を示す主ピークでありイリジウム３価、４価の変化を示すものと思われる。図５はＰＲめっき法で成膜した薄膜のボルタモグラムであり、アノード側に0.67V のピークがありカソード側に0.64 V のピークが見られた。この薄膜のボルタモグラムは通常のめっき法で成膜した場合と異なり、むしろ陽極酸化で作製されたイリジウム酸化膜のボルタモグラムに似ている。図６は電荷注入による520nm での吸光度変化を示している。電解液は、0.5M H_2SO_4 を用いた。吸光度と注入電荷量の間には直線性があり、注入された電荷は酸化あるいは還元反応に使われ吸光度の変化としてあらわれている。この結果、電荷量を変化させることにより光学密度をコントロールできることがわかった。

参考文献

１）S.Gottesfeld and J.D.E.Mclentyre ;
J.Electrochem.Soc,126,No.5,742(1979)

２）Karam S.Kang, J.L.Shay;
J.Electrochem.Soc,130,No.4,766(1983)

３）G.Beni and J.L.Shay
Appl.Phys.Lett.33,No.7,567,(1978)

N. Baba　T. Yoshino

表１　　成膜最適条件

電流密度	３０ｍＡ／ｃｍ^2
電解液濃度	３ｗｔ％
電解液温度	３２℃
電解液ＰＨ	０．９５～１．２５
熱処理温度	３５０℃

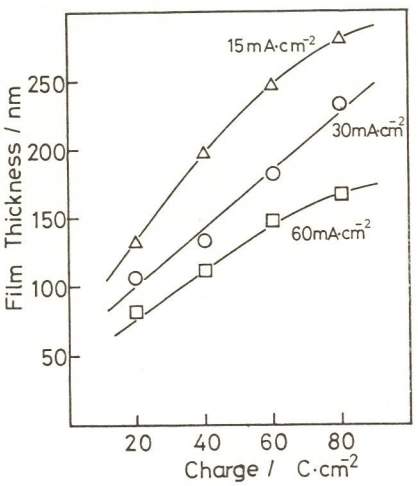


図１　IrO_x薄膜の電解合成におよぼす電流密度の影響

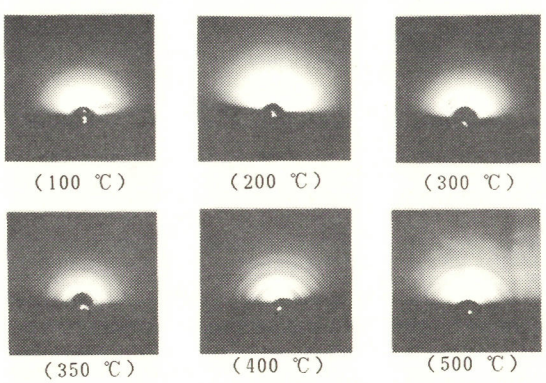


写真１　イリジウム薄膜の熱処理による構造変化

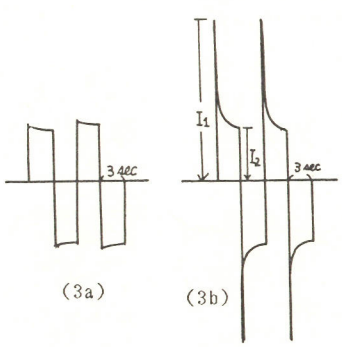


図３　ＰＲめっきの電流波形

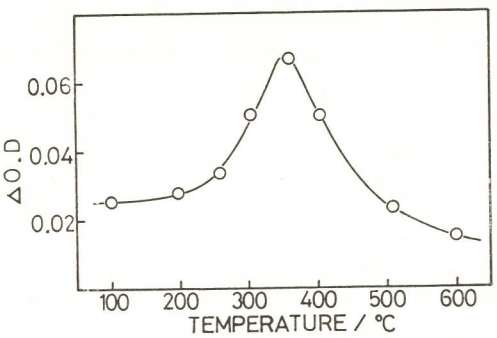


図２　イリジウム薄膜の熱処理による光学密度差の変化

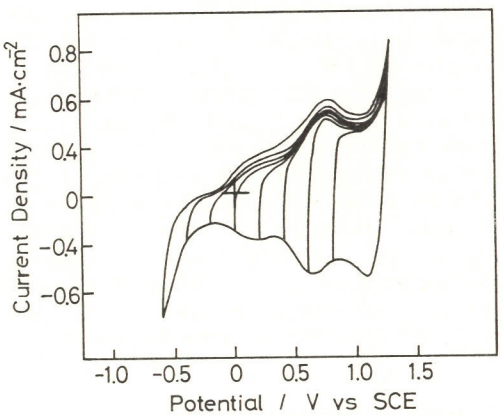


図４　IrO 薄膜のサイクリックボルタモグラム
（電解液 H_2SO_4，スイープ速度　50mv/ sec ）

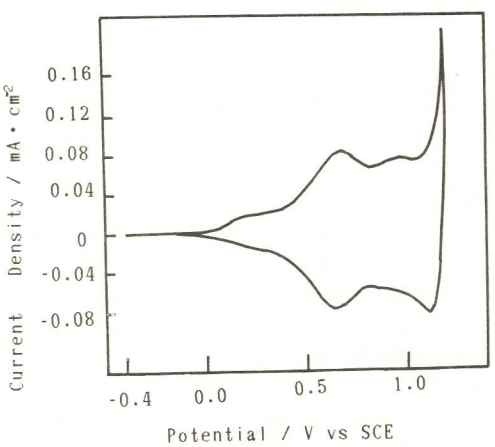


図５　ＰＲめっき法によるIrO 薄膜のサイクリックボルタモグラム（電解液 H_2SO_4，スイープ速度　10mV/sec）

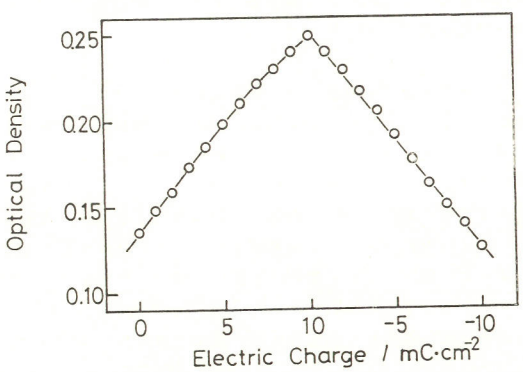


図６　520 nmにおける光学密度と注入電荷量の関係
（電解液 H_2SO_4 ）

A210 $PbMo_6S_8$電極のインタカレーションと物性変化

東工大資源研　井上　徹、山瀬利博

［１：目的］　モリブデンの三元系化合物；$M_xMo_6S_8$(M=Cu,Pb,Sn等)はChevrel化合物と呼ばれている。1971年にChevrelが合成して以来、新しい超伝導材料として盛んに研究されており、高い臨界温度Tc、および高い臨界磁場強度Hcを示す物質の一つである。金属Mの種類や組成比xの違いによってTc及びHcの物性が変化することが報告されている。　この化合物の結晶構造は、Moの八面体クラスターがSの立方体中に内包された規則的な配列をしており、金属MはSの立方体間に生じる間隙に存在する。　演者らは先に、$Cu_xMo_6S_{7.8}$を電極としてCuイオンのインタカレーションを伴う酸化還元挙動と構造変化について報告した。　ここでは$Pb_xMo_6S_y$なる化合物を合成し電極とし、インタカレーション反応と物性について調べた。

［２：実験］　$Pb_xMo_6S_y$の合成は、高純度(約99.99％)のPbS, MoS_2, Moの粉末を任意の比でよく混合し、300 kg/cm²で加圧成型し、石英管内に真空封入した後、電気炉中で1000 °C、150 時間焼成して行った。試料にCu線を銀ペーストで結線して電極とした。電解液はN_2通気により脱気した。測定は通常のSCE参照電極を用いる三電極四端子方式で電位補償して行った。また、試料をディスク、Ptをリングとする回転電極(RRDE)法、およびポラログラフィー等を併用した。低温における抵抗変化はクライオスタットとLCRメーターを使用して行った。電解前後の結晶構造の変化は粉末X線回折法により測定した。

［３：結果］　KNO_3溶液中における$PbMo_6S_{7.7}$電極の電流－電位曲線をFig.1に示す。-0.7から0.6 V vs.SCEの電位範囲においてブロードな酸化還元波が見られる。これらの酸化還元反応の生成物を回転電極法およびポーラログラッフィク分析から、Pb^{2+}の存在が確認された。この結果より、$PbMo_6S_{7.7}$の酸化還元反応は次のように書ける。

$$PbMo_6S_{7.7} \rightleftharpoons Mo_6S_{7.7} + Pb^{2+} + 2e^- \quad (1)$$

このとき、Sの価数を-2とすれば、Moの価数ZはPb^{2+}のインタカレーションによって、2.23<Z<2.56の範囲で変化している。この電荷の増減により結晶構造の変化が予想される。Fig.2にディインタカレーションに伴う試料のX線回折結果を示す。酸化の電気量の増加に従って格子定数が変化していることがわかる。インタカレーションを利用した<$PbMo_6S_{7.7}/Pb^{2+}/Pb$>バッテリーの電流－電圧特性をFig.3に示す。

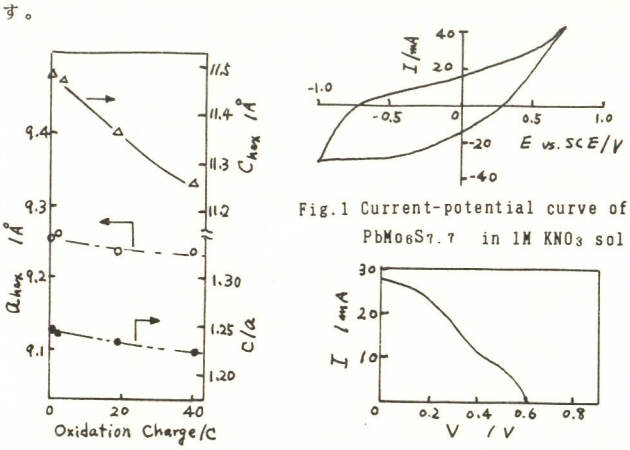


Fig.1 Current-potential curve of $PbMo_6S_{7.7}$ in 1M KNO_3 sol

Fig.2 Structure change due to redox intercalation.

Fig.3 Current-voltage curve of a Chevrel battery.

Tooru Inoue and Toshihiro Yamase

A211 全固体型ＥＣＤの対向電極－遷移金属酸化物膜

名古屋大学工学部　○市川彰一、桑原勝美、杉山幸三

１．目的

我々はこれまでに、無機イオン交換体の１つであるりん酸すずを固体電解質としたＥＣＤを作製し、その特性を向上させ得るような対向電極材料を探索して来た。その結果、VO_2 を対向電極に用いた場合に良好な特性が得られることがわかったので、ＥＣＤ特性向上の理由を考察することを本研究の目的とする。

２．方法

ＩＴＯコートされたガラス基板上に、WO_3 及び対向電極用酸化物を、それぞれ抵抗加熱法によって真空蒸着した。その上へ、$Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$（東亜合成化学工業(株)製）をスプレーすることによって塗布し、固体電解質層を形成した。サイクリックボルタモグラムの測定は、対向電極を基準として行った。着色後のＥＳＣＡ測定は、ＥＣＤを分解して対向電極を取り出して行った。

３．結果

８５年秋季大会での報告では、対向電極としてグラファイト板上に酸化物粉末をスプレーしたものを用いた。これを蒸着膜に変更して同様の測定を行ったところ、やはりVO_2 が最良の特性を示した。３ｖ印加での着色開始１秒後の光学密度変化は ΔＯ.Ｄ.＝０.６６を記録し、１秒以内で充分青く着色した。これは、全固体型であること、作用面積が３.５ｃｍ²と比較的大きなことを考慮するとすぐれた値であると言える。

図１は、対向電極にVO_2 蒸着膜を用いた場合のサイクリックボルタモグラムである。還元電流のピークは－１.７ｖ付近にみられ、グラファイト板のみを対向電極とした場合には、電位走査の折り返し点である－３.０ｖで最大電流が流れたことと比較して、低電圧でエレクトロクロミック反応が完了していることを示している。

図２は、VO_2 及び V_2O_5 蒸着膜と、WO_3 が着色した状態で取り出した対向電極のＥＳＣＡ測定の結果である。WO_3 の着色は、タングステン原子の６価から５価への還元反応で説明されており。この時対向電極では、何らかの酸化反応が起る必要があるが、ＥＳＣＡの結果からバナジウム原子が４価から５価へと酸化されていることがわかる。この価数変化が可逆的に起ることによって、エレクトロクロミック反応を容易にし、酸素発生のような副反応を抑制しているものと思われる。

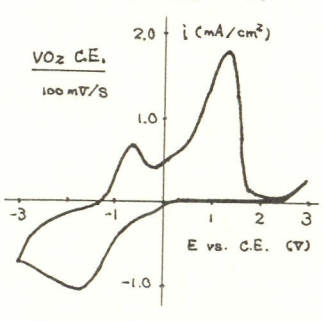


Fig.1 CV of VO_2

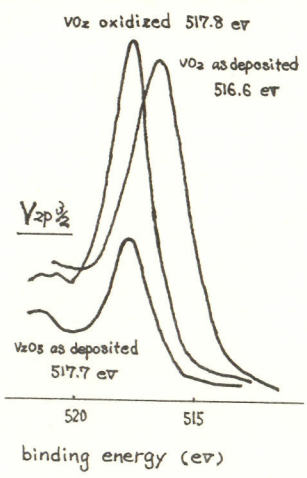


Fig.2 ESCA

Syoichi. ICHIKAWA, Katumi. KUWABARA, Kohozo. SUGIYAMA

A 212

２色表示可能なビオロゲン系ＥＣ素子の表示特性

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、高分子ビオロゲンポリイオンコンプレックスに白色導電性粉体を加えた複合膜型ＥＣ素子の開発を行なっており、多色化を目的とし、緑色表示が可能なビオロゲン誘導体を合成した。この材料は、電位を変えると、濃紺色になり２色表示が可能となる。その表示特性と、このＥＣセルに光照射したときに発色する現象について検討した。

２．実験　ビスージニトロフェニルビオロゲンとジアミノジフェニルスルホンを用いて、ポリスルホンフェニルビオロゲン（ＰＳＶ）を合成し、これとポリスチレンスルホン酸（ＰＳＳ）からポリイオンコンプレックスを得た。SnO_2／TiO_2系白色導電性粉体と混合してＩＴＯ透明電極に塗布することにより表示電極とした。サイクリックボルタモグラム（ＣＶ）と同時に反射率変化を測定した。光照射の光源は、白色蛍光灯及び、近紫外ランプ（４２０ｎｍ　ｍａｘ．）を用い、電位と光学密度の時間変化を測定した。

３．結果　ポリテトラメチレンビオロゲン（ＰＴＶ）やポリキシリルビオロゲン（ＰＸＶ）などのアルキレン鎖が結合してできたポリマーの還元体は、赤紫色や青色を呈するが、アルキレン鎖の変化だけでは多色化に限界がある。低分子ビオロゲンであるシアノフェニルビオロゲンは、電子吸引性基であるシアノ基の結合したベンゼン環との共役効果により緑色を呈することが知られているが、シアノ基は原子価が１価のため高分子化できない。２価の電子吸引性基としてスルホン基を選び、高分子化したＰＳＶを合成した。このＥＣセルの初期状態は淡黄色であり、０．８Ｖ０．５ｓｅｃの電圧印加で緑色、１．２Ｖで濃紺色を呈する。これらのスペクトル変化をＦｉｇ．１に示した。ＣＶ測定では０．８Ｖまでは４６０ｎｍの吸収が増加し、０．８Ｖ以上で５４０ｎｍの吸収が増加する。（Ｆｉｇ．２）すなわち、１電子還元状態で緑色、２電子還元状態で濃紺色という２色表示が可能である。一般に、ビオロゲンにおいて、２電子還元を行なうと、酸化還元反応の可逆性が悪くなることが知られているが、このＰＳＶでは、十分な可逆安定性を示す。また、このＥＣ素子は、非常に安定で長期間のメモリー性を示すが、非発色部に光を照射するとセルの電位が上昇して発色するという現象がみられた。これは、ＥＣセル構成材料の光起電力効果によるものと考えられる。

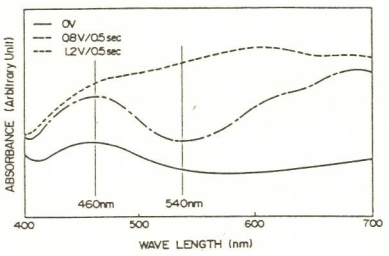


Fig. 1 Absorption spectra of PSV EC cell

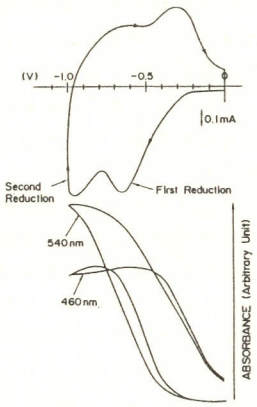


Fig. 2 C.V. and absorbance alteration of PSV EC cell

K. HIRAYAMA　K. NOMURA

A 213

スチリル型色素のエレクトロクロミック特性

東京農工大学・工学部，松下技研*　°山本功，大坂武男，小山昇，山下暉夫*

（目的）有機色素の一種であるスチリル型色素（3,3-Dimethyl-2-(p-Dimethylaminostyryl)-Indolino-2,1b-Oxazoline(IRPDMと略称)）はエレクトロクロミック特性を示すことが報告されている[1,2]。実用的なエレクトロクロミックディスプレイ素子は通常、２電極系で動作するのが望ましい。そこで本報告では２電極系でのスチリル型色素のエレクトロクロミック特性について、特に、ポリピロール電解重合膜を表示極に被覆した場合とそうでない場合のエレクトロクロミック特性の相違について述べる。（方法）２電極式セル（Fig.1）への電解溶液（0.5Mピロール、0.5Mテトラ-n-ブチルアンモニウム過塩素酸塩（TBAPと略称）のアセトニトリル（ANと略称））、支持電解質溶液（0.2M TBAPのAN）色素溶液（2mM IRPDM、0.2M TBAPのAN）等の注入、抜き出しはセルを減圧（２～３mmHg）、常圧にすることにより行なった。表示極へのポリピロール膜被覆は1.8～2.4V vs. ITOの範囲で電位掃引（10V/s）することにより行なった。

（結果）Fig.2(a)は未被覆２電極式セルで、Fig.2(b)はポリピロール膜被覆２電極式セルでIRPDM溶液中で得られたサイクリックボルタモグラムであり、両者の電流－電圧曲線の形が異なることがわかった。また、未被覆２電極式セルの場合には、＋1.2V vs. ITO付近で表示極が赤色に着色し、－0.9V vs. ITO付近で無色に消色し、他方，ポリピロール膜被覆２電極式セルの場合には、＋0.7V vs. ITO付近で赤色に着色し、－0.6V vs. ITO付近で消色した。この場合、ポリピロール膜被覆２電極式セルの方が未被覆２電極式セルに比べて，印加電圧が低いにもかかわらず濃く着色していることがわかった（被覆の場合±1.0Vの電圧変化に対し透過率の変化23%、未被覆の場合±1.5Vの電圧変化に対し透過率の変化11%）。また、未被覆２電極式セルでは色変化が見られなかった対極においても、ポリピロール膜被覆２電極式セルでは色変化が見られることがわかった（未被覆の場合±1.5Vの電圧変化に対し透過率変化5%、±1.0Vに対し0%、ポリピロール膜被覆電極の場合±1.0Vに対し23%）。

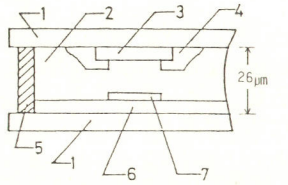


Fig.1 Schematic cross section of cell 1:glass 2:EC solution 3:display electrode(ITO) 4:masking film 5:sealing film 6:counter electrode(ITO) 7:insulating film.

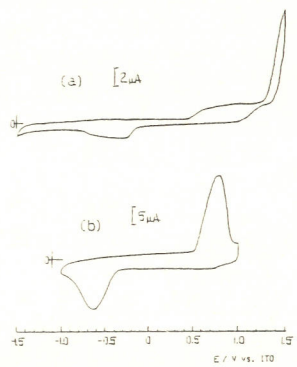


Fig.2 Cyclic voltammograms of (a) a bare ITO electrode and (b) the poly(pyrrole)film-coated ITO electrode in 2mM IRPDM + 0.2M TBAP acetonitrile solution. A=0.64cm². Scan rate:50mV·S⁻¹.

1) S. Tsuchiya, S. Higuchi, A. Yamashita, Proc. Japan Display 388 (1983).
2) 藤田、小松、山下、速水，1985年電気化学秋季大会講演要旨集，P.123.

I. Yamamoto, T. Ohsaka, N. Oyama, A. Yamashita

A214　錯体薄膜被覆電極のエレクトロクロミック特性

東京農工大学・工学部、＊三菱電機（株）材料研究所　○中西　正浩、大坂　武男、小山　昇、野村　健次＊、平山　佳寿子＊

1．目的

これまで種々のエレクトロクロミック材料が研究・開発されてきているが、応答速度はあまり速くない。本報告では、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）のイオンコンプレックス薄膜（Ｆｉｇ．１）に、膜内での電子伝達を容易にし応答速度を大きくするために導電性粉体を混入した複合エレクトロクロミック薄膜の膜内均一電子移動反応に対する電子の見かけの拡散係数（Ｄapp）の評価およびエレクトロクロミック応答速度への導電性粉体混入の効果について述べる。

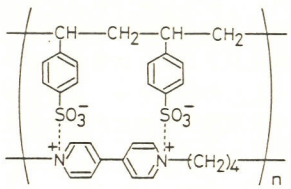


Fig.1 Structure of poly(tetramethylene-viologen) - poly(styrenesulfonic acid) complex.

2．方法

ＰＴＶ－ＰＳＳと導電性粉体の混合比率を変えて数種類の試料を作製し、実験を行なった。電気化学的測定はサイクリックボルタンメトリー、ポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリーおよびポテンシャルステップ・クロノクーロメトリーを用いて行なった。

3．結果

導電性粉体を混入していないＰＴＶ－ＰＳＳ膜内の電子移動は見かけ上拡散律速であった（Ｄapp≈１０$^{-8}$ｃｍ^{2}・ｓ$^{-1}$）のに対し、導電性粉対を混入したものはポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリーの結果によるコットレルプロットは原点を通る直線関係を示さず、膜内の電子移動過程は単純な拡散律速ではないことがわかった。また、Ｆｉｇ．２はポテンシャルステップ・クロノクーロメトリーによる電気量－時間曲線を示す。これより、膜内における電子の見かけの拡散係数はＰＴＶ－ＰＳＳ：導電性粉体＝１：５（重量比）の試料で、１．２×１０$^{-7}$ｃｍ^{2}・ｓ$^{-1}$が得られた。この値は導電性粉体を混入しない試料にくらべてかなり大きく、導電性粉体の混入により応答速度が増加することがわかった。

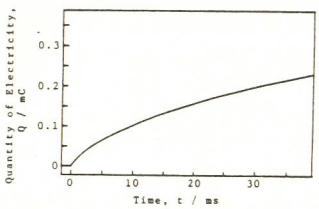


Fig. 2 Typical potential step chronocoulometric quantity of erectricity - time curve. PTV - PSS : conductive powder = 1 : 5 (weight ratio). Film thickness is 3.7 um. Electrode area is 0.159 cm^{2}.

M. Nakanishi, T. Ohsaka, N. Oyama, K. Nomura, K. Hirayama

A215　金属錯体のクロモトロピック現象の研究－コンプレクソン型配位子錯体のエレクトロクロミズム

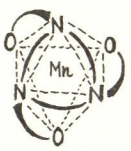
(お茶大理，学習院大理†，早大理工††) 吉武道子・藤原美香・福田豊・曽根興三・高本進†・松本和子††

数多くの重金属錯体は多彩な色を持ち面白い研究対象になりうるが，それらの色が環境の変化に応じてさらに色変化する現象は，より興味深いものであろう。この現象はクロモトロピズムと呼ばれるがたとえば以下のようなものが挙げられよう：

Thermochromism（温度変化），Piezochromism（圧力変化），Electrochromism（電位変化），Photochromism（光照射），Solvochromism（溶媒を変える事による色変化）etc.

我々の研究室では，この中でサーモクロミズムやソルボクロミズムについてはいくらか報告してきた（文献１）が，今回はエレクトロクロミズムを示す新しい錯体を合成し，その物性を調べた。また表示素子材料として期待すべき錯体の特性についても検討してみた。

用いた配位子（略号 TACNTP）は環状ポリアミノポリカルボン酸（コンプレクソン）である（Triazacyclononanetripropionate）六座配位子であり，その作る金属錯体は非常に安定で，錯形成後に金属イオンのRedox反応を行なっても解離する事はないと考えられる。得られた錯体の溶液の色は $[Mn^{II}(TACNTP)]^{-}$ 無色，$[Mn^{III}(TACNTP)]$ 赤色となり，Redox反応による色調変化は著しい。それらのCVデーターと吸収スペクトルを図１，２にそれぞれ示した。Mn(Ⅲ)錯体の強い赤色は $L \rightarrow M^{3+}$ へのCT吸収帯であると考えられる。CVデーターは可逆的な一電子Redox反応に対応している。



Mn(TACNTP)

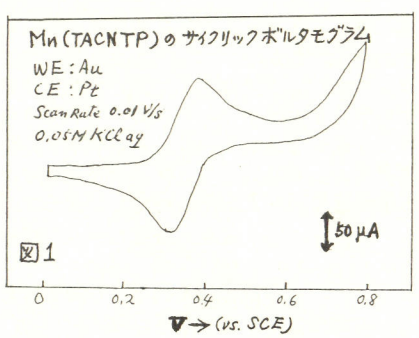


図1

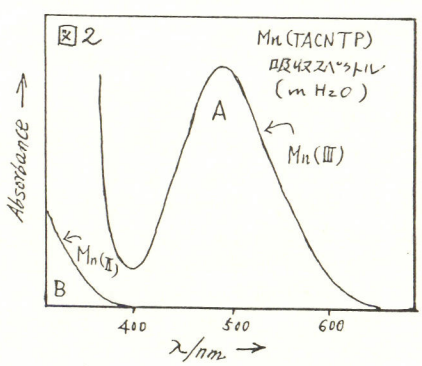
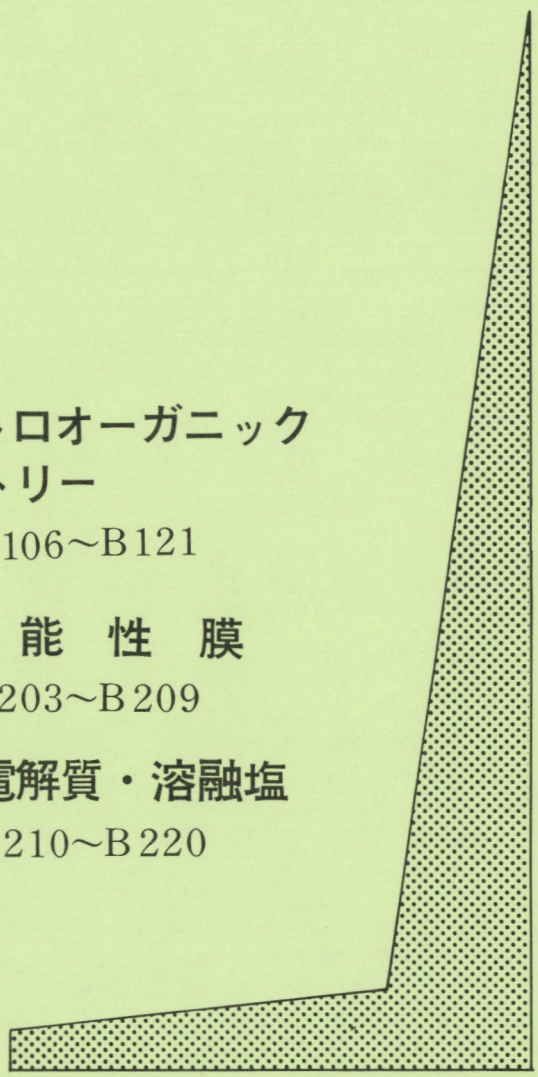


図2

文献１）K. Sone & Y. Fukuda, Stud. in Phys. and Theoret. Chem., 27, 251 (1982)，R. W. Soukup & R. Schmid, J. Chem. Educ., 62, 459 (1985).

Michiko YOSHITAKE, Mika FUJIWARA, Yutaka FUKUDA, Kozo SONE, Susumu TAKAMOTO, Kazuko MATSUMOTO

B 会 場



エレクトロオーガニック
ケミストリー

B106～B121

機 能 性 膜

B203～B209

固体電解質・溶融塩

B210～B220

B106

ベンジルアルコール誘導体の間接電解酸化

東工大 総合理工　○滝口 剛，野中 勉，渕上 寿雄

１．　香料及び合成用試薬として重要な化合物であるアルデヒドの合成法は古くから研究されており，その中でも $Mn^{3+/2+}$，$Ce^{4+/3+}$ 金属イオンをレドックスメディエータとして用いるトルエンの間接電解酸化によるベンズアルデヒドの合成法は，コスト並びに反応の優れた選択性ゆえに既に工業化されている．この方法では電解槽と反応槽とを別々に用いるが，我々は反応操作の単純化を目的として，触媒量のレドックスメディエータを用い電解槽内でベンジルアルコールからベンズアルデヒドを間接電解酸化により合成することを試みた。その結果，メディエータとして $Mn^{3+/2+}$，$Ce^{4+/3+}$ を使用した場合は均一系の反応が非常に遅いこと，Br^- を使用した場合は反応条件によっては電子求引基を有するベンジルアルコールに対しても適用できることなどがわかった。この Br^- をメディエータとして用いた場合の基礎的研究において種々の知見が得られたので今回報告する。

２．　電解は全て隔膜付H型セル中室温，定電位で行なった．参照電極としてＳＣＥ，支持塩として 0.2M $n\text{-}Bu_4NClO_4$，電極には白金を用いた。Br^- 源としては $n\text{-}Bu_4NBr$ を用いた．電解後の分析は全てガスクロマトグラフィーにより行なった．

３．　表１より，t-BuOH は間接酸化における共溶媒としてはあまり好ましくないことがわかる．また水の存在も電流効率を下げることがわかった．CH_2Cl_2 だけの場合電流値が電解の途中でほぼ０となったが，これは反応の進行と共に生成する HBr が電気化学的に酸化に対し不活性であるためと思われる．いずれの系でも安息香酸の生成は全く見られなかったが，CH_2Cl_2+2,6-ルチジンの系が Br^- を用いた間接酸化に最も適していることがわかった。また，使用した Br^- の量の増加に伴ない電流効率が減少していく傾向が見られた。表２の結果より，前述の系では転化率を上げた場合も安息香酸は生成しないこと及び電子求引基を有するベンジルアルコール誘導体にも応用できることがわかる。

表１．　ベンジルアルコールの間接酸化に対する溶媒の影響

電解液[a]	通電量[b]	転化率	C_6H_5CHO[c]	電流効率
CH_2Cl_2+t-BuOH (V/V＝1/1)	1.0 F/mol	33 %	70%	47%
CH_2Cl_2+t-BuOH +0.1M H_2O	1.0	32	69	44
CH_2Cl_2	0.8	25	60	37
CH_2Cl_2+2,6-Lutidine[d]	1.0	44	66	58

a) $C_6H_5CH_2OH$：3mmol，Br^-：1.5mmol．b) +1.4Vでの $C_6H_5CH_2OH$ に対する通電量．c)転化率に対する収率．d) $C_6H_5CH_2OH$ の３倍量使用．

表２．　ベンジルアルコール誘導体の間接酸化

基質[a]	電位	通電量	転化率	アルデヒド	カルボン酸	電流効率
$C_6H_5CH_2OH$	1.4V	3.3F/mol	89%	84%	0%	46%
p-NO_2-$C_6H_4CH_2OH$	2.0	3.3	79	65	—[b]	31
$C_6F_5CH_2OH$	2.0	3.3	57	67	0	22

a)基質：1mmol，Br^-：2mmol．b) GCによる分析不可能。

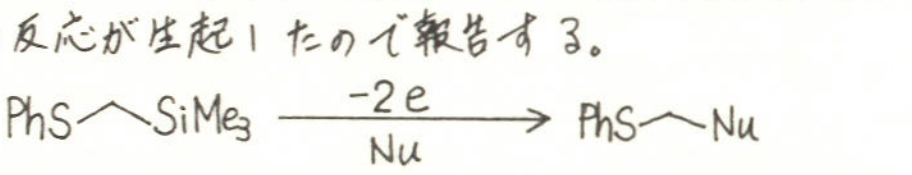
T. Takiguchi，T. Nonaka，T. Fuchigami

B107

α-トリメチルシリルスルフィドの陽極酸化反応

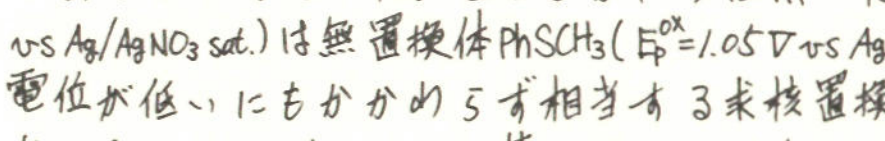
東工大総合理工　○小泉俊雄，渕上寿雄，野中勉

[1]　我々は先に，アリルシラン，ベンジルシランを各種求核剤存在下で陽極酸化することにより，シリル基が求核置換され相当する生成物が得られることを見い出し，このときシリル基は基質の酸化電位を下げるとともに，それ自身はシリルカチオンとして良い脱離基であることが示された。[1] 今回，α位にシリル基を有するスルフィドを求核剤存在下，同様に陽極酸化したところ，下式の反応が生起したので報告する。



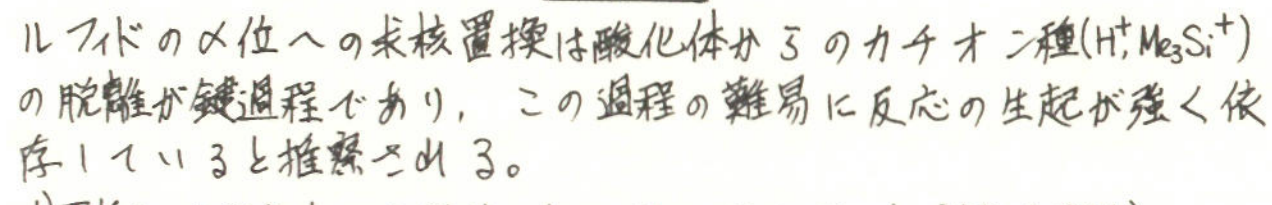
[2]　$PhSCH_2SiMe_3$(2.5mmol) を 0.6MMeOH/Et_4NOTs(35ml) に溶解し，無隔膜で陰陽極に白金を用い定電流(10mA/cm²)で 2.0F/mol 通電したところ相応するメトキシ化体が得られた（条件Ａ）。また，0.6MCH_3CN/Et_4NOTs(15ml)に各種アルコール，カルボン酸(50mmol)を溶解し，陽極にグラファイトを用いて同様に反応を行なった場合には，相応するアルコキシ化体，アシロキシ化体が得られた（条件Ｂ）。

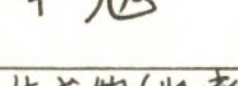
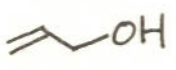
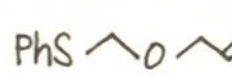
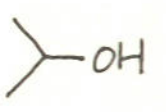
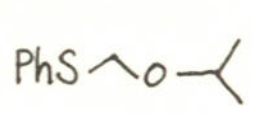
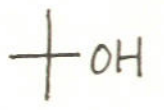
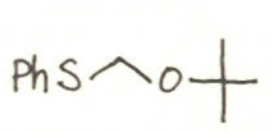
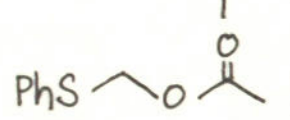
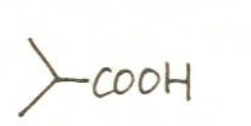
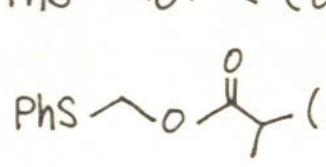
[3]　結果は表にまとめて示した。従来，スルフィドのα位のアルコキシ化はα位に電子求引基をもつとき良く起こり，[2,3] これは酸化電位が上昇するためスルホキシドの生成が抑えられるから



（R：アルキル，アリール
EWG：電子求引基）

であるとされていた。[2] ところが，今回用いた $PhSCH_2SiMe_3$ (E_p^{ox}=0.92V vs Ag/AgNO₃ sat.) は無置換体 $PhSCH_3$ (E_p^{ox}=1.05V vs Ag/AgNO₃ sat.) より酸化電位が低いにもかかわらず相当する求核置換体を良好な収率で与えた。そこで，シリル基がカチオンとしての良い脱離基であることを考慮して反応機構を下のように推定した。つまり，スルフィドのα位への求核置換は酸化体からのカチオン種(H^+, Me_3Si^+)の脱離が鍵過程であり，この過程の難易に反応の生起が強く依存していると推察される。



Run	求核剤	電解条件	生成物(収率%)
1	MeOH	A	 (66)
2		B	 (65)
3		B	 (49)
4		B	 (25)
5	CH_3COOH	B	 (66)
6		B	 (61)

1) T. Koizumi, T. Fuchigami, T. Nonaka, Chem. Express., 1, 355 (1986).
2) 木村ら，第6回EOC討論会講演要旨集 p.9 (1985).
3) T. Fuchigami, Y. Nakagawa, T. Nonaka, Tetrahedron Lett., 27, in press.

T. Koizumi，T. Fuchigami，T. Nonaka

B 108

酸素の電解還元種とアロマティクスの反応

北大触媒研・○大西隆一郎・荒又明子

Ⅰ．前報で我々は，超強酸であるCF_3SO_3H（以下TFAと略す）中，酸素の電解還元種とベンゼンからフェノールを合成出来ること，この際電解電位によってフェノールの生成速度は変るが電解効率は殆ど変らないこと，カソードとしてUnion Carbideのグラファイトを用いると電解効率が22～36％，金黒で11％，白金黒で6％を得たことを報告した。（第53回，F232，1986）

今回は，置換ベンゼンの酸化より生成フェノールの置換基効果を調べると共に，表面活性剤の添加及びGlassy Carbon（東海カーボン）使用の影響を調べた。

Ⅱ．TFAに電解質として1例を除き0.63Mの水を加え電解質溶液を作り電解セルに入れた。グラファイトは金線を巻きつけて試験電極とし溶液が金線に触れないようにH型電解セルの一室に入れた。参照電極と対極は夫々Pt-PtとPtを用い前者の室にH_2を導入して水素電極とした。試験電極室には，ベンゼンの場合，それが飽和した無水の酸素ガスを，他の芳香族ではそれらを約30～40mg入れた後，無水の酸素ガスをバブル導入した。電位－400mV vs RHEで一定時間電解後，内容物をとり出し，内部標準法により夫々の成分をLCで定量した。

Ⅲ．各種芳香族を出発物質としたフェノール類の生成物分布と電解効率の結果を表に示す。ベンゼンの溶解度を増すため0.1％の表面活性剤を入れるとフェノールの電解効率が減少した。これは，この表面活性剤がTFA中でその役割をはたさず，ただ系の酸強度を弱めたためと推察される。Glassy Carbonは，希薄酸溶液中でO_2をH_2O_2に還元する電極として有名だが，TFA中ではUnion Carbideのグラファイトに比し，はるかにおとる結果を与え，同じグラファイトであっても表面状態の違いにより反応性能に大きな影響を与えていることがわかる。LCでクレゾールのmとpの分離は出来なかったが，この生成物分布は，FSO_3H中－78°CでトルエンをH_2O_2で酸化した結果（o-, m-, p-クレゾール→71, 6, 23％）と類似であり反応が親電子置換反応特有のオルト・パラ配向であることを示している。$FSO_3H-H_2O_2$系と類似の生成物分布は，o-キシレンの酸化でも見られた。Trimethylbenzeneの低効率は，それ自身がプロトン化したためと解釈された。

Isomer Distribution and Yield of Hydroxylation of Aromatics[a]

Aromtics	Isomer distribution[b] %		Charge passed[c] coul.(×10^{5}mol)		Phenol yield ×10^{6}mol	Current efficiency %
Benzene[d]		-	5.99	(3.0)	12.4	41
Benzene[e]		-	5.89	(2.9)	5.0	17
Benzene[e]		-	5.5	(2.8)	0.32	1.1
Toluene	67(2)	33(3+4)	15.3	(7.7)	16.9	22
o-Xylene	65(2.3)	35(3.4)	6.89	(3.5)	7.5	21
p-Xylene		100(2.5)	11.9	(6.0)	9.0	15
Mesitylene		100(2.4.6)	19.8	(10.0)	0.089	0.09

a. a 0.63M water in TFA at room temperature
b. parentheses show position of substituent(s)
c. Two electron comsumption is taken for phenol production from benzene.
d. a 0.1% $C_8F_{17}SO_3K$/0.1M $(NH_4)_4NCl$ in TFA
e. Glassy Carbon(Tokai Carbon) was used as a cathode.

R. Ohnishi, A. Aramata

B 109

水／有機溶媒懸濁系での電解によるアルキルベンゼンの塩素化

山口大学工学部，森田昌行，○山本真治，松田好晴

1．目的　電解法によるアルキルベンゼンのハロゲン化については、すでに数種の系において試みられている。その際、使用する溶媒／電解質塩の組合せなど、電解条件の違いにより生成物分布は著しく異なる。[1)-3)] 著者らは先に、メタノール／LiCl均一系での電解によりトルエンからo-またはp-クロロトルエンを高収率で得た。[2)] 一方、水／有機溶媒懸濁系を用いたポリ（ビニルトルエン）の電解塩素化では核置換体は得られず、ポリマー主鎖または側鎖置換体が選択的に生成することを報告した。[4)] 本研究では、水（HCl）／有機溶媒懸濁系または二相分離系でのトルエンの電解塩素化を試みた。

2．方法　ビーカー型の一室セルを用いた。試験極（アノード）には2.9cm^{2}の白金線を、対極（カソード）には1.6×1.7cmの白金板を用いた。水相電解液には主にconc.(11.7 mol dm^{-3})HClを、有機溶媒にはベンゼンまたはジクロロメタンをそれぞれ40cm^{3}ずつ用いた。なお反応基質として5×10^{-3} molのトルエンを有機相に加えた。電解はスターラーによる撹拌状態（懸濁系）または静置状態（二相系）下で行なった。電解温度は恒温槽の使用により3℃から25℃の間で制御した。電解は通常、定電流で行ない、電気量は特に断らない限り、964.9C(モノクロロ置換体の生成が2電子反応であると仮定したときの理論電気量）とした。生成物の定性および定量はガスクロマトグラフィーにより行なった。

3．結果　懸濁系の電解においては、条件により生成物分布に違いが現われるものの、核置換体と側鎖置換体の両者が得られた。Fig.1に、溶媒にベンゼンを用いた懸濁電解で生成物収量に及ぼす電流の影響を示す。電流の増加に伴って核塩素化より側鎖塩素化が優先的に起こった。溶媒にジクロロメタンを用いた場合も類似の傾向を示した。系にEt_4NClを添加すると収量が若干低下する傾向にあった。一方、静置系における電解においては核置換体は生成せず、側鎖置換体である塩化ベンジルのみが生成した。静置電解においてはHCl濃度が減少するにしたがって塩化ベンジルの収率が低下し、温度3℃～6℃のとき最も高い収率であった。また、系にLiClを添加しても収率の変化はほとんどなかったが、Et_4NClを添加するとp-クロロトルエンの生成が増加する傾向にあった。

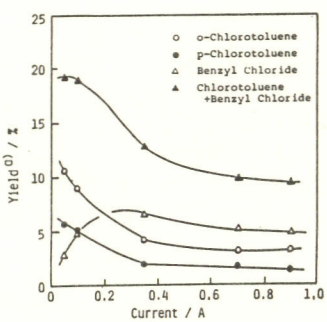
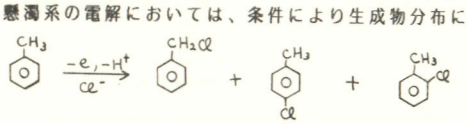


Fig.1 Influence of current on the yield of products in emulsion system
conc.HCl 40cm^3 / H_6H_6 40cm^3
Electricity : 964.9 C
Both temperature : 25°C
a) Based on 0.005 mol of toluene



M.Morita, S.Yamamoto, Y.Matsuda

1) Gourcy et.al, Electrochim. Acta, 24, 1039(1979).
2)松田ら，電気化学，51，790(1983).
3)小久見ら，日化第51回秋季年会予稿集Ⅰ，4T02，p.341(1985).
4)松田ら，電気化学，52，711(1984).

B 110

磁場を利用したケトンから第2アルコールへの不斉電解還元

宇都宮大学 工学部　高橋不二雄　菅原浩一

1 目 的

フェニルグリオキシル酸（ＰＧＡ），ピルビン酸を磁場の中で電解還元すると光学活性を示すマンデル酸（ＭＡ），乳酸の生成することは既に報告した（Electrochim. Acta 31, 127 (1986)）．本報ではＰＧＡについて更に詳しい検討を行ないそのほかに2－アセチルピリジン（2－AP），4－アセチルピリジン（4－AP）についても磁場の中で電解すれば不斉還元することを見出したので報告する。

2 方 法

電解は図1に示す装置により行った．用いた磁石は磁極が12cm × 12cm，極間8.0cm，その中心の磁場1680 gauss．光学収率は次式により求めた。

$$[\text{光学収率}](\%) = \frac{100}{\text{還元率}} \cdot \frac{(\text{旋光度　測定値})}{(\text{旋光度　計算値})}$$

なお還元率は吸光度変化から求めた。

3 結 果

(i) 電解液pHと光学収率との関係

PGA，2－AP，4－APそれぞれの電解結果を図2－4に示す．光学収率はPGAがアニオン，2－AP，4－APはカチオンになるとき大きい．いずれも右旋性生成物が得られた。

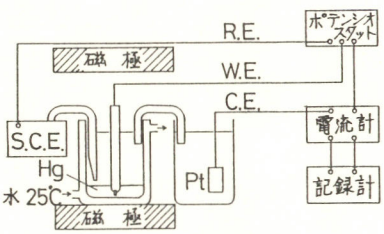


図1 装置図　電解液 20 ml　水銀表面積 7 cm²

(ii) MAの水銀電極への吸着　PGAポーラログラムにおいて，PGA還元波は約59 mV／pHで卑にシフトするが，pH 4以上でそのシフトはより大きくなる．同様にMAポーラログラムでは，みかけ水素発生電位が卑にシフトする．MAが水銀電極に吸着し，電極の有効表面積を小さくするのであろう。電解前に1％のL－MAを混合したPGA電解においてもD－MA過剰生成物が得られた．MAの電解吸着は不斉電解に影響しないことがわかった。

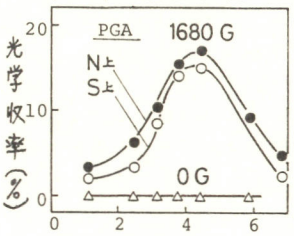


図2 PGA

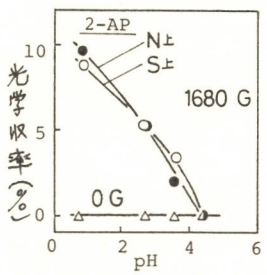


図3 2-AP

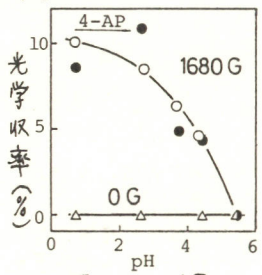


図4 4-AP

F. Takahashi, K. Sugawara

B 111

アミン/アルコール系電解酸化-還元プロセスによるアミンのN-アルキル化反応

京都大学工学部　°大谷文章・中川光司・西本清一・鍵谷勤

1. アルコールによるアミン類のN-アルキル化反応として，金属粉末あるいは金属錯体を触媒とする高圧・高温のプロセスが報告されている。我々は，この反応が，ミクロな光電池といえる白金担持酸化チタン光触媒を用いた酸化-還元複合プロセスにより，室温，常圧で容易に進行することを見出した。[1] ここでは，1室型セル中での電解酸化-還元プロセスによるアミンのN-アルキル化を報告する。

2. 白金黒付白金板（陽極）と白金線（陰極）を装着したパイレックス製セルにアルコール 150 cm^3，支持塩 0.5 $mol dm^{-3}$，白金黒 50 mg，アミン 0.5 cm^3 を入れ，定電流（50 mA）あるいは定電位（陽極 1.0 V vs SCE）で電解を行った。生成物は ^1H NMR，GCで確認，定量した。

3. Table 1 に結果を示した。ベンジルアミン，アニリンのN-エチル化は定電流，定電位のいずれの電解条件でも容易に進行した。支持塩として $LiClO_4$ を用いた定電位電解ではメチル化物が得られなかったが，$LiNO_3$ 溶液の定電流電解では効率よくN-メチル化が進行し，一部N,N-ジメチル化物も得られた。Figure 1 にベンジルアミンのエチル化に及ぼす白金黒添加の影響を示した。白金黒無添加時には電解により主にN-エチリデン化が進行し，開回路状態で放置すると（o→● 等），これが減少してN-エチル化物が増加した。気相をアルゴン置換すると（－・－・－）放置してもN-エチル化が進行しないことから，陰極で発生した水素がこの反応に使われていることがわかる。一方，白金黒添加系では通電中にN-エチル化物が主生成物として得られた。

以上のことから，本反応系では，アルコールの陽極酸化で生じたアルデヒドがアミンと縮合してシッフ塩基を生じ，これが陰極上あるいは分散させた白金黒上で水素添加されてアルキル化が完了するものと考えられる。

1) 本予稿集 F109.

Table 1　Electrolytic N-Alkylation of Amines with Alcohols.

R^1NH_2 R^1 =	R^2CH_2OH R^2 =	Water /vol%	Electrolyte	Electricity /F mol^{-1}	Yield/%[a] sec-amine	Yield/%[a] tert-amine	Current Efficiency /%
benzyl	methyl	0	$LiNO_3$	2.8 (G)[b]	91	≈ 0	130
benzyl	methyl	0	$LiNO_3$	5.8 (G)	39	≈ 0	29
benzyl	methyl	10	$LiClO_4$	3.0 (P)[c]	96	≈ 0	131
benzyl	H	0	$LiNO_3$	5.6 (G)	27	12	36
benzyl	H	10	$LiClO_4$	2.0 (P)	≈ 0	≈ 0	≈ 0
phenyl	methyl	0	$LiNO_3$	7.0 (G)	54	≈ 0	31

[a] Based on the starting amine.　[b] Galvanostatic electrolysis at 50 mA.　[c] Potentiostatic electrolysis at +1.0 V vs SCE.　[d] Without Pt black.

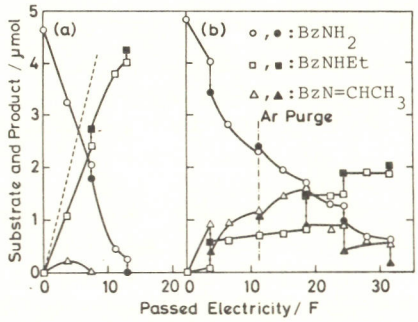


Figure 1　Electrolytic N-ehtylation of benzylamine in the (a)presence and (b)absence of Pt black. Broken line shows 200 % current efficiency.

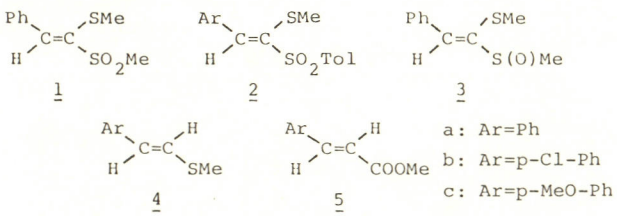
B. Ohtani, K. Nakagawa, S. Nishimoto, and T. Kagiya

B112

CO_2 存在下における 1-メチルチオビニルスルホン類の電解還元反応

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

標題のビニルスルホン（1，2）に類似した下記のビニルスルホキシド（3）は、プロトンドナー存在下で電解還元を行うと脱スルフィニル化がおこり、4a が約 85 %の収率で得られる。この反応は電解還元により生成するカルボアニオンへのプロトン付加を伴なうと考えられ、非プロトン性溶媒中 CO_2 存在下では、CO_2 分子が求電子体として働き、相当するカルボニル化合物が得られると類推される。3 における CO_2 存在下での電解還元は以前に報告したが、カルボニル化合物の収率は低く、20 ～ 30 %であった。本報告では、3 にくらべ易還元である 1 及びさらに易還元の 2 について、CO_2 存在下における電解還元反応を調べた。



1

2

3

4

5

1 の DMF / Bu_4NClO_4 系におけるポーラログラムは、－1．2 V（vs Ag / AgI）付近から第一波が現れ、－1．8 V より卑な電位では複雑な還元波となる。1 の第一波の $E_{1/2}$ は 3 にくらべ約 160 mV 易還元で、2 はさらに 40 mV 易還元であった。1 の CO_2 存在下では、第一波の波高は約 2 倍に増加し、$E_{1/2}$ は約 40 mV 貴な電位にシフトした。2 に関しては、波高は同様の挙動を示すが、$E_{1/2}$ はほとんど CO_2 の影響を受けなかった。これらのことは、DMF 中でのプロトンドナーとしてフェノールを添加した時のポーラログラフ的挙動に類似していた。

1，2 の定電位マクロ電解を DMF / Bu_4NBF_4，CO_2 飽和の系中、第一波の電位（－1．3 V）で実施し、電解終了後 MeI を添加し、常法により生成物分析を行った。結果は表に示すように、1，2 からケイ皮酸メチル（5）が 20 ～ 30 %の収率で得られるが、同時に 4 が生成していた。これは、溶液系に含まれる水がプロトンドナーとして働いたものと考えられる。Ar 基及び電極材質の種類について検討したが、5 の収率への影響は小さかった。

Table.　CPE of 1 and 2 in DMF/0.1 M Bu_4NBF_4 at Hg Pool Cathode

Subs.	Addition(Equiv.)	n-Value	Yields of 4 , 5 (%)
1	PhOH (4.0)	2.0	4a(45)
1	CO_2 (sat.)	2.0	4a(23),5a(26)
2a	PhOH (4.0)	2.5	4a(68)
2a	CO_2 (sat.)	2.6	4a(15),5a(25)
2b	CO_2 (sat.)	2.4	4b(30),5b(24)
2c	CO_2 (sat.)	2.2	4c(40),5c(15)

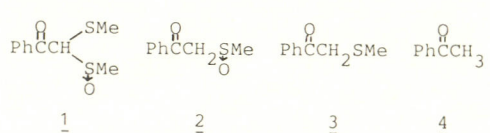
A. Kunugi , T. Ikeda , K. Abe and T. Hirai

B113

α（メチルスルフィニル）-α（メチルチオ）アセトフェノンの電解還元脱硫反応

大阪市立大学工学部・理学部　椚 章，°高橋 則雅，阿部 恭，平井 竹次

標題の化合物 1 は、FAMSO と安息香酸エチルから合成したもので、2 のケト基の α 位の水素がメチルチオ基で置換されたものである。今回はこの化合物の電気化学的挙動について報告する。



1

2

3

4

1 の MeCN - Bu_4NClO_4 系におけるポーラログラムは三段波を示し、第一波の $E_{1/2}$ は 2 のそれより 100 mV 貴であった。第二波と第三波の $E_{1/2}$ は 3 と 4 のそれと一致した。プロトンドナーとしてフェノールを添加すると、第一波の $E_{1/2}$ は変化しないが、その波高は〔PhOH〕/〔Subs.〕≧4 で約 1.9 倍に増大した。このような挙動は 2 のポーラログラフ的挙動に類似しているが、波高へのフェノール濃度の影響が 1 と 2 で多少異なっていた。プロトンドナーとして安息香酸を用いた場合には同様に $E_{1/2}$ は変化しないが、波高は〔PhCOOH〕/〔Subs.〕≧2 で約 3.5 倍に増大し、安息香酸はフェノールに比べるとプロトンドナーとしての効果がこの実験系では大きいことがわかる。2 のポーラログラムへの安息香酸の影響は 1 の場合と同様であった。以上のように、1 のポーラログラフ的挙動は 2 のそれに類似していることより、メチルチオ基よりむしろメチルスルフィニル基が還元的に脱離するものと推定される。

1 の定電位マクロ電解を第一波の電位で実施し、電解終了後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 の収率は非常に低かった。プロトンドナーとしてフェノールを用いるよりは安息香酸を用いた方が MeCN，DMF のどちらの溶媒についても 3 が高収率で得られることがわかった。他方、2 のマクロ電解では、プロトンドナーとしての安息香酸とフェノールの差は小さかった。電極材質の生成物への影響は認められなかった。

Table.　CPE of 1 and 2 on Hg pool cathode at 1st. wave potential

Compound	Solvent	Proton donor (Equiv.)	n-Value	Product (Yield,%)
1	MeCN	none	0.84	3(24)
		PhOH(4.0)	2.3	3(53)
		PhCOOH(2.0)	2.5	3(82)
	DMF	none	0.76	3(10)
		PhOH(4.0)	1.4	3(46)
		PhCOOH(2.0)	2.6	3(82)
2	MeCN	PhOH(4.0)	2.2	4(73)
		PhCOOH(2.0)	2.2	4(68)
	DMF	PhOH(4.0)	2.2	4(65)
		PhCOOH(2.0)	2.6	4(78)

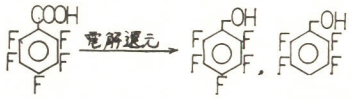
A. Kunugi , N. Takahashi , K. Abe and T. Hirai

B 114

700安息香酸類の電解還元

東工大・総合理工 °岩崎俊明・渕上寿雄・野中勉
日本カーバイド K.K. 佐々木正典

1. 生理活性物質として医薬品合成上重要な化合物であるペンタフルオロベンジルアルコール[3]はペンタフルオロ安息香酸[1]のLAHによる還元によって得ることができる。しかし大量生産という観点からみると高価なLAHを無水の有機溶媒中で使用しなければならないことなど制約も多い。



[1] [2] [3] Scheme 1

これに対して電解法では硫酸水溶液中あるいは過塩素酸水溶液中でScheme 1の反応が可能であり、上記の様な制約は克服される。しかし液体陰極である水銀の使用や脱フッ素化などの副反応が生ずるという新たな問題が生じている。そこで本研究ではこれを解決して電解法が実用プロセスとして機能するに必要な予備知見を得ることに目的をおいた。

2. 3. 作用電極としてZn, Cd, Pb及びそれらの水銀アマルガムを用い、定電位電解を行った。電解結果の一部をTable 1に示す。生成物の選択性はアマルガム化することにより ほぼ逆転している。又、さらに酸濃度を高めることにより硫酸水溶液中でも収率は低いが、ほぼ選択的に相当するベンジルアルコール[2]を生成することが明らかとなった。

Scheme 1の反応については指示塩を添加した場合の効果について現在更に検討を進めている。又、基質として3,4,5,6-テトラフルオロ安息香酸あるいはペンタフルオロベンズアミド[4]などの化合物を用いた場合、各々2,4,5,6-テトラフルオロベンジルアルコール、ペンタフルオロベンズアルデヒド[5]が主生成物となることが見い出されているので、これらについても報告する。

Table 1. Controlled-Potential Electrolysis of [1] in Sulfuric Acid

Cathode	Potential (V.vs SCE)	H_2SO_4 conc.	Temp. (°C)	Total Yield (%)[a]	Ratio of [3]/[2]
Zn	-1.35	20%	0	32	5.7
Cd	-1.35	20%	0	78	3.3
Pb	-1.35	20%	0	65	2.4
Zn(Hg)	-1.50	20%	0	58	0.35
Cd(Hg)	-1.50	20%	0	61	0.29
Pb(Hg)	-1.50	20%	0	74	0.30
Zn(Hg)	-1.57	20%	0	67	0.31
Zn(Hg)	-1.40	20%	0	80	0.41
Zn(Hg)	-1.40	20%	30	83	0.56[b]
Hg	-1.40	20%	30	75	1.14[b]
Zn(Hg)	-1.50	50%	0	55	0.13
Zn(Hg)	-1.50	70%	0	17	0.04

Substrate[1];2.5mmol , Charge Passed;10F/mol
[a] Based on C_6F_5COOH Reacted
[b] Ref.1.

Ref.1 F.G.Drakesmith,J.Chem.Soc,Perkin Trans. 1.,1972,184.

T.Iwasaki, T.Fuchigami, T.Nonaka & M.Sasaki

B 115

SPE法電解によるニトロベンゼンの還元に対するSPE材料の影響

京大 工学部 小久見善八, 木下信一, °福田憲二, 竹原善一郎

1、SPE法有機電解には主にパーフルオロスルホン酸系カチオン交換膜Nafionが用いられている。SPE法によるニトロベンゼンの還元では反応の場はSPE内部であるため、SPE材料により電解結果が異なることが予想される。本研究ではSPE材料として炭化水素系カチオン交換膜セレミオンCMV（旭硝子㈱製）を用い、ニトロベンゼンの還元を行い、Nafionの場合と比較した。

2、SPE電極はCMVに銅を背面透過無電解メッキして作製した。二室式セルを用い、陰極室にはニトロベンゼンのメタノール溶液を、陽極室には0.25 M硫酸水溶液を入れた。対極には白金線を、集電体として金リングを用い、定電流で電解を行った。

3、Fig. 1に陰極室に30%ニトロベンゼンのメタノール溶液を入れた場合のアニリンの電流効率の電流密度依存性を示す。CMVの場合、電流密度約30 mA·cm^{-2}以上では副反応として水素発生が進行するためアニリンの電流効率は低下する。Nafionの場合、アニリンの電流効率は約100 mA·cm^{-2}まで低下しない。この差の原因として両膜の構造の違いによるニトロベンゼンの膜内での物質移動速度の差、真の有効表面積の差が考えられる。また、Nafionの場合には認められなかった二量体副生成物が、CMVの場合生成した。

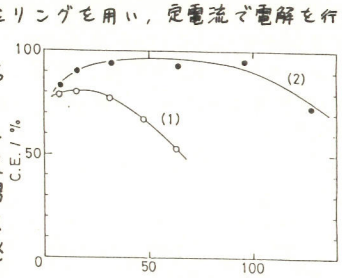


Fig. 1. Dependences of the current efficiency of aniline formation on current density. (1) Cu-CMV, (2) Cu,Pt-Nafion 415.
W.E.C. : 30 v/o nitrobenzene in methanol
C.E.C. : (1) 0.25 M H_2SO_4 , (2) H_2O

Fig. 2はCMVをNafionで被覆した膜を用いた場合のアニリンの電流効率の電流密度依存性を示す。この場合反応の場はNafion内部にある。電流密度約100 mA·cm^{-2}までアニリンの電流効率は低下せず、Nafionの場合に匹敵している。また、副生成物はほとんど生成しなかった。

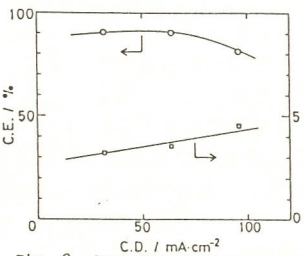


Fig. 2. Dependences of the current efficiency of aniline formation and cell voltage on current density on Cu-CMV modified by Nafion.
W.E.C. : 30 v/o nitrobenzene in methanol
C.E.C. : 0.25 M H_2SO_4

Fig. 3にアニリンの電流効率のニトロベンゼン濃度依存性を示す。両膜共、70%以上でアニリンの電流効率は急に低下する。これはニトロベンゼンの膜内での物質移動に遅れを生じたためと考えられる。

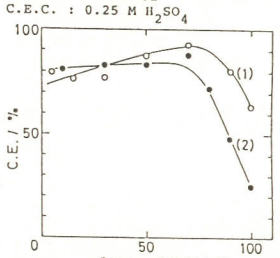


Fig. 3. The effect of nitrobenzene concentration in methanol on the current efficiency of aniline formation. (1) Cu-CMV , (2) Cu,Pt-Nafion 415
C.E.C. : 0.25 M H_2SO_4
current density : 32 mA / cm^2

Z. Ogumi , S. Kinoshita , K. Fukuta , Z. Takehara

B 116

ナフィオン膜電極触媒によるメタノールからのギ酸メチル、ジメトキシメタンの合成

（東工大・工）○山中一郎・大塚　潔

Ⅰ．メタノールは安価に入手することができ、C1化学の原料物質として重要な地位を占めてきている。本研究ではSPE 膜電極触媒を用いてメタノールを原料としたギ酸メチルおよびジメトキシメタンの合成を試みた。膜電極の有機電解合成[1]への応用については多くの研究があるが、本研究では膜電極をメタノール気流中に吊し、反応を気相中で行う点に特徴がある。

Ⅱ．反応装置は通常の常圧流通系を用いた。メタノールはヘリウムをキャリアガスとして供給した。メタノール圧 24.5 torr、全流量 11.8 ml/min、反応温度は25℃で行なった。SPE として Du Pont社製の Nafion 117 を用いた。この膜の両面に竹中・鳥養法[2]により、Ptを析出させ電極とした。Pt析出量は、約 7 mg/cm²であった。このナフィオン膜電極触媒をメタノール気流中に吊し、両電極間に定電圧発生装置により電圧を印加してメタノールの部分酸化反応を行なった。電流値はデジタルマルチメータにより測定し、生成物はガスクロマトグラフにより分析した。

Ⅲ．生成物は、ギ酸メチル、ジメトキシメタン、炭酸ガス、および、これらに伴って生成する水素と水であった。前述反応条件での結果をFig. 1, 2 に示した。Fig. 1 には電流密度とギ酸メチル、ジメトキシメタン合計の電流効率を印加電圧に対して示した。Fig. 2 には、この時のメタノール転化率、および、ギ酸メチル(MF)、ジメトキシメタン(DMM)、炭酸ガス(CO_2)の選択率を示した。印加電圧の増加と共にギ酸メチルの選択率は増加し、1.5 V 付近で 60 % の極大を経た後減少し、3.0 V 付近で 20 % の極小値に達した。ジメトキシメタンの選択率はこれと対称的な変化をした。これは両者の前駆体が共通している事を示唆している。電流密度は 1 v までは指数関数的に増加したが、1.5 v 以上では直線的に増加した。また、電流効率は 2 v 付近で 90 % 以上の高い値を示した。

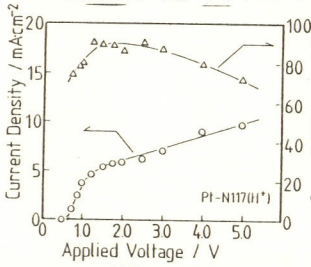


Fig. 1　電流密度、および、電流効率の印加電圧依存性。

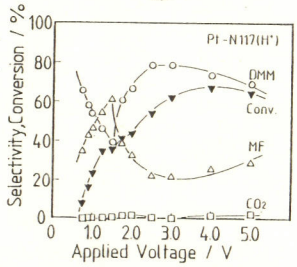


Fig. 2　メタノール転化率、および、選択率の印加電圧依存性。

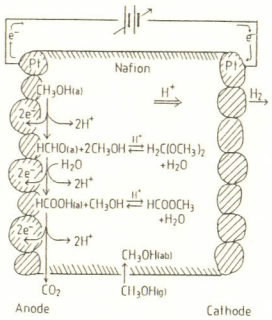


Fig. 3　反応経路のモデル。

反応経路として、Fig. 3 に示した様なモデルを考えた。メタノールは陽極で酸化されホルムアルデヒド種を生成する。これとメタノールが反応してジメトキシメタンを生成する。ホルムアルデヒド種はさらに酸化されギ酸種を生成し、これとメタノールが反応してギ酸メチルを生成する。ギ酸種の一部はさらに酸化されて炭酸ガスを生成する。

本法では、通常の有機電解合成法に比較して支持電解質などを必要としない為に反応系が単純であり、通常の流通法で反応を行うことができるので単流転化率を高くできる点が特長である。

1) Z. Ogumi, S. Ohashi, Z. Takehara, Electrochim. Acta, 30, 121 (1985)
2) H. Takenaka, E. Torikai, Japan Pate, 55, 38934 (1980)

I. Yamanaka, K. Otsuka

B 117

メテ゛ィエイターにより反応規制した2,6-ジメチルフェノールの電解酸化重合

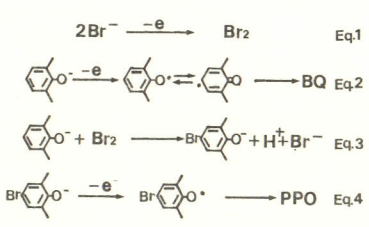
早稲田大学理工学部　○山元　公寿・西出　宏之・土田　英俊

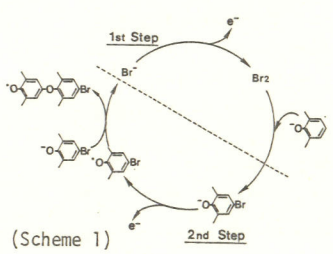
1．2,6-ジメチルフェノール(DMP)は、塩基性下、低電位で電解酸化され3,3',5,5'-テトラメチルジフェノキノン(BQ)を生成する。今回、DMPを塩基性下、臭素イオン又はメタノール存在下で定電位電解すると、両者がメテ゛ィエイターとして作用し高収率、高電流効率でポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PPO)が連続的に得られることを見いだしたので報告する。

2,3　種々の条件下で、DMPを電解酸化した(Table 1)。塩基性下、CH_2Cl_2、CH_3CN中0.6vで電解酸化するとBQを生じた。しかし、電解溶媒としてCH_2Cl_2を用いメタノールを少量添加するとPPOが生成した。PPOの収率は、MeOH>EtOH>PrOHと減少し、CH_3CNの添加ではPPOの生成は見られなかった。BQの生成を抑制しPPOを得るためにはメタノールの添加が必要である。DMPアニオンの酸化電位はCH_2Cl_2に比べMeOHで高くなることから、MeOHはDMPアニオンの安定化に寄与し、酸化後BQの生成を抑制しているものと推定される。

Table 1 Electro-polymerization of DMP under various conditions

Substrate	Additive	Electricity (F/mol)	PPO Yield (wt%)	$\overline{Mw}$
	-	4	(BQ) 92	-
	MeOH	2.5	85	7000
	Br^-	2.4	63	4100
	-	0.04	95	15000





(Scheme 1)

K. Yamamoto, H. Nishide, E. Tsuchida

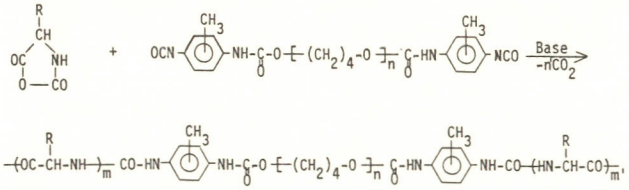
B 118

ポリアミノ酸－ウレタン共重合樹脂の電解合成

東京工業大学総合理工学研究科　○小森哲夫　野中亀

1．ポリアミノ酸は、合成皮革の素材として優れた性質を有しているが、弾性、接着性に乏しい欠点がある。そこでこれらの点を改良するために、ポリアミノ酸ウレタン共重合樹脂が開発され、製造方法も盛んに工夫されてきている。

陰極還元により発生させた種々の塩基により、異種アミノ酸NCA（N-カルボキシー無水物）を共重合させると、共重合体が短時間、高収率で得られることを前回に報告した[1]。本研究では、この電解反応による重合法をポリアミノ酸ウレタン共重合樹脂にも応用し、従来法と比較検討した。



2．重合方法として、(A)四級アンモニウム塩を支持塩として陰極還元により発生したアミノ酸NCAアニオンそのものを開始剤とする重合、すなわち自己触媒重合、(B)別途調製した陰極発生塩基であるα-ピロリドンアニオンを開始剤とする重合、および(C)トリエチルアミンを開始剤として用いた従来法による重合の3つの方法を比較検討した。

3．(A)、(B)、(C)の3つの重合方法により得られた種々のコポリマーについて表に示した。

T. Komori　T. Nonaka

Table 1. Cathodic copolymerization of amino acid N-carboxy anhydrides and urethaneprepolymers

Method	Initial Monomer Ratio	Polymer Composition	Yield(wt) /%
(A)	BLG:URE = 4:1	BLG:URE = 3:1	67
(A)	BLG:URE = 9:1	BLG:URE = 8:1	70
(A)	BLG:URE = 18:1	BLG:URE = 17:1	69
(B)	BLG:URE = 9:1	BLG:URE = 8:1	61
(B)	BLG:URE = 18:1	BLG:URE = 17:1	63
(C)	BLG:URE = 9:1	BLG:URE = 10:1	40
(A)	LEU:URE = 8:1	LEU:URE = 7:1	74
(A)	LEU:URE = 16:1	LEU:URE = 18:1	59
(B)	LEU:URE = 8:1	LEU:URE = 9:1	67
(B)	LEU:URE = 16:1	LEU:URE = 17:1	65
(C)	LEU:URE = 16:1	LEU:URE = 17:1	35
(A)	VAL:URE = 8:1	VAL:URE = 7:1	70
(A)	VAL:URE = 16:1	VAL:URE = 11:1	71
(C)	VAL:URE = 16:1	VAL:URE = 18:1	35
(A)	VAL:URE = 8:1	VAL:URE = 8:1	74
(A)	VAL:URE = 16:1	VAL:URE = 16:1	59
(B)	VAL:URE = 16:1	VAL:URE = 18:1	53

URE : urethaneprepolymer
BLG : r-benzyl-L-glutamate
LEU : L-leucine
VAL : L-valine
VAL : DL-valine

1) 電化53回大会講演要旨集 P.148 (1986)

B 119

ポリ(o-フェニレンジアミン)電解重合膜内での電荷移動反応

東京農工大学・工学部　○高橋克彦，千葉和幸，大坂武男，小山昇

（目的）

o-フェニレンジアミンは、その電解条件により電気化学的に活性なLadderポリマーを生成し、電極表面上に生成したその薄膜は、ダイオード特性および光化学的応答特性を示すことをこれまで報告してきた。[1-4] 本報告では、このポリ(o-フェニレンジアミン)（PPD）電解重合膜内における電荷移動反応に対するみかけの拡散係数（Dapp）の支持電解質およびpH依存性について述べる。

（方法）

PPD電解重合膜は既報同様、電位掃引法によって作製した。作製したPPD膜被覆電極は水洗後、支持電解質のみを含む酸性水溶液（0.2M $NaClO_4$ + $HClO_4$, pH1.0）中に移し、電気化学的活性サイトの表面濃度（Γ）を評価した。Dappの値は、ポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリー（PSCA）およびポテンシャルステップ・クロノクーロメトリー（PSCC）によって、各支持電解質および各pHの水溶液中で測定し、評価した。

（結果）

PPD膜内でのDappの値は、支持電解質の種類（NaCl, $NaClO_4$, CF_3COONa, Na_2SO_4, パラートルエンスルホン酸ナトリウム）に無関係であった。また、酸性水溶液（pH1.0）中で評価したDappの値は、酸化方向と還元方向でほぼ一致した。しかし、pHが高くなるにつれて、酸化方向と還元方向に対するDappの値は減少し、しかも酸化方向と還元方向でDappは明らかに異なり、中性水溶液（pH7.0）中においては、還元方向のDappの値は酸化方向のそれと比較して約1/10であった。酸化方向のDappはpHが高くなるにつれてわずかに減少するが、還元方向のそれは大きく減少する。（pH1.0での値と比較してpH7.0での値は約1/25）（図1）。

DappのこのようなpH依存性は、PPD膜の酸化還元反応にH^+イオンが関与していることにすると考えられる。

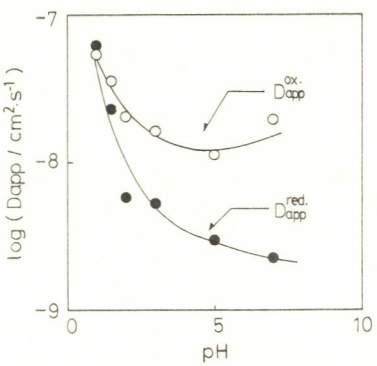


図1. PPD膜内における DappのpH依存性

1) N. Oyama, K. Chiba, Y. Ohnuki and T. Ohsaka, Nippon kagaku kaishi, 1192 (1985).
2) K. Chiba, T. Ohsaka and N. Oyama, J. Electroanal. Chem. submitted.
3) N. Oyama and T. Ohsaka, Synth. Metals, in press.
4) T. Ohsaka, K. Chiba, and N. Oyama, J. Electroanal. Chem. submitted.

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

B 120

2,6-ジメチルフェノール電解重合膜の電気化学的特性

東京農工大学・工学部 °宮本浩久，広川友明，鈴木孝直，大坂武男，小山 昇

(1)フェノール及びその誘導体の電解酸化重合反応において、電解条件を変えることによって電気化学的特性及び構造の異なる重合薄膜が電極上に生成することを報告してきた。[1-3]ここでは、2,6-ジメチルフェノール(DP)を種々の電解条件下で電解酸化重合することにより作製した重合膜被覆電極の電気化学的特性，さらに重合生成物の構造と電解条件との相関性について述べる。(2)電解酸化反応及び重合膜の電気化学的特性は、サイクリックボルタンメトリーにより調べた。次の3種類の電解溶液を用いてDPの電解酸化反応を行った。：(a)50mMDP + 0.3M NaOH/MeOH, (b)50mMDP + 0.2M $NaClO_4$ + $(C_2H_5)_2NH$ / AN, (c)50mM DP + 0.2M $NaClO_4$ / AN.

(3)DPを(a)及び(b)の溶液中で白金電極を用いて電解酸化すると，電極上に電気化学的に不活性な重合膜が得られ、IR及びNMR測定の結果から、この膜は、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド)であることがわかった。一方(c)の電解溶液中で、basal-plane pylolytic graphite (BPG)電極上に生成した化合物は、DPの二量体である3,3',5,5'-テトラメチルジフェノキノンとその還元体であることがわかった。Fig.1(a)-(c)はそれぞれ電解溶液(a)-(c)での電解酸化重合時のサイクリックボルタモグラムを，(a')-(c')は電極上生成物の0.2M $NaClO_4$ 水溶液(pH1.0)中でのサイクリックボルタモグラムを表している。

(a)及び(b)は電位掃引を繰返すにつれ、モノマーの酸化波が小さくなり、(c)ではほとんど変化はない。(a)及び(b)では、白金電極での酸素と水素の吸，脱着反応が大なり抑制されており，しかも(a')の膜の方がより強く抑制していることがわかる。また(c')については，生成した二量体の可逆的な酸化還元応答が見られた。Fig.2は(c')の膜の酸化還元応答のpH依存性を示す。この膜の酸化還元応答は，ネルンスト式に従いpHが高くなるにつれて，式量酸化還元電位$E^{0'}$が負方向にシフトすることがわかった。

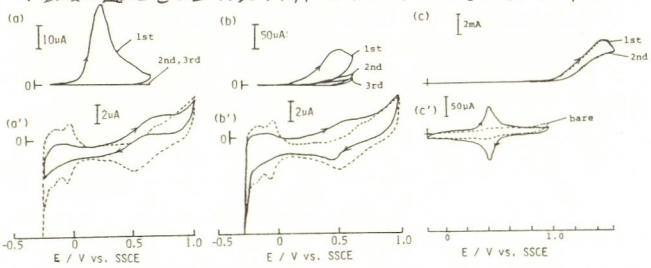


Fig.1

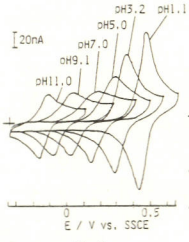


Fig.2
pH dependence of CV responce of the film (c').

1) Y. Ohnuki, T. Ohsaka, H. Matsuda and N. Oyama, J. Electroanal. chem., 158, 55 (1983).
2) N. Oyama, T. Ohsaka, Y. Ohnuki, T. Hirokawa and T. Suzuki, ibid, submmitted.
3) T. Ohsaka, T. Hirokawa, T. Suzuki and N. Oyama, ibid, Submmitted.

H. Miyamoto, T. Hirokawa, T. Suzuki, T. Ohsaka, N. Oyama

B 121

ポリ(o-フェニレンジアミン)電解重合膜の構造

東京農工大学・工学部 °千葉和幸，大坂武男，小山 昇

(目的) 電解酸化重合反応によって作製されるポリ(o-フェニレンジアミン)(PPD)膜を被覆した電極は、electrochemical diode特性やpHセンサーなどの機能を有することを明らかにしてきた。[1-7]本報告ではPPD膜の構造をモデル化合物との酸化還元電位の比較および，赤外および可視吸収スペクトルから推定した結果について述べる。

(方法) PPD膜の作製方法および電気化学的測定は，前報[1]~[9]と同じである。モデル化合物として，フェナジンおよび土田らの方法で合成したo-フェニレンジアミン重合体[10](ch. PPD.)を用いた。

(結果) 酸性水溶液から炭素(basal-plane pyrolytic graphite)電極上に得られたPPD膜は，支持電解質のみを含む酸性(pH1.0)水溶液中で可逆な酸化還元応答を示す。(Fig.1-a)。また，PPD膜の酸化および還元方向のピーク電位は，測定水溶液のpHが増加するに従い負電位側へ移行し，その酸化還元反応はプロトンの脱離・付加を伴なうことがわかった。Fig.1-bは，炭素電極上に被覆したch. PPDに対して得られたサイクリックボルタモグラムである。Fig.1ならわかるように、どちらも-0.2V vs. SSCEに酸化還元応答が観測された。このことは，PPD膜中の電気化学的活性サイトの構造とch. PPDのそれとが同じであることを示唆する。PPD膜の構造を赤外吸収スペクトル測定により調べた結果、ベンゼン環の開環や炭素-窒素結合の切断は起っていないことが確認され，また，ピラジンあるいはフェナジン環が存在することが推定された。以上の結果および可視吸収スペクトルの解析結果から，PPD膜はその高分子鎖中にフェナジン型の単位構造を有するラダーポリマー(Fig.2)であると推定した。

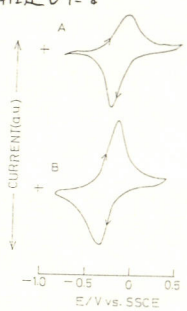


Fig.1

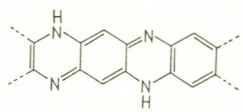


Fig.2

1) 小山，千葉，大貫，大坂，日化，1985，1172.
2) Y. Ohnuki, T. Ohsaka, H. Matsuda, N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 158, 55 (1982).
3) T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri, K. Kamisaka, J. Electroanal. chem., 161, 399 (1984).
4) 大貫，松田，小山，日化，1984，1801.
5) N. Oyama, Y. Ohnuki, K. Chiba, T. Ohsaka, chem. Lett., 1059 (1983).
6) N. Oyama, T. Ohsaka, T. Shimizu, Anal. Chem., 57, 1526 (1985).
7) T. Ohsaka, T. Okajima, N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 200, 159 (1986).
8) K. Chiba, T. Ohsaka, N. Oyama, J. Electroanal. Chem., in press.
9) K. Chiba, T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, ibid., submitted.
10) 土田，金子，栗村，工化，72，772 (1969).

K. Chiba, T. Ohsaka, N. Oyama

B 203

レドックスフロー2次電池用低電気抵抗複合イオン交換膜の開発

松本幹夫（住友3M）　大矢晴彦，根岸洋一，松本幹治（横浜国立大学）

1．目的　レドックスフロー型2次電池用イオン交換膜として電気抵抗の低いポリオレフィン系多孔質膜の表面に，4-ビニルピリジンを塗布し，重合を行い，低電気抵抗で，かつ，鉄・クロムの拡散を低くおさえる膜を開発すること。

2．方法（製膜方法）

ポリオレフィン系中性多孔質膜
HP-1100
↓
4-ビニルピリジン
ジビニルベンゼン　} 24h 膜浸
ニトリルゴム
過酸化ベンゾイル（重合開始剤）
ベンゾインイソブチルエーテル（光増感剤）
四塩化炭素（希釈剤）
↓
紫外線照射重合（表・裏 5分）
①石英ガラス ②空気中 ③窒素中
↓
低電気抵抗複合イオン交換膜
HPP-1100
①SG ②A ③N_2

Fig.1　製膜方法

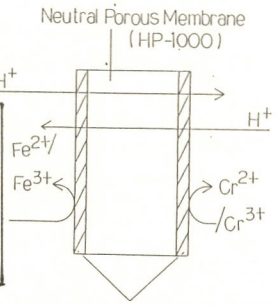


Fig.2 HPP-1100の構造

・Fig.1に示す手順に従って，HP-1100の両面に，4ビニルピリジンの薄膜を導入した。(Fig.2)

Table 1 重合雰囲気と膜抵抗

膜	膜抵抗 [Ω·cm²]
HP-1100	2.54
HPP-1100 SG	2.71
HPP-1100 A	22.00
HPP-1100 N_2	2.56

HCl Conc. 1[N]

Table 2 膜内空気除去と膜抵抗

膜	膜抵抗 [Ω·cm²]
HP-1100	2.54
HPP-1100 N_2	2.56
HP-1100 V	0.54
HPP-1100 V N_2	0.59

HCl Conc. 1[N]

3．結果

3-1 重合雰囲気と膜抵抗

空気雰囲気下での処理膜は異常に高い膜抵抗を示しているが，石英ガラス，窒素雰囲気下での処理膜はほんど基質膜と大きな差は見られない。

3-2 膜内空気除去と膜抵抗

前処理段階で膜中の空気を真空中で除去した膜では，しない膜のそれと下がった。空気除去した後，重合させた複合膜は基質膜の膜抵抗と大きな差は見られなかった。

3-3 重合雰囲気と鉄の拡散量

膜抵抗同様，窒素雰囲気下の膜が最も拡散をおさえた。

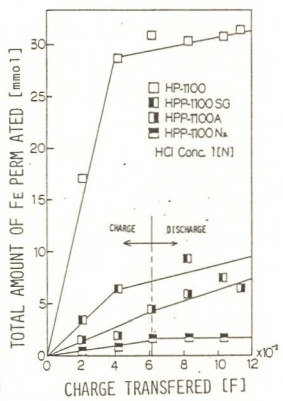


Fig.3 鉄の拡散と電荷移動

H. Matsumoto , H. Ohya , Y. Negishi , K. Matsumoto

B 204

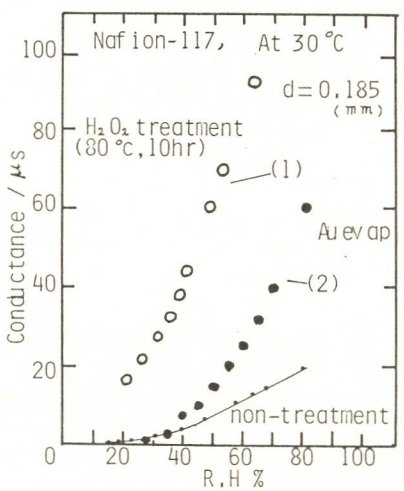
ＳＰＥ膜電導性の乾湿挙動（４）感湿性能の改善

室蘭工業大学　○山中厚、冨士川計吉
北海道大学理学部　喜多英明

１．固体高分子電解質（ＳＰＥ）の一つであるNafionはテフロン骨格に、末端スルフォン基のある側鎖を結合しており，これに由来するプロトン電導性を示す。この電導性は膜の含水率に依存することが報告されている。演者らは種々の含水率を与えたNafion膜が空気中で乾燥あるいは吸湿することに伴う物性の変化を調べてきた。その結果例えば相対湿度RHの異なる空気中におかれたNafion膜の電導性は図の実線のようになる。また、膜の厚さを変化した場合にも比抵抗が全て一致することから、観察された電導性のRH依存は表面の部分よりもむしろ内部での電導性によって決まっていると結論した[1]。今回はSPE 湿度センサーの素子としての感湿性能の改善を目指して膜を処理したとき、電導度に与える効果について報告する。

２．Nafion117 膜（30x10mm ）の両端を白金板間に圧着し、温・湿度の制御できる箱の中に置いた。白金板間の電導性をTOA; CM-8ET電導計により測定した。今回試みた主な方法は次の二点である。(1)Nafion膜を30% H_2O_2溶液に約80℃十数時間浸漬する、および(2)膜試料の両端にAuを真空蒸着し、この部分を介して白金板との接触による電子電導の改善をはかった。また、処理の影響を検討するために赤外分光法も併用した。

３．上に記した試みの結果は図中の(1) 及び(2) のようにいずれの場合も定常電導度が高くなり、感湿性が良くなったことを示す。［１］H_2O_2処理効果の検討；テフロン材質はH_2O_2によってエッチングされることが知られている。極端に薄膜化したNafionはH_2O_2溶液中（40℃）でキ裂が生じ細分化するのが観測される。このようになつた膜を赤外分光法により調べたところ、水分子の吸収がいく分つよめられており、電導度測定の結果とも一致する。　［２］Au真空蒸着試料の検討；この方法による性能改善を（A）膜表面の粗さによる膜と金属との有効接触面積の増減、あるいは（B）膜と金属の界面における接触状態の変化などの要因に関して検討した。既成膜の表面を砂紙で粗面化すると電導性は良くなった。一方、Au蒸着部分の全面にわたって多数のピンホールをつくると電導性は低下した。ピンホールの面積は全接触面積に比較して無視できるので、むしろ要因（B）が電導性の向上に寄与している可能性が大きい。



1)電化５３回大会、Ｃ２０８

A.Yamanaka, K.Fujikawa, H.Kita

B205

イオン交換膜電気透析法による大腸菌の殺菌(Ⅲ)
―濃縮室の殺菌効果について―

小暮 誠，佐藤利夫，田中龍夫(昭和薬科大学) 鈴木 喬(山梨大学工学部)

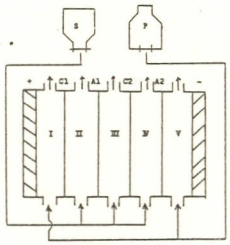
1．水道水の塩素殺菌がＴＨＭ（トリハロメタン）などの発癌性物質の生成を伴うことで問題視されているが、我々はこれに代る殺菌法の1つとしてイオン交換膜電気透析法を応用し、種々検討を重ねてきた。本法では現在まで5室の電解槽を使用しその脱塩室のみを殺菌の場として利用してきたが、その後、脱塩室の両側の濃縮室にも殺菌効果があることが明らかとなり、本法の殺菌能力を向上させる可能性がでてきたので報告する。

2．図1に示すような5室のポリ塩化ビニル製の電解槽を使用し、各室の隔膜として陽イオン交換膜（ＣＭＳ徳山曹達製）および陰イオン交換膜（ＡＣＳ同）を交互にセットした。

この電解槽において極室となるⅠ，Ⅴ室には0.1M－Nacl 溶液を25 cm^3/minの流速で下方から上方へ流した。濃縮室となるⅡ，Ⅳ室および脱塩室となるⅢ室には、試料液として0.1M－Nacl 溶液に大腸菌を均一に懸濁（$10^{8\sim9}$個/cm^3）させた液を流速3 cm^3/minで下方から上方へ通過させた。

なお実験によっては、これら3室(Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ室)のうち1室のみまたは2室のみに試料液を通過させ、この場合は試料液を流さない室には0.1M－Nacl 溶液を流し各々1室系、2室系、3室系の場合の殺菌効果を検討した。殺菌効果の判定は、透析処理液を経時的に採取すると同時に試料液からも一部分取し、希釈寒天平板法により各々の生菌数を測定し、試料液の生菌数に対する処理液の生菌数の％をもって生菌数として判定した。

図1.



C1,C2 : cation-exchange membranes (CMS)
A1,A2 : anion-exchange membranes (ACS)
S : E.coli suspended 0.1M-NaCl solutions
(E.coli K-12 W3110 : 10^4 cells/cm^3)
P : polar solution (0.1M-NaCl solution)
Distance between membranes : 1 cm
Area of each membranes : 18.4 cm^2

3．表1は電流密度1.63 A/dm^2の条件で、Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ室のうち何れか1室にのみ試料液を流した場合(1室系)の殺菌効果を示したものである。表から明らかなように濃縮室であるⅡ室およびⅣ室にも明らかに殺菌効果が認められた。しかし同じ濃縮室であってもその殺菌効果には差があり、透析開始後20分の処理液ではⅡ室よりⅣ室の方が1桁低い生菌率であり、さらに40分後の処理液ではⅣ室は0％で無菌状態であった。表2はⅡ,Ⅲ,Ⅳ室全てに試料を流した場合(3室系)の殺菌効果を示したものである。透析開始後20分の処理液ではⅡ室のみ生菌が認められたが、40分後の処理液ではⅡ室も生菌率0％となり、Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ室全てが無菌状態であった。この結果から、高電流密度条件では、3室(Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ室)全てに試料を流した方が殺菌効果が増大すると考えられる。

表1.

Electrodialysis time (min)		20	40	60
Viability cells(%)	chamber Ⅱ	0.0009	0.00006	0
	chamber Ⅲ	0	0	0
	chamber Ⅳ	0.00006	0	0

Current density 1.63A/dm^2

表2.

Electrodialysis time (min)		20	40	60
Viability cells (%)	chamber Ⅱ	0.0002	0	0
	chamber Ⅲ	0	0	0
	chamber Ⅳ	0	0	0

Current density 1.63A/dm^2

M. Kogure , T. Sato , T. Tanaka , T. Suzuki

B206

ナフィオン修飾電極上に電解析出したポリピロールの電気化学的挙動

阪大工　○平井隆之、　桑畑　進、　池田　修、　米山　宏

1．目　的

電解酸化重合により電極上に作成したポリピロール膜が電解質アニオンをドーパントとして取り込んでいることはよく知られている。これに対して、我々は、ナフィオン修飾電極上にポリピロールを電解析出させた場合、ナフィオンとポリピロールがよく混ざり合った複合膜が生成し、ナフィオン膜のスルホン基がポリピロールに対するドーパントとなることを明らかにした。[1] 本研究では、このナフィオン・ポリピロール複合膜の電気化学的挙動について検討した。

2．方　法

金板上にナフィオン117 の 5wt% アルコール・水溶液を24 μl 塗布し、空気中で乾燥させた。このナフィオン修飾電極上に、0.1 Mピロールを含む0.2 ＭＮａＣｌ水溶液中から、0.3 ｍＡｃｍ$^{-2}$の定電流酸化法でポリピロールを析出させた。

3．結　果

作成されたナフィオン・ポリピロール複合膜の水溶液中での酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリーで調べると、ポリピロール単独膜よりも可逆性のよい、シャープな酸化還元ピークを示した（Fig. 1）。また、単独膜と異なり、複合膜は大きいイオン半径を持った電解質アニオンを含む水溶液中でも同様のシャープな波形を示した。このことは、ナフィオン・ポリピロール複合膜では、ポリピロールの酸化還元の際にカチオンが膜内に出入りすることで膜の電気的中性が保たれるということを示唆している。この時のカチオンの膜内移動の速度が大きいことが、複合膜の酸化還元特性をすぐれたものにしていると考えられる。

応用的展開として、ナフィオン・ポリピロール複合膜のエレクトロクロミック特性について検討した。Fig. 2に-0.2V、-0.6V VS.ＳＣＥの間で電位をステップしたときの、550 ｎｍ光反射強度変化を示す。複合膜はこのような狭い電位幅のステップで充分なコントラストを示し、応答性の点でもポリピロール単独膜よりすぐれた結果を示した。

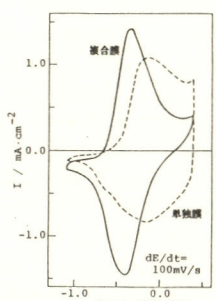


Fig.1　0.2ＭＮａＣｌ水溶液中でのサイクリックボルタモグラム

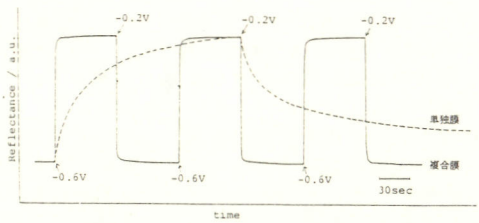


Fig. 2　電位ステップに対する550ｎｍ光反射強度変化

（文献）1）H.Yoneyama et.al., Chem.Lett., 1243 (1986)

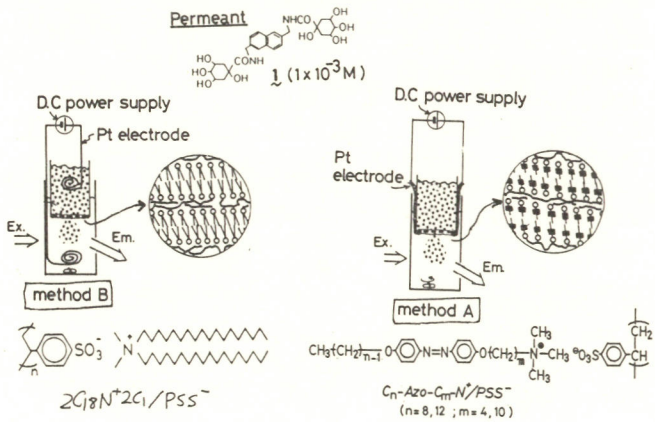
T.Hirai, S.Kuwabata, O.Ikeda, H.Yoneyama

B 207 電気的刺激に応答する二分子膜フィルム

東京工業大学工学部 °岡畑恵雄・飯塚直美

1) 我々はこれまで、二分子膜被覆ナイロンカプセル膜[1]や二分子膜フィルム[2]の膜透過性を種々の外部刺激により可逆的にコントロールすることを報告してきた。本講演では、ポリイオンコンプレックス型二分子膜フィルムの縦方向(method B)や横方向(method A)から電場を印加すると、電場のon, offに応答して膜透過性が可逆的に変化することを見出したので報告する。[3]

2) 下図の装置を用いて、ナイロンメッシュ上にキャストしたジアルキル型($2C_{18}N^+2C_1/PSS^-$)、液晶型($C_{16}A_{30}C_m$-N^+/PSS^-)二分子膜フィルムの上下(method B)あるいは左右(method A)から5Vの直流電場を印加した時の水溶性けい光プローブの透過速度を求めた。



3) 図1に60°Cでの結果を示した。膜の上下(method B)から電場を印加した時には液晶型二分子膜ではほとんど透過性が変化しなかったが、ジアルキル型二分子膜では10~20倍も透過性が変化した。一方、膜の横方向(method A)から電場を印加した時には、ジアルキル型二分子膜の透過性はほとんど変化せずに、液晶型二分子膜の透過性だけが約5倍変化した。

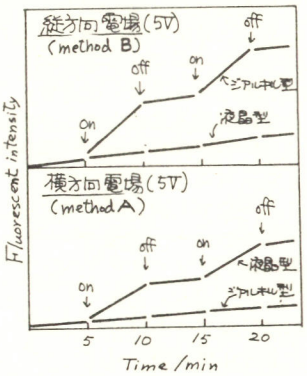


図1. 二分子膜フィルムの電場による透過制御(60°C)

膜の上下から電場を印加した時には膜は一種のコンデンサーとして働き、膜電位差により静電破壊がおこり透過が一時的に速くなると考えられるので、絶縁体に近いジアルキル型だけが効果がある。一方、横方向の電場に対しては膜中に双極性をもつ液晶型二分子膜だけが応答すると考えられる。

1) Y. Okahata, Acc. Chem. Res., 19, 57 (1986).
2) Y. Okahata, G. Enna, K. Taguchi, T. Seki, J. Am. Chem. Soc., 107, 5300 (1985).
3) Y. Okahata, K. Taguchi, T. Seki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1122 (1985); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., in press (1986).

Y. Okahata, N. Iizuka

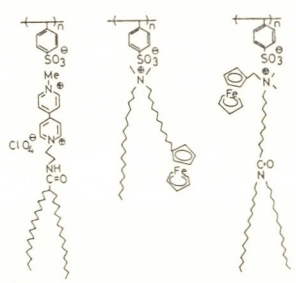
B 208 電気的酸化還元反応を用いた膜透過性の制御

東京工業大学工学部 °塩谷源市郎 竹ノ内一弥 岡畑恵雄

1) 我々はこれまで、種々の二分子膜固定化フィルムを用いて膜透過制御について検討してきた。本講演では、白金メッシュ上にキャストした二分子膜フィルムの電気的酸化還元反応を利用した膜透過制御について報告する。[1]

用いた二分子膜化合物は、ビオロゲン基を親水部に導入したもの(I)、フェロセン基をアルキル基末端部に(II)、親水部近くに(III)、導入したものの三種類である。

2) ポリスチレンスルホネートと上記の二分子膜化合物からなるポリイオンコンプレックスをクロロホルムに溶解し、これをキャストして二分子膜固定化フィルムを得た。X線回折により、フィルム中で二分子膜のラメラ構造が保たれていることを確認した。DSC測定から求めた結晶-液晶相転移温度(T_c)を構造式の下に示した。



3) 図1には、白金線上にキャストした二分子膜フィルム(I)より得たサイクリックボルタモグラムのピーク電流I_pの温度依存性を示した。ビオロゲン基の酸化還元反応は、二分子膜の相転移に大きく影響をうけ、相転移温度(45°C)以上でのみ酸化還元反応がおこることがわかった。

膜透過測定の装置図を図2に示した。透過種として非イオン性蛍光プローブを上水相に入れ、下水相への透過速度を蛍光分光光度計で追跡した。(I)、(II)、(III)のどの二分子膜フィルムでも、T_c以上の温度領域で酸化還元によって二分子膜構造が変化し、それによって透過速度が変化することがわかった。講演では、酸化還元反応による二分子膜構造の変化と膜透過性について議論する。

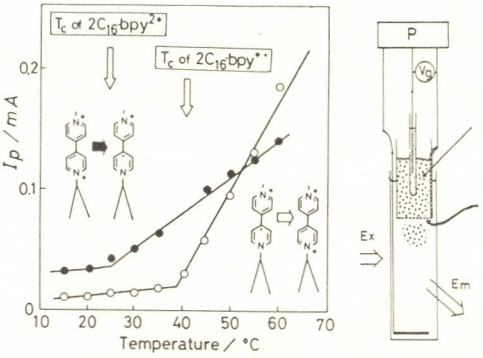


図1. Redox反応への相転移の影響

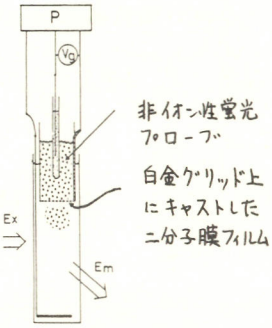


図2 装置図

1) Y. Okahata, G. Enna, K. Taguchi, T. Seki, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 5300.

G. Enna K. Takenouchi Y. Okahata

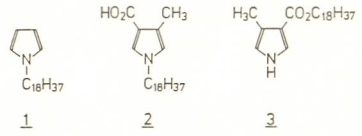
B 209

導電性を有するLangmuir-Blodgettフィルム(3) ピロール骨格を有するLB膜とその電気化学的重合

(京大工)○猪田智一・安藤昌儀・金子武平・大谷彰・清水剛夫・本多健一

1. 従来、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の導電性高分子は、電解酸化重合過程に何ら構造的規制を付与しないため、電導度等の諸物性は等方的であった。これに対して、長鎖アルキル基をもつ重合性モノマーを成膜分子とするLB膜内での重合は、高秩序化導電性高分子薄膜として導電層と絶縁層の交互積層構造による大きな電導度異方性が期待される。本報では、両親媒性ピロール誘導体を成膜分子とするLB膜を電極基板に累積し、電解酸化重合を行なった結果について述べる。

2,3. 合成した両親媒性ピロール誘導体は、TBAPを含むアセトニトリル中、通常の電解酸化によって、10^{-2}~10^{-3} S/cmの等方的な電導度を示すポリピロール膜が得られた。LB膜は蒸留水または1 mmol/lリン酸バッファをsubphaseに両親媒性ピロール誘導体のベンゼン溶液を展開し、表面をシリル化した石英板またはITO電極を基板として垂直浸漬法により調製した。



1 2 3

1のみまたは1とオクタデカン(4)の混合単分子膜は、ピロール部の親水性を高めるために1N HClをsubphaseにした場合でも表面圧の立ち上がりは不明瞭で崩壊圧も最大15 mN/mで単分子膜の採取は困難であった。(Fig. (a)) 一方、強い親水部位をもつ2または3を4と混合した場合は、subphaseが蒸留水でも良好なπ-A曲線を与えた。(Fig. (b)(c)) 混合単分子膜(3/4または3/4 = 2)は、基板上に0.9~1.1の累積比でY膜として容易に移すことが可能であった。

ITO電極上に累積した3-4混合LB膜は0.1 mol/l $LiClO_4$-アセトニトリル溶液で電解酸化することにより、電解液面より徐々に赤褐色に変化した。この赤褐色部は、(1)近赤外域の吸収スペクトルがドープされたポリピロールに類似していること、(2)ATR-IRスペクトルにおいてピロール環の2,5位水素の面外変角振動の特性吸収帯が消失したことより、重合膜であると結論した。広角X線回折および小角X線散乱より、LB膜の積層構造が示唆された。電解重合したLB膜の電導度は、$\sigma_{//} = 10^{-1}$ S/cm、$\sigma_{\perp} \leq 10^{-11}$ S/cmと得られ10桁にもおよぶ異方性が示された。膜構造の詳細についても考察する。

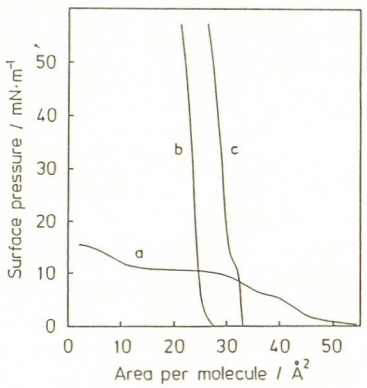


Fig. Surface pressure-area isotherms for (a) the mixed 1-4 (1:1), (b) the mixed 2-4 (2:1), and (c) the mixed 3-4 (2:1) monolayers. (a) on 1N HCl, (b),(c) on 1 mmol/l phosphate buffer.

第52回日本化学会 p359, 第35回高分子学会 p577, Tetrahedron Lett.投稿中

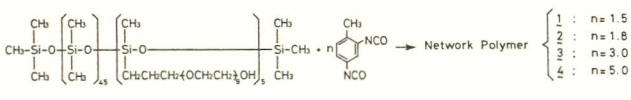
T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimidzu, K. Honda

B 210

高分子固体電解質に関する研究[XXVII] ポリジメチルシロキサン誘導体のイオン伝導,輸率

(上智大理工)○渡辺正義・永野聡・讃井浩平・緒方直哉

1) 新しいリチウムイオン伝導体用の高分子マトリックスとしてポリエチレンオキシドを側鎖に有するポリジメチルシロキサン(下図)が有用であることを示した。[1] 本報では,リチウムイオン輸率(t_{Li^+})を求める前報での方法[2]を改良した新たな方法を考案し,実際に適用した結果を報告する。



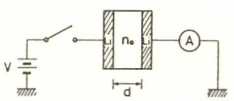
2,3) 上図に従い1~4の架橋体を合成し,浸漬法により$LiClO_4$を5 wt%ドープした。複素インピーダンス法により求めたイオン導電率を表1に示す。イオン導電率は架橋密度の増大とともに減少するが,1,2の試料では30 °Cで3×10^{-6} S·cm^{-1}, 0 °Cにおいても10^{-7} S·cm^{-1}の値となった。

t_{Li^+}は,リチウムを両極とするセルを用い直流測定および複素インピーダンス測定を併用して求めた。セルの直流電圧に対する電流の経時変化は(1)式で表わせると仮定した。第一項はLi^+の伝導による電流,第二項はアニオンの分極による電流を表わす。リチウムに対し不活性なアニオンを用いた時$t = \infty$では第二項は零に収束すると考えられる[(2)式]。この時の電流値$I(\infty)$とインピーダンス測定によるまま試料バルク抵抗(R_b)およびR_eを用いると(3)式からt_{Li^+}が計算できる。

Table I Conductivity of poly[dimethylsiloxane-g-poly(ethylene oxide)]

Polymer Electrolyte [a)]	Ionic Conductivity / Scm^{-1}				
	100 °C	80 °C	50 °C	30 °C	0 °C
1	6.9×10^{-5}	4.2×10^{-5}	1.1×10^{-5}	3.3×10^{-6}	1.7×10^{-7}
2	6.1×10^{-5}	3.6×10^{-5}	9.8×10^{-6}	3.0×10^{-6}	1.3×10^{-7}
3	4.6×10^{-5}	2.3×10^{-5}	4.7×10^{-6}	1.0×10^{-6}	4.8×10^{-8}
4	8.7×10^{-6}	4.0×10^{-6}	6.8×10^{-7}	1.2×10^{-7}	——

a) Concentration of $LiClO_4$ is 5 wt%.



Transient current

$$I(t) = \frac{V}{R_+ + R_e} + \frac{V}{R_-} \exp\left[-\left(\frac{\mu_- V}{d^2}\right)t\right] \quad (1)$$

Re: charge transfer resistance
R+: cation transport resistance (= d / Sn₀qμ₊)
R-: anion transport resistance (= d / Sn₀qμ₋)

$$I(\infty) = \frac{V}{R_+ + R_e} \quad (2)$$

$$t_{Li^+} = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \frac{R_-}{R_- + R_+} = \frac{R_b}{R_+} = \frac{R_b}{V/I(\infty) - R_e} \quad (3)$$

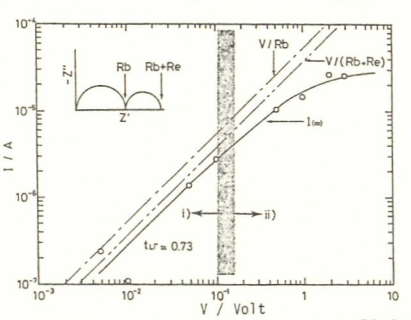


Figure 1 Estimation of t_{Li^+} for 2 at 50 °C.

1) M.Watanabe et al., J.Power Sources,in press.
2) M.Watanabe et al., J.Appl. Phys., 58, 736 (1985).

Masayoshi Watanabe, Satoshi Nagano, Kohei Sanui, Naoya Ogata

B211

PEO-Li塩系蒸着膜のイオン伝導性と構造

（株）日立製作所中央研究所　○伊藤由喜男，平谷正彦，宮内克己，工藤徹一

1．目的

ポリエチレンオキシド(PEO)-$LiCF_3SO_3$系蒸着膜が室温で~10^{-2}S/mと高いイオン伝導度を示すことを既に報告した[1]。今回、Li塩の種類を変えた蒸着膜を検討した結果 、PEO-LiI系が$LiCF_3SO_3$系の場合とほぼ同等の特性を持つことを見出したので、その系を中心に、PEO-Li塩蒸着膜のイオン伝導性と構造について述べる。

2．方法

所望組成のPEO(分子量600,000)とLi塩($LiCF_3SO_3$,LiI,$LiBF_4$など)の混合粉末をボートにのせ、通常の真空蒸着法により室温の石英基板上に試料を形成した。得られた試料のイオン伝導度を複素インピーダンス法で求め、構造を赤外スペクトル,ESCAスペクトル,分子量測定により解析した。

3．結果

図1に各種組成のPEOとLiIの混合粉末から形成した蒸着膜におけるイオン伝導度σの温度依存性を示す。比較のために$LiCF_3SO_3$および$LiBF_4$を用いた蒸着膜(Li塩濃度10mol%)の結果も示してある。PEO-LiI系蒸着膜も$LiCF_3SO_3$系の場合と同様、 logσは1/Tに対して曲線状に変化し、 伝導度はVogel-Tammann-Fulcher則に従った挙動を示す。室温でのイオン伝導度は最大1×10^{-2}S/mの値を示す。 ただし、$LiCF_3SO_3$系のそれ(3×10^{-2}S/m)に比べて低い。 一方、$LiBF_4$を用いた試料では、伝導度は25℃で9×10^{-4}S/mの値しか得られない。 図2はPEO-LiI系試料の25℃と100℃における伝導度の組成に対する変化を示したもので、$LiCF_3SO_3$系のデータも一緒にのせてある。 両系とも、伝導度は同じような組成依存性を有する。 伝導度(25℃)はLiI濃度が1.6-10mol%の領域において最大値を示す。

Yukio ITO, Masahiko HIRATANI, Katsuki MIYAUCHI, Tetsuichi KUDO

PEO-LiI蒸着膜中には、 低分子量(200-800)のPEOからなる室温で融解状態の構造域が存在する。 また、LiI濃度の増加に伴って、酸素原子と直接結合しない炭素原子(PEO構造には存在しない)の増大が認められる。 この構造は$LiCF_3SO_3$系の場合とほぼ同じで、低分子量のPEO相の存在が室温での高イオン伝導性をもたらし、C-O結合の減少が高LiI濃度側における伝導度の低下をもたらす一要因と考えられる。

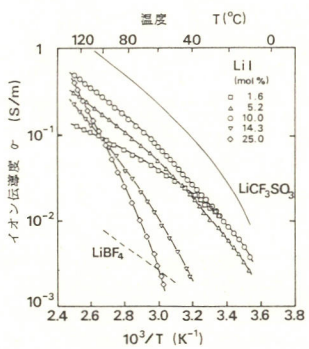


図1 種々の出発組成のPEO-LiI混合物から作成した蒸着膜におけるイオン伝導度の温度依存性
比較のために、$LiCF_3SO_3$と$LiBF_4$系の場合のデータも示す。

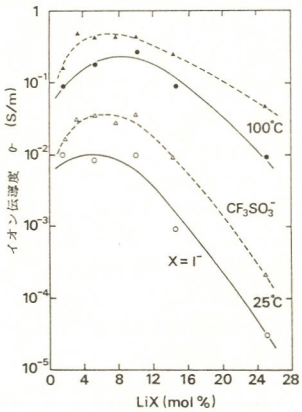


図2 PEO-LiI蒸着膜の25℃と100℃におけるイオン伝導度のLiI濃度依存性
点線はPEO-$LiCF_3SO_3$系の場合のデータである。

[1] Y.Ito, K.Syakushiro, M.Hiratani, K.Miyauchi and T.Kudo, Solid State Ionics 18/19 (1986) 277

B212

Li-Bi金属間化合物薄膜の形成と電気化学的評価

（株） 日立製作所中央研究所　○平谷正彦、伊藤由喜男、宮内克己、工藤徹一

1．目的

リチウム電池の新しい負極材料の探索を目的として、リチウム合金の研究が精力的に行われている。これまで、リチウム合金は電気化学的あるいは冶金学的に合成されてきたが、今回、全固体薄膜電池への適用を目指して、リチウムービスマス合金の真空蒸着法による薄膜形成を試みた。膜中の金属間化合物の組成依存、新しい金属間化合物の発見、電気化学的評価などについて検討した。

2．方法

合金薄膜は、抵抗加熱（タングステン製ボート）による二源同時蒸着法により合成した。蒸着条件は、表1にまとめたとおりである。膜の化学組成はICPSにより決定し、膜中の化合物はX線回折測定により同定した。また、熱処理に伴うX線回折パターンの温度変化を観察する目的で、試料をガラス管に真空封止した後350℃もしくは120℃で12時間加熱処理した。薄膜の電気化学的評価には電解液型電池を使用し、電解液として1Mの$LiClO_4$を含むPC/DME混合電解液を用いた。

3．結果

表2に膜中の化合物と組成との関係をまとめた。リチウムービスマス二成分系の相図ではLiBiおよびLi_3Biの二つの金属間化合物が報告されているが、実験結果は以下の二つ点を除いてこれとおおむね一致した。一つは、蒸着法では非平衡状態で膜が形成されやすいため三種類以上の化合物が共存していたこと、もう一つは、既存の化合物に帰属することのできない未知の回折パターンが観察されたことである。この未知回折線は、３５０℃での熱処理後には消失したが、１２０℃での熱処理後には半値幅が減少しかつ本数が増加した。同属化合物であるリチウムーアンチモン系に、リチウムービスマス系では報告されていない２：１化合物Li_2Sbが存在することから、この未知回折パターンの結晶構造をLi_2Sbと同じ六方晶系と仮定して指数付けを行った。表３にまとめたように、計算値と実験値は良く一致しており、本実験で見い出された新しい化合物は、Li_2Biであると結論される。また、熱処理実験の結果から、Li_2Biが薄膜形成に伴う急冷によって準安定相として室温まで凍結されたことも明らかである。

純ビスマスあるいは合金薄膜を出発物質として、リチウムを電気化学的に挿入して得られるクーロン滴定の結果からは、Li_2Biに相当する電位の変化は観察されなかった。この結果は、Li_2Biが、高温安定相であるとする前述の結論と一致する。

表1．蒸 着 条 件

蒸着速度	リチウム　1～2μm／h ビスマス　2～4μm／h
蒸着原料	リチウム　純度99．8% ビスマス　99．999%
蒸着圧力	2×10^{-3}Pa以下
蒸着時間	２０～３０分
膜　厚	１．５～３．０μm
基　板	石英
基板温度	１００℃以下

表2．膜組成と膜中の化合物の関係

Li含有量（at%）	33	66	72	78	91
Bi	M	S	−	−	−
LiBi	M	M	S	−	−
*	−	M	M	−	−
Li_3Bi	−	S	M	M	M

表中Mは主成分、Sは副成分を示す。

表3．指数付けの結果
a＝8．08Å、c＝3．41Å

d値（実験値）	d値（計算値）	hkl
4．04	4．04	110
3．41	3．41	001
3．07	3．07	101
2．61	2．61	111
2．45	2．44	201
2．33	2．33	300
2．09	2．09	211
2．02	2．02	220
1．93	1．93	301
1．74	1．74	221
1．71	1．71	002
1．69	1．69	311
1．58	1．57	112
1．56	1．56	401
1．53	1．53	410
1．45	1．45	321
1．39	1．39	411
1．38	1．38	302
1．35	1．35	330

Masahiko HIRATANI, Yukio ITO, Katsuki MIYAUCHI, Tetsuichi KUDO

B 213

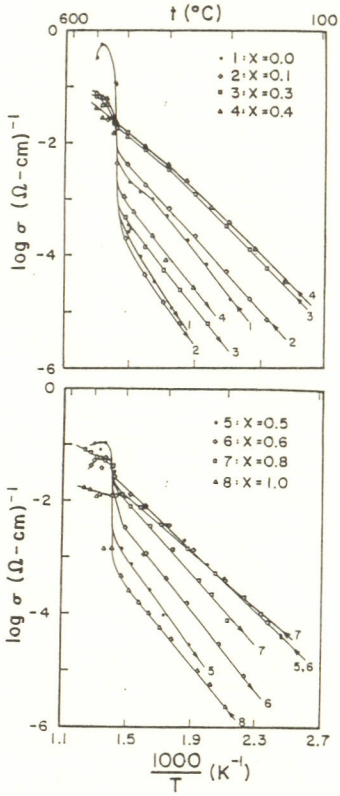
Li_5GaO_4を母体とした各種焼結体のイオン導電性*

(鳥取大学工学部) 江坂享男 (NJ州立大学化学科) M. グリーンブラット

1. Li_5GaO_4は、低温型α相と高温型β相の2つの結晶相をもつ。これらは共に斜方晶であるが、Li_2Oに類似した構造であり、単位格子は$Li_5\square_3GaO_4$で示される(□は空格子点)。これまでにα-Li_5GaO_4の導電性についての報告はあるが、300℃で2×10^{-5} (Ω·cm)$^{-1}$程度の低い値であった。[1)2)] 今回演者らは、Li_5GaO_4を母体とし、このLiあるいはGaサイトを異種カチオンで置換した焼結体の結晶相とイオン導電性について検討したので報告する。

2. 出発原料として、Li_2O, Ga_2O_3, ZnO, MgOなどを用いた。これらをHeドライボックス中で所定の比に混合し、1000℃で1時間焼成した。これを粉砕して5 ton/cm^{2}でペレット状に加圧成形し、再度1000℃で5時間焼成した後、室温に急冷して得た焼結体を試料とした。試料の結晶相は、X線回折(CuKα線)で同定した。また、蒸着した金を電極として試料について、2端子複素インピーダンス法により導電率を測定すると共に、電解法などによりイオン導電についての検討を行った。

3. 図には、種々検討した系のうち、$Li_{5+x}Ga_{1-x}Zn_xO_4$系焼結体の導電率を示した。この系では、急冷試料はすべてβ相に対応したX線回折図を示した。純粋のβ-Li_5GaO_4は、昇温時、比較的低い導電率を示したが、430℃で急激に立ち上り、この温度以上で高い値を示すようになった。降温時には、昇温時より低い値となった。高温X線回折などの結果から、昇降温操作によりβ相からα相への相変化が生ずることが分った。また導電率の立ち上りは、試料中に微少に存在する$LiOH$の融解によるものと考えられた。Znで置換されたβ相の試料も、同様の組成を示したが、導電率は$x\leq0.4$でZn量の増加に伴い増大し、$0.4\leq x\leq0.85$ではほぼ等しい値となり、$x>0.85$となると著しく減少した。300℃では$x=0.4$の試料が最も高い値を示した。これらの試料を電解すると、カソードにLi_5AuO_4, アノードに$LiGaO_2$の生成がみられた。また試料の複素インピーダンスプロットは、低周波で著しい周波数分散を示した。これらは、試料がリチウムイオン導電体であることを示すものであった。



文献 1) I. D. Raistrick et al., Mat. Res. Bull., 11, 953 (1976)
2) R. M. Biefeld et al., J. Electrochem. Soc., 126, 1 (1979)

* この研究は、ニュージャージー州立大学化学科(ニューアランスウィック, USA)にて行われた。

T. Esaka, M. Greenblatt

B 214

ジルコニア系高温固体電解質/白金電極における酸素電極反応の機構

北海道大学触媒研究所 ○延与三知夫・町田憲一

1. センサー、次世代燃料電池などとの関連で、ジルコニア等の固体電解質を用いる電極系の研究が多く報告されている。それらには白金などを電極とする酸素電極が通常用いられるが、その反応の機構に関する報告は少く、確定的な結論を得るには至っていないようである。本研究ではこの反応機構を検討した。

2. 電解質には市販のY_2O_3安定型ZrO_2盲管(外径17mm, 肉厚2mm, 長さ300mm)を用いた。外側の約150mm長にPt黒を塗布、焼成したそのを試験電極とした。底部には同じ方法で独立に白金をつけて照合極とした。また内部にはAgを塗布し、対極とした。測定は定電流トランジエント法により行なった。

3. 管内部の空気圧を変え、外部は大気圧にしたときの酸素濃淡電池の起電力を測定した。600℃以上で安定な平衡電位が得られ、起電力はNernst式に良く従う。このことからZrO_2中の$O^{=}$による電導の輸率は1に近いと結論される。

次に白金の分極特性を陽・陰両分極領域で測定した(図1)。両領域の過電圧はほぼ対称的、且つTafel式を満足し、反応が放電律速であることを示している。低分極域で得られる反応抵抗(図1挿入図)とTafel線の過電圧ゼロへの外挿(破線)で得られる交換電流密度i_0から、律速素反応の化学量数ν_rは2と得られた。(600℃以下では相対的に反応抵抗が大きい。) 図1の1実線線は次式, $i_+ = i\,[1-\exp(4F\eta/\nu_r RT)]^{-1}$ あるいは類似の式によって、$\nu_r=2$として計算した陽(陰)分極方向一方向の反応電流i_+(i_-)で、いずれも妥当な直線性を示している。他方、$\nu_r=1$あるいは4としたときのi_+(図1点線)はこのような直線性を与えない。$\nu_r=2$として得られたi_0, i_-の勾配はη=0近傍でそれぞれ190, 235 mVであり、これからTafel定数は0.92, 1.13と得られる。これらの値は、律速素反応に含まれる電子数が2, 対称因子が約0.46(陽分極方向)であることを示している。これらの実験値から、下記の反応機構が結論される。

$$O_2 \rightleftharpoons 2O$$
$$O + 2e \overset{A}{\longrightarrow} O^{=} \text{(格子中)}$$

なお、酸素圧に関する反応次数は図2のようにi_0について約0.45であった。この値は上記の反応機構から予想される値、$1/2-\alpha/4 \simeq 0.25$よりやや高かった。

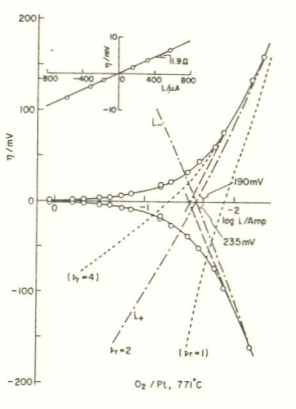


図1. Pt/ZrO_2種の分極特性

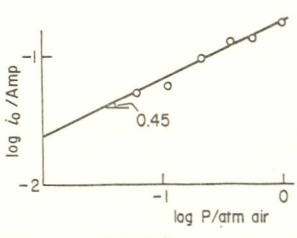


図2. 交換電流密度の圧依存

M. Enyo, K. Machida

B215　安定化ジルコニア上でのペロブスカイト酸化膜のカソード分極特性

（三重大工）　富田善之　野田宗禎　菅野了次○武田保雄　山本治

1．高温型固体電解質燃料電池は多くの利点があり実用化の期待されるものである。本研究では、その正極剤として、一連のペロブスカイト型酸化物薄膜電極を安定化ジルコニアにスッパターしその分極特性を調べた。検討を行ったのは、$La_{0.7}Sr_{0.3}MO_{3-z}$(M=Cr,Mn,Fe,Co)と$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-z}$($0 \leqq X \leqq 0.9$)の二系統である。（zは酸素欠損量をあらわす。）

2．固体電解質としてイットリア安定化ジルコニア(8%Y_2O_3)の12 mmφの焼結体を用いた。一方の側にあらかじめ、白金ペーストを焼き付け、対極及び照合電極を作り、もう一方の側にペロブスカイト酸化物をスパッタ法により薄膜として作成した。膜を800℃で結晶化させたのち、種々の温度条件でカソード分極をインターラプター法により測定した。

3．スパッター法により得られた膜は 600～800℃で 10^1～10^3 Scm^{-1}の導電率であった。スパッター膜の分極特性は膜厚に依存し、2～3μmでもっとも低い分極を示した。ＳＥＭでの観察によると、この膜厚のあたりでは、約１μmの細孔が多数みられた。図１にもっとも低い分極を示した膜厚での各、$La_{0.7}Sr_{0.3}MO_{3-z}$, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-z}$電極の800℃、空気中で測定したカソード分極特性を示す。比較のために白金電極のデータも示されている。$La_{0.7}Sr_{0.3}CrO_{3-z}$　をのぞいて、いずれも白金より低い過電圧を示した。$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-z}$は、非常に低い過電圧を示し、とくに$La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-z}$では0.8A/$cm^2$の電流密度においても、ほとんど分極を示さない程である。

しかし、膜を1000℃で結晶化させると、保持時間とともに電極の特性は劣化することが分かった。　その原因はペロブスカイト電極と電解質の安定化ジルコニアが反応し、$La_2Zr_2O_7$等を生成するためであった。そこで我々は、電極と電解質の間にプロテクターとして酸素イオン導電体膜をはさみ込んだ２層なる電極を考えた。図２に$La_{0.9}Ba_{0.1}AlO_{2.95}$(0.8μm)をはさみこんで1000℃でアニール後800℃で分極特性を調べた結果である。$LaCoO_{3-z}$の例が示してある。プロテクターとしての効果が明らかである。

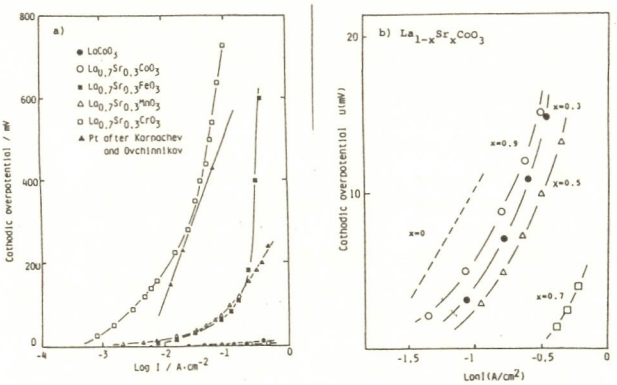


図１．酸化物膜の分極特性（上，a). b)）

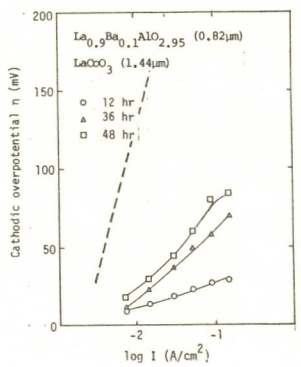


図２．プロテクターをはさんだ$LaCoO_3$の分極特性　（左）
（１０００℃アニール、８００℃ 測定）
－－－はプロテクトしない場合の分極特性

T.Tomita　M.Noda　R.Kanno　Y.Takeda　O.Yamamoto

B216　固体電解質内の温度分布と熱応力解析

日立製作所・日立工場　　川本広行

Naイオン伝導性のβ''-Al_2O_3は，ある限界電流密度Jcr以上で破損することが知られている。このJcrはβ''-Al_2O_3表面に存在する欠陥内に生じるポアズイユ圧によって規定されるとの説が支配的であるが，通常観測される大きさの欠陥(≒100μ)に対する計算値は19～155 A/cm^2となり，実測値(1～数10 A/cm^2)との間に差異がある。(1)

一方，通電下における非均一な温度上昇によって生じる熱応力も破損の原因となり得るため，平板状のNa/β''-Al_2O_3/Naセル内の温度分布Tと熱応力σ_tを次式により計算した。(2)

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda\frac{\partial T}{\partial x}\right)=0 \qquad \sigma_t=\frac{\alpha E}{1-\nu}\left(-T+\frac{1}{H}\int_{-H/2}^{H/2}T\,dx+\frac{12x}{H^3}\int_{-H/2}^{H/2}Tx\,dx\right)$$

ただし，β''-Al_2O_3の抵抗率はアーレニウスの式に従う非線形性を有するものとし，発(吸)熱源としては，ジュール熱の他にβ''-Al_2O_3/Na界面におけるペルチェ熱も考慮した。

以下に示す定数(4)を用いて計算した結果を図１に示す。熱伝導率λ(Na;74.7, β''-Al_2O_3;2 W/m°K)，熱膨張係数α(7.5×10^{-6} 1/°K)，ポアソン比ν(0.25)，ヤング率E(2.1×10^{11} N/m²)，β''-Al_2O_3の厚さH(2mm)，抵抗率(Na;20μΩcm，β''-Al_2O_3;5Ωcm@350℃，活性化エネルギ0.27eV)

図から，β''-Al_2O_3表面において最大の引張応力が生じることが分る。β''-Al_2O_3の強度は約200MPaであるので，熱応力によって定まるJcrは約15 A/cm^2となり実測値に近い。また二次元の計算結果より，表面欠陥の存在する場合や，β''-Al_2O_3表面に高抵抗の劣化層が形成された場合，β''-Al_2O_3/Na界面にぬれ性不良の境界が存在する場合には，温度分布の非均一性が増長されて，Jcrがさらに小さくなるとの計算結果も得られた。さらに，非定常の計算結果より，実験的に観測されている遅れ破壊的現象(3)が，非定常の温度上昇による熱応力によって定性的に説明しうるとの知見も得られた。

したがって熱応力は，高密度のNaイオン通電下におけるβ''-Al_2O_3の破損(Mode I Degradationと呼ばれる。)に対する大きな要因の一つであると考えられる。

(1) A.V. Virkar and L.Viswanathan, J.Mater. Sci, 18,1202(1983).
(2) B.A.Boley and J.H.Weiner,"Theory of Thermal Stress," John Wiley & Sons, 401 (1960).
(3) D.C.Hitchcock and L.C. DeJonghe, J.Electrochem. Soc., 133,355(1986).
(4) J.L. Sudworth and A.R.Tilley,"The Sodium Sulfur Battery", Chapman and Hall (1985).

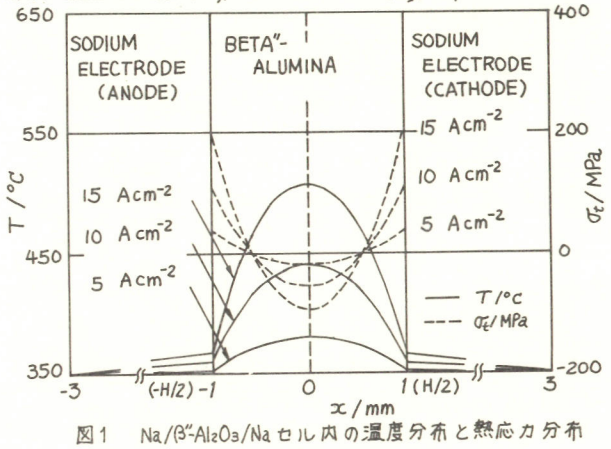


図１　Na/β''-Al_2O_3/Naセル内の温度分布と熱応力分布

Hiroyuki　Kawamoto

B217

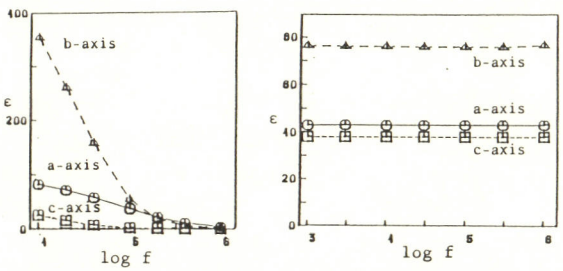
四チタン酸バリウム($BaTi_4O_9$)単結晶の誘電的性質

山梨大学工学部　○田中　功・兒嶋弘直

1．目的　　集光ＦＺ法により育成した四チタン酸バリウム（$BaTi_4O_9$：以後ＢＴ$_4$と略称する）単結晶のアニール前後において誘電特性を測定し、その結晶軸方向および周波数の依存性について検討した。

2．方法　　ＢＴ$_4$単結晶は、赤外線集中加熱炉を使用して窒素雰囲気中で育成した[1]。ＢＴ$_4$育成単結晶のアニールは、空気中で1300℃，５時間行った。電極には、In-Ga合金を用いた。誘電率の測定には、ＬＣＲメーター（ＹＨＰ model 4275A）および誘電体損測定器（安藤電機 TR-10C型）を使用して、ａ軸，ｂ軸およびｃ軸について1KHz～1MHzの周波数範囲で測定した。さらに、アニール前後で誘電特性の異なる原因をＥＳＲやＥＳＣＡにより検討した。

3．結果　　図１（ａ），（ｂ）にＢＴ$_4$育成結晶およびアニール後のＢＴ$_4$単結晶の誘電率の周波数依存性を示す。ＢＴ$_4$育成結晶は、濃青色であり、誘電率は周波数が大きくなるに従って急激に小さくなった。Ｑ値は、１以下と非常に小さくなった。ＢＴ$_4$育成結晶をアニールすると無色透明になった。その誘電率は、周波数に依存せずほぼ一定でａ軸42.9，ｂ軸76.2，ｃ軸37.8となり異方性が見られた。Ｑ値は、周波数や結晶軸によって異なるが200～1030の値をとり、アニール前に比べ向上した。ＥＳＲ測定の結果、アニール前のＢＴ$_4$単結晶から異方性のある１本のＥＳＲ信号が検出され、これは$BaTiO_3$のＥＳＲ[2]の場合と同様にＦ中心かTi^{3+}の存在によるものと考えられる。図２には、Ti 2PのＥＳＣＡスペクトルを示す。20分間Ar^+エッチングを行うとアニール前後のＢＴ$_4$単結晶のＥＳＣＡスペクトルは、よく似た波形であり、Ti^{4+}以外にTi^{3+}と思われる化学シフトが検出された(2-2,3)。以上の結果から、アニール前後におけるＢＴ$_4$単結晶の誘電特性の違いは結晶中のＦ中心によるものであると考えられる。



（ａ）アニール前　　（ｂ）アニール後

図１．ＢＴ$_4$単結晶の誘電率測定の結果

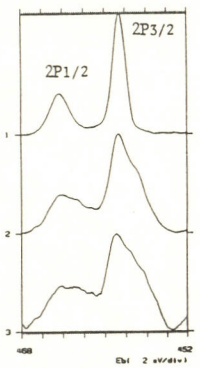


図２．Ti 2PのＥＳＣＡスペクトル
2-1:アニール後の結晶表面，2-2:Ar^+エッチングしたアニール後のＢＴ$_4$，2-3:Ar^+エッチングしたアニール後のＢＴ$_4$

1) I.TANAKA & H.KOJIMA, J. Crystal Growth, in press.
2) T.TAKEDA & A.WATANABE, J. Phys. Soc. Japan, 21, 267(1966)

I. TANAKA and H. KOJIMA

B218

水素-ハフニウム系相図のＸ線回折による研究

京都大学原子エネルギー研究所　°木村正雄，内藤静雄，馬伸真人，城野朝康

1．目的

水素-ハフニウム系はⅣa族の他の元素のそれと異なる特徴的な相図を与える。即ち，等温曲線の二相共存領域に相当する部分が単なる水平プラトーではなく、右上りプラトーとなる。このプラトーは濃度が増加すると共に，更に温度が増加すると共に傾斜が増加する。我々は既に等温曲線の理論的解析を行い上述の現象の生じる原因についての推定を行ってきた。本研究では，Ｘ線回折により実際に高温での系の状態を明らかにすることを試みた。

2．実験

10^{-9}Torrまで到達可能な超高真空装置を用いて，水素雰囲気下で高温Ｘ線回折が可能な装置を自作した。

試料室にはアルミ箔の窓を取付けＸ線が透過できる様にした。試料は直径10mm，厚さ0.3mmの円板状ハフニウムで，純度は97%である。試料を板状セラミックヒーターに固定して加熱した。試料室と本体とは伸縮可能なベローズで連結されている。

加熱した試料に，水素溜めから水素を導入して水素を吸収させ平衡になった後Ｘ線回折を行った。吸収された水素の量は水素溜めと試料室の圧力変化から求めた。温度は試料に取付けた熱電対により測定した。

3．結果

水素-ハフニウム系は水素濃度の増加と共に、α相（hcp）からδ相（deformed cubic）へと相転移する。

比較的水素濃度が低く水平プラトーの部分では，α相とδ相の両方のピークが，それぞれ濃度に対応する強度で得られた。しかし，濃度が高くなってδ相との相境界に近づいても，α相のピークは比較的強い強度で残った。この傾向は温度が高い程大きい。図に873Kと1003Kにおけるｘ線回折図型を示す。以上のことから、水平プラトーの部分だけが二相共存領域とする一般的な考え方では説明できないことが示唆された。

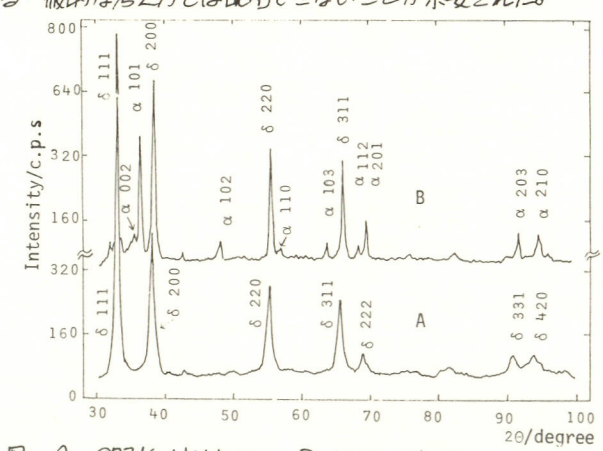


図　A　873K　$HfH_{0.69}$　B　1003K.　$HfH_{0.57}$；
どちらも水平プラトーのみ二相共存とした場合，α相：δ相＝1:6に対応する濃度

M. Kimura, S. Naito, M. Mabuchi, T. Hashino

B219

溶融酸性硫酸塩の溶解特性（Ⅴ）

山梨大工，昭和女子大　°日方　元，初鹿敏明，鈴木喬，早川保昌

1．目的

これまでの実験により、酸性硫酸塩二成分系は、１００～２００Cの範囲に融点を持ち、かつ、結晶水や熱分解によって生成する水の除去は、加熱処理だけで十分であることが判明した

今回は、二成分系酸性硫酸塩系中、最も低い融点、高い流動性と安定性を持つ硫酸水素ナトリウムーアンモニウム（モル比１：１）混合系に、硫酸水素カリウムを加えた三成分系における、硫酸水素カリウムの混合比の変化に伴う融点と構造変化と溶解度の関係を調べ、従来の硫酸水素カリウム塩、アンモニウム塩、ナトリウム塩の単独系と、各々の二成分系と、比較検討した。

2．実験

濃硫酸の入ったデシケーター中で、十分乾燥した硫酸水素カリウム（$KHSO_4$）、硫酸水素ナトリウム（$NaHSO_4 \cdot H_2O$）硫酸水素アンモニウム（NH_4HSO_4）塩の各々を組み合わせた混合系を、１６０C、２４h、また１６０C以上に融点を持つものは、その温度で２４h加熱、脱水したものを浴として用いた。この浴を冷却固化した後、粉末X線回折法により構造を調べるとともに、融点を測定した。

各種金属酸化物の溶解度は、硫酸水素ナトリウムーアンモニウム（モル比１：１）混合系に、硫酸水素カリウムの混合比を変化させて加えた三成分系に、金属酸化物を溶解し、２４hときおり撹はんしたものの上澄み液を取り、ＥＤＴＡキレート滴定法によって測定した。

3．結果

表に、$NaHSO_4$～NH_4HSO_4（１：１）混合物と、$KHSO_4$の混合比を変化させた場合の各種金属酸化物の溶解度を示した。表から、この系の最も低い融点を示す混合比（７：３）の混合物が、最大の溶解度を示すことが分かった。

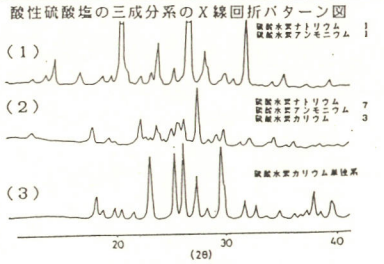
図に、$NaHSO_4$～NH_4HSO_4対$KHSO_4$の混合系のX線回折パターンで混合による系の構造の変化を示すもので（１）は、$NaHSO_4$～NH_4HSO_4（モル比１：１）（２）は、三成分系で７：３　（３）は、$KHSO_4$単独系である。三成分系の（２）のパターンのピークは、（１）と（３）のパターンのいずれかと一致することが分かった。このことから、この三成分系は、二成分系のときのように新しい中間体を作るのではなく（１）の混合系と（３）の$KHSO_4$が、ただ混合しているだけであることが分かった。

硫酸水素ナトリウムーアンモニウム（１：１）混合物と、硫酸水素カリウムの混合比を変化させた時の各種金属酸化物の溶解度変化

（g／100g）

	$NaHSO_4$ NH_4HSO_4	$NaHSO_4$ NH_4HSO_4 7 $KHSO_4$ 3	$NaHSO_4$ NH_4HSO_4 4 $KHSO_4$ 6
CuO	0.46	0.54	0.35
ZnO	0.87	1.11	0.53
CdO	0.39	0.61	0.39
PbO	0.02	0.05	0.05

酸性硫酸塩の三成分系のX線回折パターン図



H．Hikata，T．Hatushika，T．Suzuki，Y．Hayakawa

B220

歯牙アパタイトとスズイオンのイオン交換特性

（ライオン株式会社．山梨大学工学部）○谷沢善明．氏家高志．沢村邦夫．鈴木喬

1．目的　フッ化第一スズは歯質の耐酸性を増加させ，う蝕予防に優れた効果を示すことが知られている。フッ素の効果については，fluorapatiteの形成によるものと考えられているが，スズの役割については明らかでない点が多い。そこで，スズイオンと歯牙アパタイト（HAp）の反応機構を調べることにした。

2．方法　牛歯を粉砕してエナメル質と象牙質とに分離しエチレンジアミンで有機質を除いた後使用した。また，比較のために合成HAp（No.1：Ca/p=1.65，No.2：Ca/p=1.57）も使用した。

SnF_2（pH3.3），SnF_2＋フィチン酸（pH6.5），$SnCl_2$（pH2.1）の各水溶液（Sn^{2+}：2.5×10^{-3}モル/200ml）に各種のHAp 0.50g（Ca^{2+}：4.98×10^{-3}モル）を加え，25°Cで撹拌しながら反応させた。所定時間後に沪過し，各種イオンの濃度変化を，イオン電極，滴定，及び原子吸光法で測定するとともに，HApの構造変化もX線法で調べた。

3．結果及び考察　SnF_2系でエナメル質または象牙質を反応させたときのイオン濃度の変化を図1に示した。合成HApのNo.1，No.2も，それぞれほぼ同様の挙動を示した。エナメル質の場合，取り込まれたSn^{2+}と溶出したCa^{2+}の量とがほぼ等しいことから，イオン交換反応が起っていると考えられるが，象牙質ではSn^{2+}取り込み量の方が多くHAp表面への吸着の影響が考えられる。エナメル質と象牙質とで反応性が異なる原因は，結晶サイズ，比表面積の違いによるものと考えられる。またSnF_2系と$SnCl_2$系を比較すると後者の方が反応性が高い。

HApはSn^{2+}取り込み量に依存して一部非晶質化し酸性溶液中でも安定に存在していた。$SnCl_2$系で非晶質化したエナメル質を1N NaOHで処理すると取り込まれていたSn^{2+}は完全に溶出し（図2），結晶性HApが残った。また1N NaOH中には，Sn^{2+}，PO_4^{3-}が溶出したが，Ca^{2+}は溶出しなかった（図3）。この事は，非晶質生成物がSn^{2+}とCa^{2+}の固溶HApではなく，Sn^{2+}-HApと，未反応のCa-HApの混合物であることを示している。

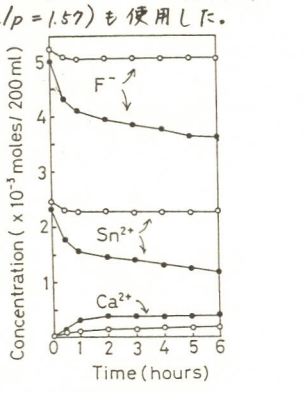


図1．水溶液中の各種イオンの経時変化

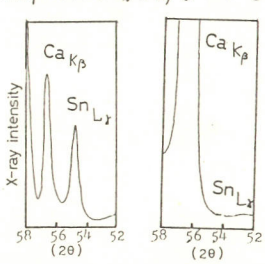


図2．エナメル質の蛍光X線スペクトル，(a)：$SnCl_2$処理，(b)：(a)をNaOH処理

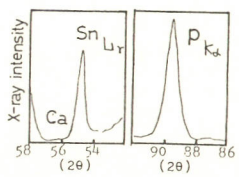


図3．NaOH沪液の蛍光X線スペクトル

Y．Tanizawa，T．Ujiie，K．Sawamura，T．Suzuki

C 会 場



電気化学反応・測定法

C102～C121
C201～C219

C102　ニッケルマンガナイトの水溶液中のアノード挙動

慶応義塾大学理工学部　○粟野　彰規，　世界　孝二，　美浦　　隆，　岸　　富也

1．目的　　遷移金属酸化物上での酸素発生反応については，これまでに数多くの報告がなされている．本研究においては，スピネル型結晶構造をもつニッケルマンガナイト複合酸化物に注目し，水溶液中の酸素発生反応に対するこれらの酸化物の活性を明らかにすることを目的とした．

2．方法　　試料酸化物は，ニッケルおよびマンガンの所定の混合比の0.1M硝酸塩水溶液をPt板上に塗布し，それぞれの組成に対応して，750～870℃において熱分解し[1]合成した．得られた酸化物の組成は$Ni_xMn_{3-x}O_4$なる組成式においてx＝0.6～1.0で，いずれの酸化物もPt上に被膜状に形成された．電極の実質表面積は，電極の二重層容量を測定することによって推定した．

アノード挙動は，定常状態の測定をするため，定電流法で測定した．電解液には Britton－Robinson 緩衝溶液を用い，またアルカリ領域ではKOH溶液を用いた．

3．結果，検討　　開回路電位は，アルカリ性から中性域では$-60\,mV\cdot pH^{-1}$，pH5以下の弱酸性域では，$-120\,mV\cdot pH^{-1}$のpH依存性を示し，後者のpH域ではイオンを含む反応が電位決定に関与していると考えられた．アノード分極下においては，電極の酸化に対応する電流は酸素発生反応より卑な電位域ではきわめて小さく，アノード分極に対して安定であると考えられた．

酸性からアルカリ性の全領域で，酸素発生によるTafel直線がほぼ$120\,mV\cdot dec^{-1}$の傾きをもって測定された．1N KOH中での電流－電位曲線から得られた酸素発生反応のTafel域の一定電位における電流密度と電極組成との関係は図2に示すようで，酸化物電極中の八面体配位の格子点を占める Mn(Ⅲ)の濃度の増加とともに電流密度が増加する傾向が見られた．しかし，$NiMn_2O_4$(x＝1.0)ではこの傾向に従わなかった．

これらの結果をもとに，酸素発生反応の活性ととくに電極組成との関係を中心に検討した．

1) D.G. Wickham, J. Inorg. Nucl. Chem. 26(1964)1369.

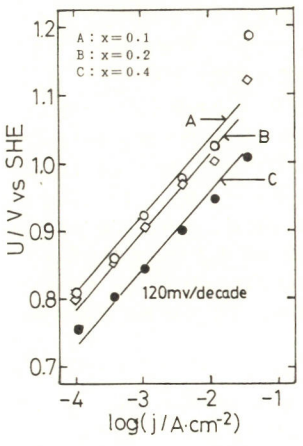


図1　$Ni_xMn_{3-x}O_4$ の電流電位曲線

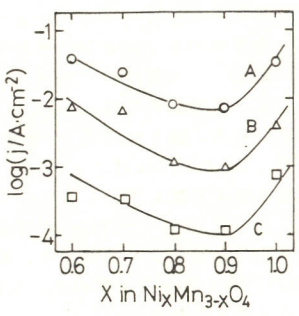


図2　x値と電流密度の関係
A：0.8V B：0.9V C：1.0V

Akinori AWANO,　Kouji SEKAI,　Takashi MIURA,　Tomiya KISHI

C103　水溶液中におけるマンガナイト上での酸素発生反応

慶応義塾大学理工学部　○世界　孝二，　美浦　　隆，　岸　　富也

1．目的　　スピネル型の結晶構造をもつ複合マンガン酸化物の電極挙動については，前報[1]において種々の組成をもつ銅マンガナイトについて，そのアノード挙動について述べた．そして，とくにアノード溶解反応の組成依存性とその酸素発生反応に対する影響を明らかにした．

本研究においては，さらに酸化物上での酸素発生反応に注目して，その反応機構を電極組成との関連において究明した．

2．方法　　試料電極は銅とマンガンの硫酸塩の所定の組成比の混合水溶液に水酸化ナトリウムを加えて得られる沈澱物を乾燥，焼結することによって作成した．また比較のために，平滑白金板を基板として，硝酸塩を熱分解することにより作成した薄膜を用いた．電極組成は $Cu_xMn_{3-x}O_4$なる組成式においてx＝1.0～1.5であった．

電流と電位との関係は，インターラプター法によりIR補正して得た．また電極表面の実質表面積を評価するため交流インピーダンス法により電気二重層容量を測定した．測定はすべて窒素雰囲気，25℃とした．

3．結果および検討　　焼結体$Cu_xMn_{3-x}O_4$について，0.1NKOH中における電位と電流との関係を図1に示した．この図において電流密度は，電気二重層容量から実質的表面積を推定して求めた．ここでTafel直線は電極組成xの減少とともに卑な電位に移行していることが分かる．これは前の報告と同様に酸化物中の八面体配位の格子点を占める Mn(Ⅲ)の濃度変化に対応しており，この場合も酸素発生反応の活性点は八面体配位の Mn(Ⅲ) であると推定された．x＝1.0から1.2の電極については，前報の $Ni_xMn_{3-x}O_4$ とも同様の傾向を示した．Tafel勾配は約120mV/decであった．これに対しx≧1.3のものについてはさらに大きい値を示した．

つぎに一定電流密度における電位と水酸イオン濃度との関係を図2に示した．この図から OH^-の電気化学反応次数は2であることが分かった．これらの結果を基にして酸素発生反応の機構を解析した．さらに，電極組成によって変化すると考えられる活性点の密度との関連を検討した．

1)　世界ら，電気化学協会第53回大会講演要旨集 F202

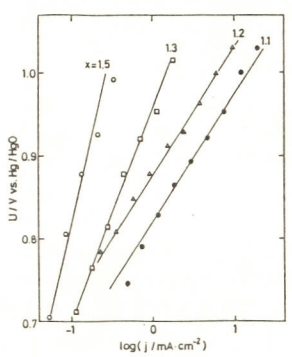


図1　電位と電流との関係

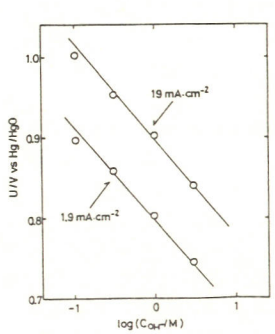


図2　分極電位と水酸イオン濃度との関係

Kouji SEKAI,　Takashi MIURA,　Tomiya KISHI

C104　クロムを主体とする複合酸化物電極の挙動

慶応義塾大学理工学部　○上井　敏治，美浦　隆，岸　富也

1．目的　近年，遷移金属酸化物系の不均一レドックス触媒が注目され，中でもチタンをCr_2O_3で被覆した電極については，有機物の電解酸化反応が報告されている[1]．本研究ではCr_2O_3の酸化溶解性を抑える目的でクロム酸化物の複合化を考え，Zn－Cr二元系複合酸化物をとりあげ，その電極挙動について調べた．

2．方法　$CrCl_3\cdot 6H_2O$と$2NH_4Cl\cdot ZnCl_2$とを y＝［Zn／Cr原子比］＝0～2で混合した水溶液をチタン板に塗布し，650℃で熱分解して試料電極を作成した．これらはX線回折法で同定した．おもに1M H_2SO_4を電解液とし，25℃，窒素雰囲気下で電流－電位曲線の測定などを行った．

3．結果　X線回折の結果，y＝0.5の試料では$ZnCr_2O_4$が，y＝2の試料ではZnOと$ZnCr_2O_4$とが生成していることが分かった．図1にCr_2O_3電極についての1M H_2SO_4中および1M イソプロパノール（IPA）＋1M H_2SO_4中での分極曲線を比較して示した．2.0V付近に見られる電流ピークは，Cr(Ⅲ)からCr(VI)への酸化に対応するものと考えられ，IPAの存在により増加する．式(1)および(2)に示すように，Cr_2O_3がレドックス触媒として働き，IPAの酸化反応が進行すると推定される[1]．

$$[Cr_2O_3]_s + 3H_2O \rightarrow 2[CrO_3]_s + 6H^+ + 6e^- \quad (1)$$

$$2[CrO_3]_s + 3(CH_3)_2CHOH \rightarrow [Cr_2O_3]_s + 3(CH_3)_2CO + 3H_2O \quad (2)$$

Toshiharu UWAI,　Takashi MIURA,　Tomiya KISHI

図2に y＝0.5の試料電極についての結果を示したが，図1の場合に比較して，1M H_2SO_4 中のCr(Ⅲ)からCr(VI)への酸化電流が抑制されることが分かる．さらに，IPAによる電流の増加が認められる．ピーク電位は 約0.25V卑方向にシフトしており，IPA酸化反応がより容易に進行する可能性があることが分かった．さらに，Zn－Cr複合酸化物のアノード挙動を電極組成に関連して検討した．

1) F. Beck et al., Electrochim. Acta 29(1984)1569.

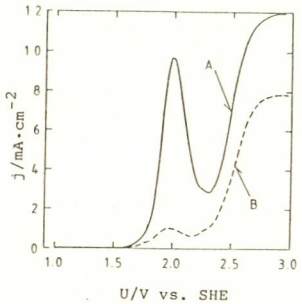


図1　Ti／Cr_2O_3のアノード分極曲線
A：1M H_2SO_4＋1M IPA中
B：1M H_2SO_4中

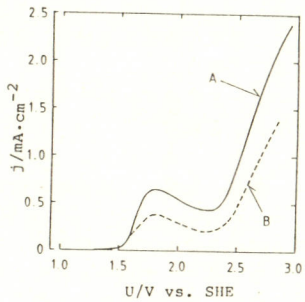


図2　Ti／$ZnCr_2O_4$のアノード分極曲線
A：1M H_2SO_4＋1M IPA中
B：1M H_2SO_4中

C105　反応性スパッタ蒸着法によって作製した窒化ジルコニウム薄膜電極の電気化学的特性

大阪大学基礎工学部　○東　正志・中戸義禮・坪村　宏

1. われわれはこれまでにTiN，NbNなどの遷移金属窒化物薄膜の電極特性について調べ，NbNではNbと異なり酸素発生反応が効率よく起こることを報告した[1]。今回は窒化ジルコニウム（ZrN）薄膜電極の電気化学的特性について報告する。

2. ZrN薄膜は反応性スパッタ蒸着法で作製した。すなわち，炭素基板を研磨・脱脂後，スパッタ装置内でN_2プラズマエッチし，この上にZr板をターゲットとしN_2雰囲気中（6.5×10^{-3}Torr）でスパッタ蒸着した。得られた膜の表面状態はX線回折，ESCA（島津，ESCA750），SEM（日石，ALPHA30A）を用いて調べた。また，電気化学的特性はすべて室温で測定した。

3. 作製した薄膜の化学組成をESCAによって調べた結果，Zrに対するNの原子比は0.7±0.02という値となり，スパッタ条件によらなかった。また膜の表面は空気により酸化されていた。SEMによる観察の結果，ZrN膜は粒状構造をもつ基板表面をかなり均一におおっており，粒子構造は確認できなかった。膜のX線回折パターンにピークは見られず，アモルファスの膜であると考えられる。

作製したZrN薄膜電極は酸性やアルカリ性の水溶液中でも安定で，定常的にH_2発生やO_2発生を起こすことができた。図1実線に0.5M H_2SO_4 中でのI-E特性を示す。図中には比較のためZr金属電極の曲線も示した（点線）。Zr金属が1回目の掃引で酸化電流を流して不働態化するのと異なり，ZrN電極は図1の曲線を描き続けた。図中0V付近の電流は炭素基板によるものであり，膜のピンホールを通じて電解液が膜内部に侵入している

M. Azuma　Y. Nakato　H. Tsubomura

ことが推察できる。酸性水溶液中でのO_2発生に対する電極触媒能はあまり高くなかった。

図2には1.0M KOH水溶液中でのO_2発生に対する電極特性（電流規制法で測定）を示す。図中には白金やNiについて測定した結果も合わせて示した。平滑白金板はもとより，アルカリ性水溶液中でのO_2発生に高い電極触媒活性を有することがわかっているNi板に比べ，ZrNが充分高い触媒活性を示すことがわかった。またZrN電極はCl_2発生反応に対しても白金等に匹敵する電極触媒能を示し，新しい電極材料として期待できる。

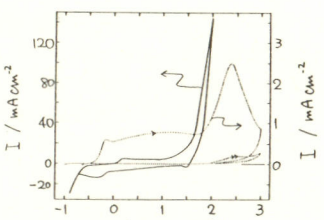


図1．0.5M H_2SO_4中での ZrN(実線)とZr(点線)のI-E特性　dE/dt＝50mV/S

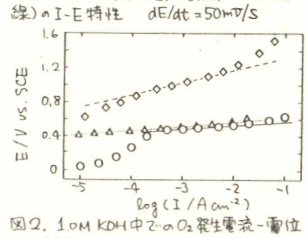


図2．1.0M KOH中でのO_2発生電流-電位特性，ZrN(○)，Pt(◇)，Ni(△)

このZrN薄膜電極は膜内部への電解液の侵入と，それに伴なう基板上での気泡発生反応のせいで徐々に剥離してくる。今回の実験では100mA cm^{-2}で30分ぐらいの安定性しか得られなかったが，基板と膜厚を工夫することにより充分安定な電極を作製することができると考えられる。

1．東正志ら，電気化学会　85秋B223，86春B203

C106　鉄・ニッケルおよび銅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、姜祥春、佐藤教男

目的：白金および金電極表面応力変化の圧電応答から零電荷電位（ｐｚｃ）、電気二重層の構造、酸素吸着過程等に関する情報が得られる事をすでに報告した[1)-2)]。貴金属電極に比べて鉄系金属電極では、アノード分極中に活性溶解および不働態化が起きる。本研究では、鉄、ニッケルおよび銅電極について、どのような圧電応答曲線が得られるか検討した。
方法：鉄、ニッケルおよび銅箔(10μmx5mmx25mm）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を張りつけ、その上にエポキシ樹脂とシリコンシーラントで二重被覆して表面応力測定用電極を作製した。実験には脱気したpH8.4のホウ酸塩水溶液および0.1mol・dm^{-3}の硫酸ナトリュウムを含むホウ酸塩水溶液を使用した。金属電極の分極曲線を動電位法(16.7mV・s^{-1}）により測定すると同時に、微少交流電圧(10mV,320Hz）を重畳することにより発生した表面応力変化を圧電素子からの電気的信号としてロックインアンプにより検出した。裸の貴金属電極では、原理的に圧電素子からの電気的信号の振幅|A|は表面応力γの電位微分δγ/δEに比例し、電気的信号の位相φは表面応力変化の方向を示す。

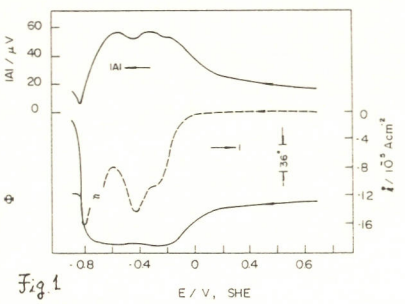


Fig.1

結果：pH8.4のホウ酸塩水溶液における鉄、ニッケルおよび銅電極の圧電応答の感度はいずれも低いが、硫酸ナトリュウムを添加すると感度が増加する。Fig.1およびFig.2にそれぞれ不働態化した鉄および銅電極の硫酸ナトリュウムを含んだホウ酸塩水溶液におけるカソード還元中の圧電応答曲線を示した。皮膜の還元にともない|A|の極大とφの急激な変化および裸の金属表面でのｐｚｃに相当する|A|の極小とφの急激な変化(180^0）がみられる。

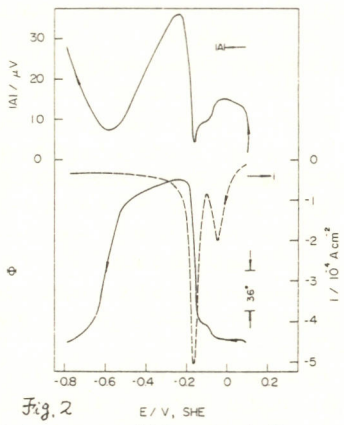


Fig.2

1)M.Seo,T.Makino and N.Sato,J.Electrochem.Soc.,133, No.6,1138(1986)
2)電気化学協会、1986年春季大会

Masahiro Seo,Jiang Xiang Chun,Norio Sato

C107　アルカリ性水溶液中における金電極の電気化学挙動

（徳島大学工学部）　○松井　弘、岡本照彦

目的　酸性溶液中での金電極の電気化学挙動はかなり詳しく報告されているが、アルカリ性溶液中での挙動はまだ十分明確でない。この研究においては、アルカリ性溶液中における金電極の特異な陽極挙動について調べた。

方法　99.99%の金線を作動極とし、主として1 mol dm^{-3}水酸化カリウムを支持電解質とした。金電極の挙動は通常の電位走査法で調べ、測定に先立って、0 - 1.8 Vの電位範囲を1 V・s^{-1}の速度で数回電位走査することによって電極表面を清浄化した。実験中における電極表面の荒れの程度は、0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4中1.8 Vで形成される吸着酸素層の還元電気量から評価した。

結果　金酸化物（Ⅲ）は両性であるので、強アルカリ性溶液中で高電位においては金が金酸化物（Ⅲ）となり溶解することが予測できる。しかし、0.06 V・s^{-1}程度の小さい速度で貴の方向に電位走査しても、電極の溶解に対応する波はほとんど認められなかった。しかし、金電極をあらかじめ約 - 0.05 V以下の電位に保持した後貴の方向に電位走査すると、約 1.6 - 2.0 Vの電位範囲に新しい酸化波（以下、この波をAと呼ぶ）が現われる（図1）。Aを観測した後直ちに卑の方向に電位走査したが、水素発生に至るまでにAに対応する還元波は認められなかった。保持電位が約 - 0.1 V 以下の時には保持期間中に水素が発生したが、溶存水素の存在だけではAは現われなかった。

図1に示されているように、Aは対称性の良い鋭いピークであり、ピークの形から反応速度はかなり大きいものと推測された。0.06 - 0.6 V・s^{-1}の範囲では走査速度の平方根にほぼ比例してピーク電位は増加した。この範囲では、走査速度によってAの酸化電気量（Q_A）はほとんど変化せず、保持時間の増加とともにほぼ直線的にQ_Aは増加した（図2）。保持時間が2時間の時のこの電気量は吸着酸素層の形成に要する電気量の約1000倍であり、Aは酸化物層形成によるというよりもむしろ、保持電位で活性化された金電極の溶解によるものと推測される4，1および0.1 mol dm^{-3} KOH、0.2 mol dm^{-3} K_2CO_3、0.2 mol dm^{-3} K_2CO_3 + 0.2 mol dm^{-3} $NaHCO_3$の溶液を用いて溶液のpHの影響を調べた結果、pHが約13の時にAの大きさは最大となった。また、10 - 50 ℃の範囲では温度の高いほどAは大きかった。

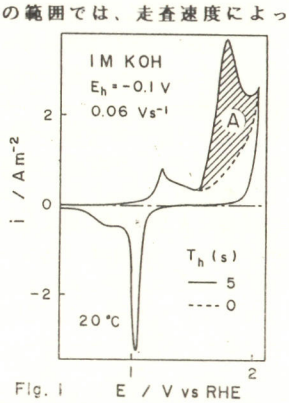


Fig. 1

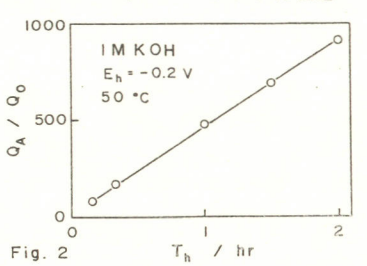


Fig. 2

H. Matsui,　T. Okamoto

C 108

ニトロベンゼンの還元反応からみた金電極の二つの表面状態

化学技術研究所　西原千鶴子　新藤斎

〔目的〕ニトロベンゼン（NB）の還元の際に、そのアニオンラジカル（NB^-）が観測されるということは古くから知られている。アルカリ性水溶液中、金電極上での実験により、NB だけでなくニトロソベンゼンアニオンラジカル（NSB）も観測される事が分かった（C.Nishihara and M.Kaise, J.Electroanal.Chem.,149,287(1983)）。この2つのラジカルは異なった前処理条件に対応して生成するので、その差が金電極のどのような表面の状態に対応しているかを調べた。

〔方法〕約1mM NBを含む0.1M KOH 水溶液を用いて、サイクリックボルタンメトリー（CV）、回転リング・ディスク電極法（RRDE）および光透過型薄層電解法（OTTLE）を適用した。ラジカル種は、フロー系を用いてESRにより測定した。支持電解質のみを含む溶液を用いた交流インピーダンス法により電極／溶液界面の微分容量を求めた。

〔結果〕種々の電位領域で走査を行ったCVの結果から、NBの還元挙動について2つの異なった状態があることがわかった。RDEを用いた電流－電位曲線で示したものが図1である。電極にアルミナによる研磨のみを施した場合、2段波が観測される。図1の実線部分のみで電位走査を行うと再現性のよい曲線が得られ、CVから可逆である事が分かる。この状態をAと呼ぶことにする。実線部分を越えて走査すると、この曲線はもはや再現しなくなる。

+0.5V(vs.SCE)までの走査を繰り返すか、−2.0Vに保って水素発生処理を行うと図1の1段波が得られる。この状態をBと呼ぶ事にする。

ESR測定により状態AではNB^-が、状態BではNSB^-が観測された。OTTLEでの全電解の際には、状態AではNB^-を経由して、状態Bでは直接、フェニルヒドロキシルアミン（PHA）を生成することがわかった。

支持電解質のみを含む溶液を用いて求めた微分容量の電位依存性を図2に示した。状態Aでの値（△）は、状態Bでの値（○）とくらべて、零電荷点付近で小さく、電極表面への中性分子の吸着を示唆している。状態Bでの曲線は特異吸着しない支持電解質中のものと一致している。

電極として水銀を用いた場合が状態Bに対応し、inhibitorと称する界面活性剤を添加した場合が状態Aに対応している。即ち、状態Bでは生成したNB^-が直ちに不均化反応を起こしNBとPHAになるため、全体として4電子還元によりPHAを生成するのに対して、状態AではNB^-が比較的安定に存在する。

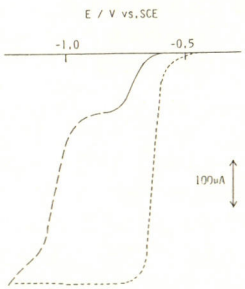


図1

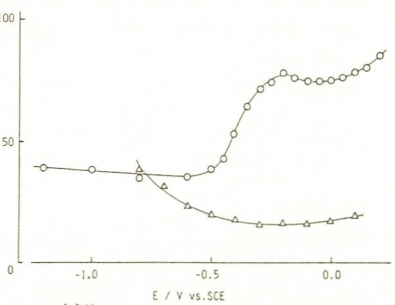


図2

C.Nishihara, H.Shindo

C 109

金・銀電極における結晶ひずみと水分子吸着及び臭素イオン吸着の関連

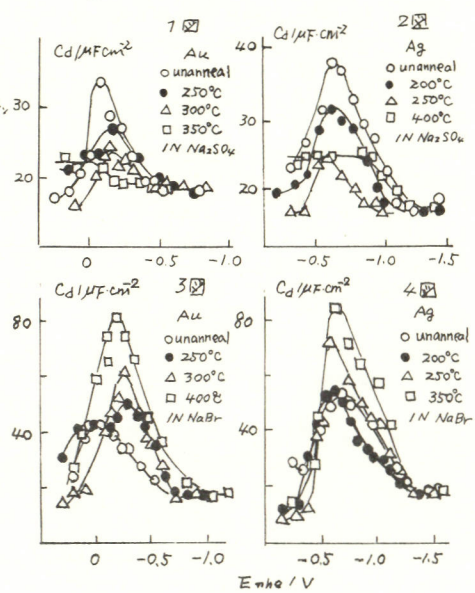
北海道大学触媒研究所　大森唯義

〔目的〕結晶ひずみのある金、銀電極にダイポール吸着する水分子は塩素、臭素イオンの特異吸着を阻害することを、電気二重層の微分容量の測定から推測し、昨年の秋季大会で報告した。今回は、焼鈍温度を変えて処理したいくつかの電極で、上記実験をより詳細に調べた結果、上記の推測を支持する新たな結果を得た。

〔方法〕電気二重層の微分容量は Galvanostatic transient 法で行った(1)。結晶ひずみのある電極は機械的に切断した面を試験電極に用いたものである。

〔結果〕金、銀電極とも、結晶ひずみのある電極（未焼鈍電極）では、1N Na_2SO_4 溶液で、微分容量－電位曲線にそれぞれの零電荷電位近傍で水分子のダイポール吸着によるハンプがあらわれる。このハンプは焼鈍温度の増大と共に消失していくがその変化は結晶ひずみが失われる温度領域（250°C前後）で特に著しい（1,2図）。一方、結晶ひずみのある電極では、1N NaBr 溶液で得た微分容量－電位曲線は Na_2SO_4 の場合と比べてそれ程変化を示さないが、結晶ひずみが失われてくる温度領域の焼鈍で、ハンプは著しく増大し、臭素イオンの特異吸着がおこることを示している。特に金電極の場合、250°Cで焼鈍した電極で、水分子吸着と臭素イオン吸着を示すニつのハンプが観測される。しかしそれ以上の温度では、水分子吸着のハンプは消失し、臭素イオン吸着によるハンプはさらに増大し、再び一つのハンプとなることがわかる。この結果は水分子ダイポールの吸着の減少と共に、臭素イオンの吸着が増大すること、即ち吸着した水分子ダイポールの臭素イオンの特異吸着に対する阻害効果を示している。銀電極ではニつのハンプの分離はみられないが、これは水分子吸着及び臭素イオン吸着によるハンプの極大電位が金電極よりも近いためとみられる。

文献
(1) T. Ohmori
J. Electroanal. Chem., 157 (1983) 159.



Tadayoshi Ohmori

C 110

白金超微粒子触媒電極の粒子サイズ効果

山口大学工学部　○藤井雄一，高須芳雄，松田好晴

1．目的　金属は、直径が5nm 以下の超微粒子になると触媒特性はバルク金属のものとは大きく異なる。これは、表面の電子状態や低配位数表面原子の割合及び表面に露出している結晶面等が異なるためと考えられる。しかしながら、これら超微粒子が電極触媒特性に与える影響については、未だ不明な点が多い。本研究は、モデル触媒法，すなわち平面担体上に金属を少量真空蒸着し超微粒子を作製する方法を用いて、水素の吸・脱着挙動及びメタノール、ギ酸の酸化挙動と金属粒子サイズとの関係を明らかにしようとするものである。

2・方法　白金モデル触媒電極は、円柱状グラシーカーボン（東海カーボン㈱製 GC-10，直径 5.3mm，以下GCと略記）の底面をアルミナ懸濁液（ 0.3μm^{ϕ}）を用いてバフ研磨した後、洗浄し、この上に白金を真空蒸着して得た。その時の蒸着量は、水晶式膜厚計にて測定した。電解液は、 0.05 mol dm^{-3} H_2SO_4とし、メタノール及びギ酸の酸化実験の際には、それらを 0.1 mol dm^{-3} となるように電解液に加えた。

3・結果　図１にPt/GC モデル触媒電極及びPt線電極の硫酸水溶液中におけるサイクリックボルタモグラムを示す。これらのボルタモグラムは、-0.240 V～+0.940 V（vs.SCE）の電位範囲を500mV/s で三角波多重掃引し、その掃引時間効果（ aging 効果）を見たものである。Pt線電極では電解初期から水素脱離ピーク P_{a1}，P_{a2}，P_{a3}を観察することができる。Clavilier らは、 P_{a1}，P_{a3}をそれぞれ (110)，(100)面に対応するピークとしているが、 P_{a2}の帰属は明確ではない。Pt/GC 触媒電極では P_{a3}は電解初期においてショルダー状であるのに対し P_{a2}は明瞭に観察される。図１に示したように掃引時間の増加，つまりcycle 回数の増加に伴い P_{a3}が顕著になる。cycle 回数が増加すると白金粒子サイズは増大すると考えられるため、 P_{a2}は微粒子において特に安定なピークであり、 P_{a3}，つまり (100)面は白金粒子サイズが小さくなるほど存在しにくい面とみられる。 P_{a2}が (100)面に類似の結晶面に対応するのかそれとも (100)面からの水素の脱離であるが吸着型が異なるものであるのかは、この限りでは断定できない。

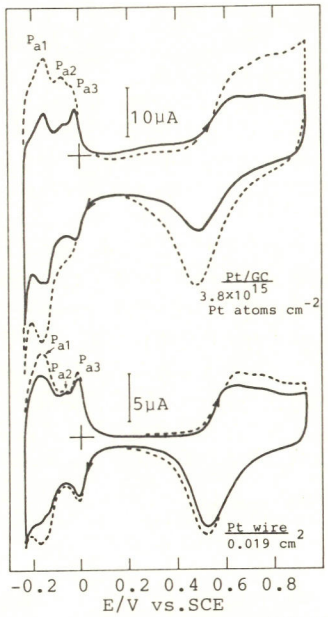


図1．Pt/GC 及びPt電極のC.V.(100mV/s).
aging(500mV/s)；破線=10 min
実線=240 min

Y.Fujii, Y.Takasu, Y.Matsuda

C 111

中性及びアルカリ性溶液中での白金電極へのCO吸着の赤外反射法による観測

（北大触媒研）国松敬二

1．目的：酸水溶液中で一気圧のCO圧の下で白金電極上に吸着したCOの吸着状態については赤外反射法による詳細な結果をすでに報告した[1]。これらの結果によれば，COは大部分Linear 型の吸着状態をとるが，吸着電位を水素領域に設定するとBridge型の吸着COの割合がふえることが明らかになった。今回は，溶液を中性あるいはアルカリ性にすることによりCO吸着電位を更に負側に移動して観測した結果，Linear あるいはBridge というCOの吸着状態に電極電位が重要な役割を果していることを見い出したので，その結果につき報告する。　2．方法：吸着COの赤外吸収スペクトルの観測はFT-IR あるいは回折格子型の赤外分光光度計に偏光変調方式を導入して行なった。セルはCaF_2プリズム型窓を用いた薄乃型のもので，入射角は約70～75°である。電解液は 0.2M K_2SO_4，及びそれにKOH を加えたもの，0.2MKOH を用いた。

3．結果：図１に 0.2M K_2SO_4中での，吸着COのスペクトルの電位依存性を示す。COは0V(NHE)で吸着させ、電位を負側にシフトさせてスペクトルを観測した。スペクトルは明瞭に2つの成分を有し，2000～2100 cm^{-1}の成分はLinear型COに，1800～1900 cm^{-1}の成分はBridge型 の吸着COに対応する。特徴的なことは，これら2つの成分の吸収強度が電極電位に大きく依存することで，より負電位側で Linear型COの吸収強度が大きく減少する一方，Bridge型の吸着COの吸収強度は逆に増大する。この様子を定量的に示したのが図2で，図1より求めた吸収の積分強度の電位依存性が示されている。これらの結果は，負電位側でBridge型COの占める割合が白金表面で増大することを示している。また，図1に示されたスペクトルの電位依存性は可逆的であることも確かめられた。更に，このような電位依存性は，COを吸着させた後，溶液中からCOを追い出した後でも再現することより，Linear 及びBridge型吸着COは相互に変換することも確かめられた。

図 1.

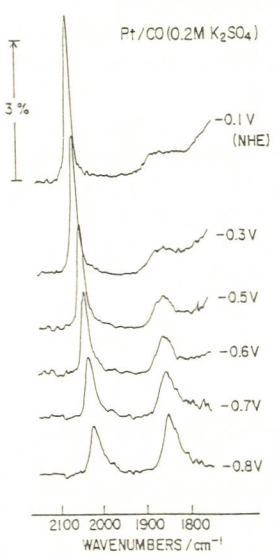
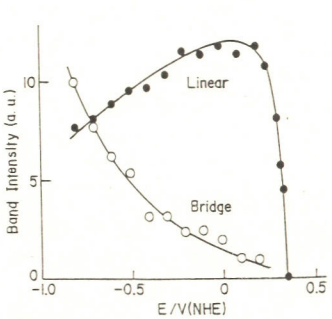


図 2.



KUNIMATSU KEIJI

C 112

Pt電極におけるCO酸化

(北大理) 喜多英明

1. メタノール酸化に関連して Pt極におけるCO酸化に注目し，その速度と吸着阻害種の関係，疎性および Sn^{4+} の影響について調べた．

2. 3極式セルを使用．参照電極は可逆水素電極．試験極は白金箔もしくは白金線．溶液は $HClO_4 + NaOH = 0.1M$ でHe飽和で使用．測定は通常の電気化学的な手法による．室温．Sn^{4+} は Cl^- freeの状態で使用．

3.

a) ボルタモグラム 酸・塩基中の比較から，COは酸中で強く吸着し酸素領域でも表面酸素は現れないこと，塩基性溶液で容易に酸化されることがわかる．

b) 吸着種 所定電位でCO吸着後溶存COをHeで置換しボルタモグラムをとると図1に示すように，酸中(a)でI，IIの吸着種が存在し 塩基性溶液中(b)でIに類似した吸着種が存在することがわかる．IIの位置は浮動し，最終的には鋭い形を保ったままIと重なる．I，II共走査速度依存性あり．

c) 定常分極 Tafelプロットを図2に示す．縦軸はRHEに対する電位を示す．酸中の電流は2桁程度小さく，IIが除去される0.8V以上の電位で急激に大きくなる．IIが存在しない塩基性溶液では大きな電流が流れ低電流密度領域でTafel線が成立する．限界拡散電流は 1~2 mA cm^{-2} であった．

d) Sn^{4+} の影響 酸中で Sn^{4+} (~1mM) の影響をみたが，ボルタモグラム (図3の1) の変化はなかった．しかし，CO free で所定電位に2分分極しSn析出の操作をしてからボルタモグラムをとると，図3に示すように大きな触媒(COの)効果が認められた．このときの吸着種は図1bに類似し，IIは存在しなかった．また定常分極のTafelプロットは 図2の0.1M NaOH のものに近く，0.75Vより正の領域で電流が落ち込み以後 0.1M $HClO_4$ のものと一致する．別に求めたSnの吸着量は極めて少なかった．

図1

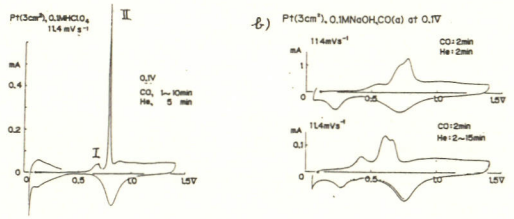


図2

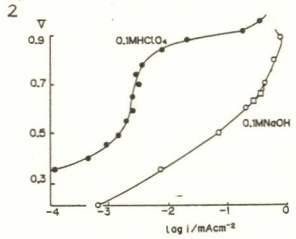
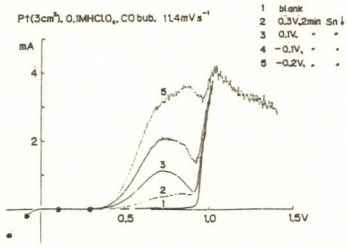


図3



Hideaki KITA

C 113

白金単結晶電極におけるCO酸化

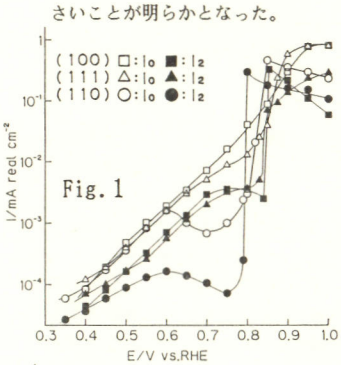
山梨大学工学部 ○古屋長一、本尾 哲

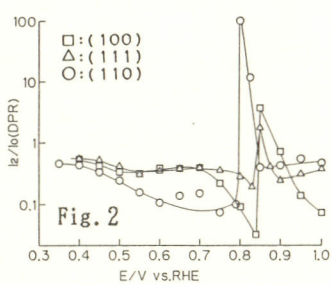
〔目 的〕CO酸化に対する表面構造依存性を白金単結晶の基本低指数面(111)、(110)、(100)上で調べた。

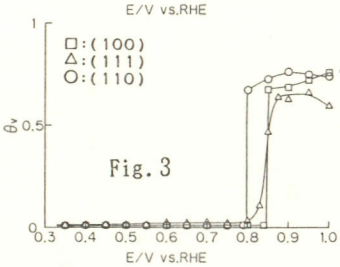
〔方 法〕1atmのCOを飽和させた、40℃ 0.5M H_2SO_4 に単結晶表面のみを電解面に触れさせる表面ディップ法でCO酸化電流値を測定した。測定ごとに電極は1500℃、5sec加熱後H_2中で冷却し原子的平滑面とした。ディップ直後の電流値からIoを、2分後の電流値 I_2 を測定後、5V/s で水素吸着サイトとCO酸化のボルタモグラムを測定した。参照電極は水素電極(RHE)である。

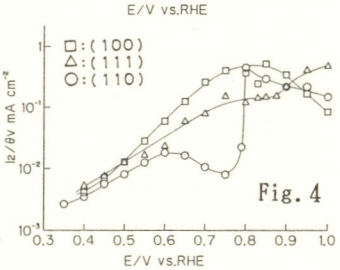
〔結 果〕CO酸化電位とそれぞれの面におけるIoと I_2 をFig.1にしめした。Ioは0.6Vより卑な電位ではほとんど面による差はない。0.6Vより貴な電位で (100) > (111) > (110) となる。I_2 は (111)、(100) 面においてはあまりかわらないが、(110) 面では他の面に比べ小さい。I_2 は 0.8~0.85V で急激な上昇がある。この急激な上昇は (110) が0.8V、(100)、(111) は0.85V である。不活性化の尺度である I_2 / Ioの値はFig.2に示すようにあまり小さくならず (111) ≃ (100) > (110) となっている。一方、(110) では0.8V、(100)、(111) では0.85V で I_2 / Ioは1より大きくなっており、Ioよりも I_2 の方が大きくなる。これはFig.3に示す θ_v の増大と一致する。どの面も0.8Vより卑な電位では1%程度の空サイトしかもたない。しかし上記電位より貴になると60%以上となる。すなわちこの電位で表面にはじめ吸着したCOがあとから吸着する酸素によって酸化され、表面に吸着していたCOの被覆率が急激に小さくなり活性が急増したためである。Fig.4に空サイト基準の活性 I_2/θ_v を示す。空サイト基準の活性は (100) > (111) > (110) となるが0.5Vより卑な電位では面の差は少ない。(100)、(111) 面における空サイト当りの活性は I_2 にあった電位による急激な変化がなくなっている。0.8Vより卑な電位でのIo、I_2 の小さな値は空サイトが著しく少ないためである。

以上のことからCO酸化に対して白金単結晶電極の表面構造依存性は小さいことが明らかとなった。









N. Furuya, S. Motoo

C 114　エチレンの接触還元に対する白金触媒への ad-atomの効果

山梨大学工学部　古屋長一、○板谷　哲、本尾　哲

〔目　的〕エチレンの接触還元反応において、白金触媒の各種 ad-atomの効果について調べた。電気化学的エチレン還元反応においては、Cu、Ag、Pb、Bi等の ad-atomによる反応速度の向上がみられる。また、電気化学的ではない純水中での接触還元反応においても、同様に、Cu、Ag、Pb、Bi ad-atomによる反応速度の向上がみられた。今回は、接触還元反応を水分子の存在しない気相で行い、種々の ad-atomによる反応速度への影響を調べ、電気化学的、および純水中での結果と比較検討した。

〔方　法〕白金触媒は、5cm × 1cmの白金網（50メッシュ）である。

白金網上への ad-atomの析出は電析で行う。電解液は、0.5mol／ℓ硫酸、各種 ad-atomの溶液は、$CuSO_4$、Bi_2O_3、$HgSO_4$、Ag_2SO_4、$Pb(NO_3)_2$の各0.5mol／ℓ硫酸溶液で10^{-3} mol／ℓ（Ag_2SO_4は 4×10^{-4} mol／ℓ）の溶液を用い、電析を行った時の濃度は 2×10^{-7}～ 5×10^{-6} mol／ℓであった。被覆率（θ）は、水素波より求めた。反応は40℃、 200cc丸底フラスコに白金網を入れ、真空とし、ガス混合装置により、エチレン：水素が1：2となったガスを導入し、圧力センサーによって読みとった内圧の変化と反応時間にから、速度定数を求めた。各被覆率の反応速度定数を$\theta=0$ 、すなわち、表面の清浄な白金の反応速度定数で割ったものを、触媒活性と呼ぶことにした。

〔結　果〕$\theta=0$ の場合、気相での反応速度は、液相の 100倍であることがわかった。各 ad-atomの被覆率と触媒活性の関係を図1に示す。Cuの触媒活性が大変高く、最大活性は$\theta_{Cu}=0.103$ のときに、$\theta=0$ のときと比べて16倍となった。Agは$\theta_{Ag}=0.0457$のときに 2.9倍となった。Pb、Hg、Biは、活性の向上がなく、$\theta=0.1$ 付近で$\theta=0$ の 1/3 以下となった。次に、液相と電気化学的の結果を図2、図3にそれぞれ示す。

この結果から、CuとAgは、どの方法によっても ad-atomによる触媒活性の向上が認められた。また、気相の反応速度が液相の 100倍であることから、ad-atomの効果とは別に、水分子が反応を抑制しているとみられる。Hg、Pb、Biは、電気化学的および液相では、 ad-atomの効果が認められたが、気相の反応では、 ad-atomの効果は全くみられず、少しでも ad-atomが付くと、触媒活性は、$\theta=0$ のときよりも著しく低くなった。このことは、Hg、Pb、Bi等は、触媒毒として知られており、水分子がなく、水素やエチレンが直接触媒に接する気相の場合は、それが触媒毒として働き、白金の触媒作用をも奪ってしまったと言える。従って気相における接触還元では、通常、触媒毒と言われている原子は、 ad-atomとしての触媒活性向上の機能は有しないと言える。

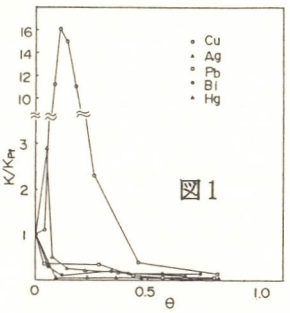


図1

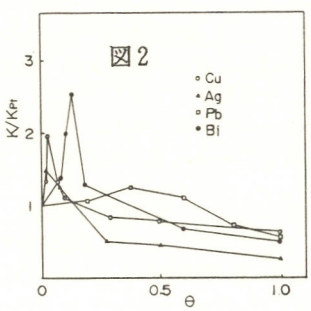


図2

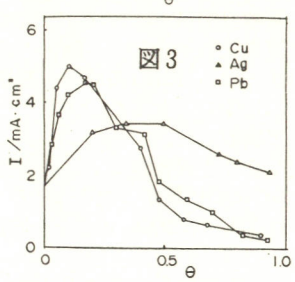


図3

N. Furuya,　S. Itaya,　S. Motoo

C 115　Ｐｔ－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　固体高分子電解質(以下SPE)膜の基礎的データによるとSPE膜中の溶媒（ここでは水）が膜の電解質としての性能発現に重要な役割をはたし、イオン選択性は膜の構造がchannelled cluster型であることから現れる性質であり、クラスター中の水はバルク中の水とは異なった状態にあることがIRやNMRの結果からわかっている。すなわち、水素結合が切れた水が疎水性の-CF_2-CF_2-と接している状態が実現している。　一方、電解用分離膜に電極を埋込むと工学的有利さと共にガス電解の効率を飛躍的に増加させうる可能性があるため、SPE膜にPt電極を埋め込んだPt-SPEが開発され、水電解に応用されている。先に述べたSPEの物理化学的特性に注目すると、図1にあるように膜内に埋め込まれたPtが電極(Pt-SPE)として作用したときには、溶液バルクと接したPtとは異なった挙動を示すことが期待される。また別にメタノール（MeOH）燃料電池のアノード反応、MeOH電解酸化反応

$$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e \quad (1)$$

の標準電極電位は～50mV（同一溶液中の水素電極電位基準ＲＨＥ）であるのでこの反応を十分速く行わせる電極触媒があれば、有用かつ安価な燃料電池として有望であるが、高性能の電極触媒はまだ見いだされてはいない。金属電極として最も活性なPtでも実用に耐えうる性能を示さないため、Ptを第二物質Sn,Ru,Ir等での修飾により高活性の電極が見出だされている。この活性増大のメカニズムは修飾物質によってPtを高い酸化状態にすること、またはPtのまわりに酸素を呼び込みやすい金属を配することにより反応(1)を促進しうることなどと説明されるが、どんなメカニズムで起ころうとも水を活性化してO-H結合を切らなければ反応(1)は起こらない。したがって、いくぶん単離状態の水の存在するクラスター中に電極を置いた時には反応(1)の速度に影響を与えるであろうと予測される。そこで、Pt-SPEや修飾Pt-SPE電極上の表面状態や反応(1)に対する活性および挙動を詳細に観測すると共に反応のメカニズムを推定したのでそれらについて報告する。

結果と考察　Ptでは一定電位における活性は分極時間と共に急速に低下する。しかし、各種Pt-SPEの場合には活性低下をくいとめる力が働き，3時間後にはほぼ定常活性になっていた。各種Pt-SPEの定常電流において低電位領域で修飾効果が顕著であり、0.5VではPtSn-SPEの活性はPt-SPEの20倍である。Pt-SPEの活性はPtの10-20倍であることからこの結果は二重の修飾効果の表れと推測する。Pt-SPEとPtRu-SPEとで観測した活性化エネルギー$\varepsilon^{\ddagger}_{obs}$はほぼ同じで2-6Kcal/molであった。反応活性の異なるPt-SPE間でもこのように$\varepsilon^{\ddagger}_{obs}$が小さいことはrdsの原系Ｉのエネルギーが全反応の原系I_Tに比べて低くなっているためでrdsの活性化エネルギー$\varepsilon^{\ddagger}$そのものを観測しているのではないからである。Pt-SPEの修飾による反応活性の向上はpre-exponential因子や$\varepsilon^{\ddagger}$だけでなく反応スキームの移行も含めて今後の問題であり、更に高い活性を示す電極触媒の探求が必要である。

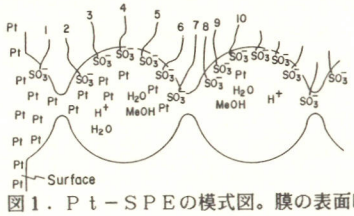


図1．Ｐｔ－ＳＰＥの模式図。膜の表面Ptからリード線とつないで電極としている。

Akiko Aramata

C 116　　Pt－SPE電極上のメタノールの電気化学的酸化　—　生成物分析による検討

（北海道大学理学部）○ 中島弘司，喜多英明

1．目的　固体高分子電解質（SPE）膜に金属をメッキしたいわゆるSPE電極をCO酸化に用いることによって高い電流密度が得られることなど，燃料電池の素材として優れた特性を示すことを報告してきた[1]。これらで得た知見を基にして更にメタノールの電気化学的酸化を行ない，主として生成物分析の結果よりSPE電極の特性を検討する。

2．方法　SPE膜としては Nafion315（カチオン交換型，Du Pont）を用い，これに竹中，鳥養の浸透法[2]によって金属をメッキしてSPE電極を作製した。これを電解用のセルにメッキ面を試験電極室（ガス室）側に向けて固定し，試験電極室に反応ガスを導き，SPE電極に電位を与えて反応させた。H_2SO_4, Na_2SO_4, NaOH 溶液で pH を調整した電解液を参照電極室と対極室に満たし，電位は可逆水素電位に参照して制御した。生成物は試験電極室の出口ガスを液体窒素でトラップした後，ガスクロおよび質量分析器で分析した。

3．結果　（1）酸化電流の電位および pH 依存性：Fig. 1aに電解質溶液として 0.5M H_2SO_4 を用いたときの Pt-Nafion315 電極上のメタノール酸化の定常分極曲線を示した。表面反応律速となる Tafel領域と拡散律速領域が見られ，Tafel の傾斜は約120mV となった。メタノール酸化の過電圧を pH の関数として検討した。

（2）生成物分布：(i) 主生成物は CO_2 と $HCOOCH_3$ で，Pt-Nafion315電極の場合 pH=0 付近では電位によらず電流効率比は CO_2／$HCOOCH_3$＝1，全電流効率は約100%を示した(Fig. 1b)。強アルカリ性(1M NaOH) においてもメタノールの部分酸化の割合は変わらなかった。(ii) 金属電極ではギ酸の酸化に対してより高活性なPdをメッキした Pd-Nafion315 の場合は(Fig. 2)，酸素発生による電流効率の低下が見られるが電流効率比は Pt-Nafion315 の場合と殆ど変わらなかった。(iii) 以上の実験結果はいずれも試験電極室にメタノールガスのみを導入しているのに対して，水蒸気＋メタノールガスを Pt-Nafion315電極上に導いた場合を Fig. 3 に示した。分布はメタノールガスのみを通した場合(Fig. 1b)とは全く異なり，$HCOOCH_3$ は電位によらず数%どまりとなってメタノールは殆ど完全酸化した。これらの実験結果を基にしてSPE電極のメタノール酸化における特性を検討する。

1) H. Kita and H. Nakajima, Electrochim. Acta 31, 193(1986)
2) 竹中，鳥養，特開昭 55-38934(1980)

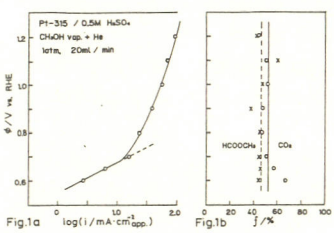


Fig. 1a

Fig. 1b

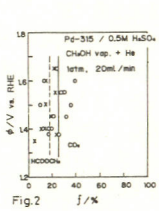


Fig. 2

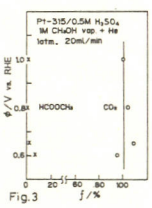


Fig. 3

H. Nakajima and H. Kita

C 117　　白金電極におけるメタノール酸化の生成物

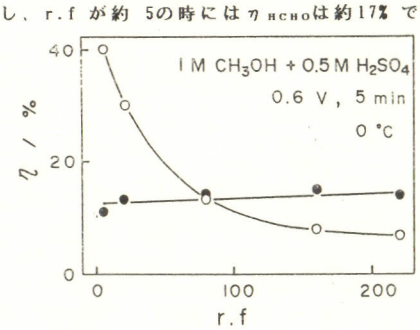
（徳島大学工学部）　○ 松井　弘

目的　白金電極でのメタノール酸化の反応機構についての研究においては、黒状電極と平滑電極とのデータが互いに相補って機構解明に役立っている。しかし、ラフネスファクター（以下、r.f と呼ぶ）の大きさによって生成物の電流効率が大幅に異なるとの報告もある。この報告では、r.f の大きい電極と小さい電極とにおける電流効率と反応機構とを比較検討した。

方法　メタノールの酸化によって形成されるホルムアルデヒドと蟻酸は、それぞれ、クロモトロープ酸による比色分析法と試料をブチルエステル化するガスクロマトグラフ法とを用いた見掛の表面積が約1.4 dm^2 の白金網を作動極とし、メッキと焼き鈍しの程度を調節することによってr.f の大きさを変えた。支持電解質には0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4を用い、電流効率に対する溶存酸素の影響は出来るだけ小さくした。測定温度はすべて 0 ℃であった。

結果　r.f が約180 の電極の表面を清浄化した後、0.6 V vs RHE で 1 mol dm^{-3} の濃度のメタノールを酸化すると、酸化開始から約15分間は時間の増加とともに蟻酸生成の電流効率（以下、η_{HCOOH} と呼ぶ）は増加した。この増加は酸化初期における電流効率が小さい為であった。特に電極表面をあらかじめ CO_{ad}で覆っておくと酸化の始めからη_{HCOOH} は大きかった。このことから、高被覆率ではη_{HCOOH} は大きいものと考えられるホルムアルデヒド生成の電流効率（以下、η_{HCHO}と呼ぶ）の場合には、酸化時間による影響はわずかであった。0.7 - 0.8 V の高電位においては、酸化開始から約15分以後において、形成されたアルデヒドの酸化によると考えられるη_{HCHO}の減少が認められたが、η_{HCOOH} は殆ど変化しなかった。r.f の小さい時にも、これらの電流効率の値は異なるが、ほぼ同じような経時変化が認められた。

他の酸化条件を一定として電極のr.f を減少させると、図に示されているように、η_{HCOOH} は殆ど変化しなかったが、η_{HCHO}は増加した。η_{HCHO}のこの増加は、電極表面で形成されたホルムアルデヒドの一部がさらに酸化されずに溶液本体へ逃げたためであると思われる。言い変えると、電極のr.f が大きくてホルムアルデヒドの形成され易い時には、酸化のかなり始めからホルムアルデヒドを反応中間体とするメタノール酸化の径路が存在するものと思われる。r.f の小さい電極の時にも大きいときと同じように、メタノール濃度の減少と共にη_{HCHO}とη_{HCOOH} とは減少し、r.f が約 5の時にはη_{HCHO}は約17% であった。程度の違いはあっても、r.f の大きさによってホルムアルデヒドの形成と酸化との競争反応の機構は変わらないものと思われる。



H. Matsui

C 118

白金単結晶電極におけるメタノール酸化

山梨大学工学部　○古屋長一、本尾　哲

〔目　的〕白金単結晶の（111）、（110）、（100）面上でのメタノール酸化反応は電位sweep 法のボルタモグラムから、表面の構造敏感性があることが知られている。しかしながら、電位sweep 法の結果は電位が動的なので決められた電位で表面の構造と活性の関係を比較するのには必ずしも明確な結果を与えない。本報告では定電位で電極を電解液にディッピングし、そのときの電流変化と水素波をを測定し、表面の構造とメタノール酸化反応の関係を明らかにする。

〔方　法〕電解液：0.5M H_2SO_4 + 1M CH_3OH、温度：40℃、測定：表面ディップ法、測定電流：ディップ直後Io；2 分後 I_2（被毒面の活性）、I_2 /Ioをもってその面の被毒特性の目安とする。空サイトの測定：I_2 測定後0.4Vから0.05V まで5V/s で掃引しQ_H より算出。

〔結　果〕メタノール酸化のIoと I_2 の電位依存性をFig. 1 に示した。本方法においてもメタノール酸化反応は表面配列状態によって非常に異なっており、比較する電位で活性の大小が異なることが分かった。0.55V より卑な電位でメタノール酸化の初期活性Ioは（111）＞（110）＞（100）となり、2分後の活性 I_2 は（110）＞（111）＞（100）となった。0.55～0.7Vの範囲ではIoは（110）＞（111）＞（100）、I_2 は（110）＞（111）＞（100）となる。被毒速度の尺度としての I_2 /Ioは0.55V より卑な電位で（110）＞（111）＞（100）で（110）が最も被毒されにくく、（100）が最も被毒を受けやすい。2分後のそれぞれの表面での水素波から吸着物に覆われていないサイトを測定するとFig. 2 となる。空サイトは0.7Vより卑な電位で（111）＞（110）＞（100）となる。空サイト当りの活性 I_2 /θ_V を求めるとFig. 3 となる。0.65Vより卑な電位では空サイト当りの電流値は（110）＞（111）＞（100）となる。0.65V より卑な電位では、メタノール酸化反応に対して（110）は初期活性が大きく、被毒速度も小さく他の面に比べ活性が良いことが明らかとなった。この性質は（110）面が他の面に比べ被毒種の吸着量が少ないからではなく、主反応が進行しやすい面である。一方、（100）面は（110）面に比べ 1/100 以下の活性しかないが、空サイトは（110）とかわらず主反応が他の面に比べ著しく進みにくい面であることがわかった。

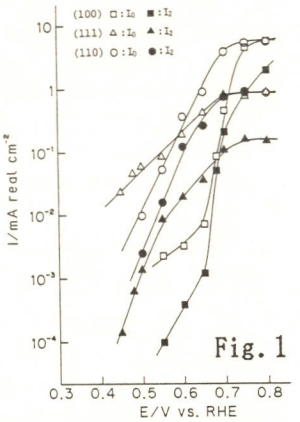


Fig. 1

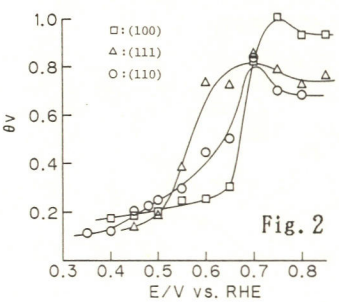


Fig. 2

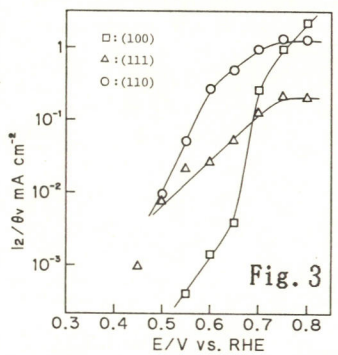


Fig. 3

N. Furuya,　S. Motoo

C 119　Pd上のメタノールおよびその関連物質の酸化と赤外分光法による吸着種の観測

（北大触媒研）○西村勝憲，国松敬二，延与三知夫

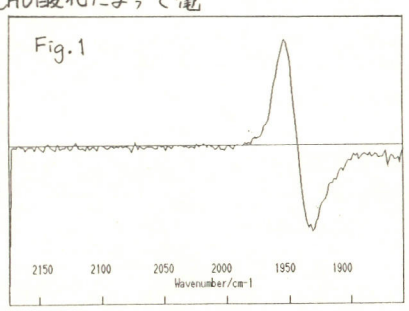
1.目的・方法　メタノール関連物質の陽極酸化の際に生成する表面吸着種の研究は酸性中のPtに関するものが非常に多いが、Pdについては少ない。Pdは Pt と同族であるが①メタノールとその関連物質の酸化活性と②その pH依存性③酸性溶液中のCOの吸着状態[*]などに興味ある相違点がみられる。そこで、Pd上のメタノールおよびその関連物質の酸化活性と吸着種との関連を明らかにすることを目的として in situ赤外反射分光法による吸着種の観測を試みた。Pd電極はアルミナ(1.0～0.05μm)で研磨し、充分N_2を通した電解液中で電位走査(0.3～1.5V, RHE)の処理をした。赤外分光装置等は既報[*]に従った。なお、通常のHCHO酸化のときの試薬はFormalin(35% HCHO, 7% CH_3OH)を用いた。

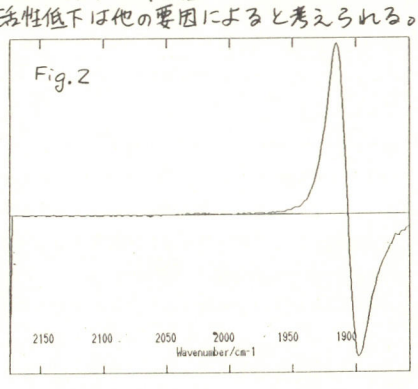
2.結果《CH_3OH および HCHO酸化》硫酸酸性中でPd上のHCHO酸化のボルタモグラムをとったとき、正方向走査の電流の立ち上がりは 0.7V(RHE) 付近であることからHCHO酸化によって電極表面に被毒種が吸着すると予想される。そこで、0.3M HCHO + 0.1M H_2SO_4 溶液中で 0.3V(RHE) に分極し約15分後に電位変調スペクトル(変調幅 0.3～0.6V, RHE)を測定したところ、低波数域に bridged CO のみが観測された(Fig. 1)。他方、0.3M CH_3OH 酸化の場合にはCO吸収はまったくみられなかったので、HCHO 自身の酸化によってCOが生じると判断される。

つぎに 1M NaOH溶液中の場合、HCHO酸化は 0V(RHE)からすでに起きていることから、アルカリ性HCHO酸化の際にはその反応を阻害する吸着種は存在しないと思われる。ところが、1M NaOH 中ではHCHO およびCH3OHの酸化(0.3V, 15分)によって bridged CO が観測された。また、Paraformaldehyde の分解により得た純粋なHCHO水溶液を反応試薬として用い、Cannizzaro 反応による CH_3OH 生成をさけるために1M K_2CO_3 中でHCHO の定電位酸化(0.3V(RHE), 15分)を行なった結果、bridged COが観測された(Fig. 2)。したがって、アルカリ性でのHCHO酸化においてもCOが生成することが確認された。

《ギ酸の酸化》定常分極(0.3V, RHE)によってギ酸酸化活性が数分の1～1/10 程度にまで落ちたが、酸性、アルカリ性ともにCOは観測されず、この活性低下は他の要因によると考えられる。

[*] J. P. C., 88, 2195('84)





K. Nishimura　,　K. Kunimatsu　,　M. Enyo

C 120

メタノール関連物質のボルタモグラムの比較

(北大理) 喜多英明

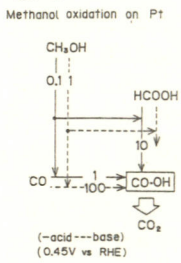
1. メタノール酸化に関連して Pt極における関連物質のボルタモグラムを観測し，定常活性との比較検討を行なった．

2. 3極式セルを使用．参照極は可逆水素電極．試験極は白金箔もしくは白金線．溶液は主に 0.1 M $HClO_4$ あるいは 0.1 M NaOH であり，すべて脱空気して使用．測定は通常の電気化学的手法による．室温．

3.

a) 定常分極における活性比　最初にアルカリおよび酸中の Tafel プロットを図1，2に示す．ここで電流値は分極時間2分における値を示し，HCOONa (H) と CH_3OH の濃度は 1 atm CO の溶解度にほぼそろえてある．0.45 V の相対的な速度を図3に示す．メタノール酸化が最も　遅く，アルカリ中では　CO　吸着種経由の酸化が，また酸中では HCOOH 吸着種経由の酸化が有利のようにみえる．アルカリ中では (pH > 12) $HCOO^-$ の酸化は進行しない．

図3



b) 電流の経時変化　定常分極時における電流の経時変化を図4に示す．一般に経時変化はアリカリ中より酸中で大きく，メタノールで最も大きい．

c) ボルタモグラムの比較　酸中のボルタモグラムを図5に示す．アノーディックスキャンで見られる大きなピークはいずれも吸着種の酸化を含み，メタノール吸着種が最も酸化されやすく CO 吸着種が最も酸化されにくい．(CO 吸着種についてはC112参照のこと)．

アルカリ中のボルタモグラムでは，メタノールと CO がほぼ同じ形を与える．

以上の結果について比較検討する．

図1

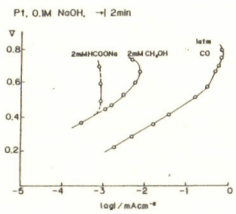


図2

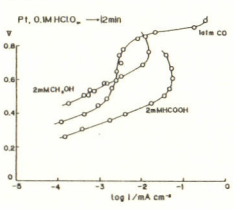


図4

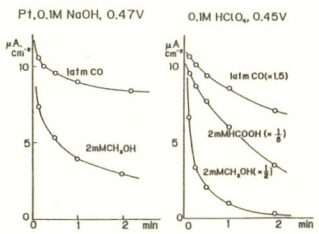
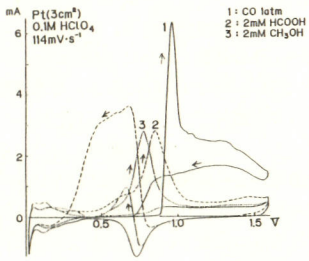


図5



Hideaki KITA

C 121

電流遮断法による気泡発生電解槽内の溶液抵抗の測定

(ペルメレック電極株式会社) 錦　善則、(東京工業大学総合理工学研究科) 青木幸一、徳田耕一、松田博明

1。[目的]　気泡を発生する工業電解槽では、気泡層のために溶液の抵抗率が不均一となり、過電圧および溶液内抵抗を測定することが一般に難しい。測定可能なひとつの方法として、電流遮断後の電位－時間曲線において、時間零への外挿値から過電圧を算出する方法、すなわち電流遮断法がある。電流遮断法では、電極と溶液との界面における二重層容量のため、電流遮断後の電位は時々刻々と変化し、その変化を解析することによって過電圧を求めることができる。本研究では、ターフェル型過電圧に関する解析処理法を提出し、平板電極および工業電解用多孔板電極の過電圧および溶液内抵抗の算出とその問題点について議論する。

2。[方法]　電解により二重層に蓄えられた電荷が電流遮断後、ターフェル型の電流電位の式で表されるインピーダンスを通って放電されると仮定すると、電流遮断後の電流時間曲線は、次式で表される。(カソード電解電流 j を正とした)

$$E = E_{t=0} + (RT/\alpha nF) \ln [1 + (\alpha nF j / C_d RT) t] \qquad (1)$$

この式では電位 E と時間 t が非線形の関係にあるので、通常の方法では $E_{t=0}$ を求められない。そこで本研究では、(A) 上式をテイラー展開することにより線形化してから最小二乗法を適用する方法 (非線形最小二乗法)、(B) dt/dE と t が線形になること ($dt/dE = Cd/j + (\alpha nF/RT)t$) を利用し、そのプロットの切片と傾きからパラメータを求める方法を行なった。陰極は Ni 平板電極および Ni 多孔板であり、その表面を沸騰20%HClでエッチング処理した。平板電極の裏側はテフロンテープで絶縁した。陽極は陰極と同じか、陰極と同じ大きさのＤＳＡを用いた。電極間隔は 1 cmである。テフロン製ルギン管を陰極から5mmの位置に固定した。電解液は10 mol dm^{-3} NaOHである。電流遮断装置は北斗電工定電流パルス発生器 HCA113を使用した。

3。[結果]　Ni平板電極から水素を発生させ、電流遮断後に測定された電位－時間曲線を図1に示す (○)。0.1～1msの範囲にあるデータを非線形最小二乗法を用いて解析した。0.1 mA cm^{-2}以上の電流密度で測定したデータでは、方法 (A) により、合理的と思われる過電圧および溶液内抵抗が求められた。図2には、dt/dE の t による変化を示す (B)。直線性はこのプロットが妥当であることを示している。この直線の切片と傾きから Cd と α を求めた。それらを式 (1) に代入して、$E_{t=0}$ すなわち過電圧および溶液内抵抗を求めた。溶液内抵抗は電解電流に比例した。

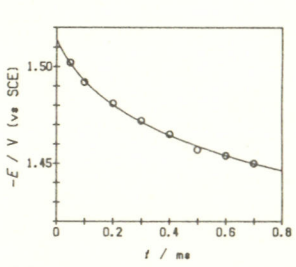


Fig. 1. Potential-time curve (○) measured at the small Ni plate electrode in NaOH solution after current density, 0.3 A cm^{-2} was interrupted. The solid curve is the simulated one.

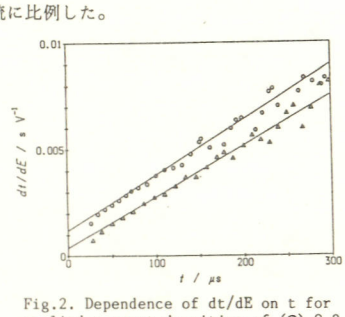


Fig.2. Dependence of dt/dE on t for applied current densities of (○) 0.2 and (△) 0.5 A cm^{-2}.

Y.Nishiki, K. Aoki, K. Tokuda and H. Matsuda

C 201

複合イオン交換膜を被覆した銀-塩化銀基準電極

電気化学計器(株)　宮井迅吉

1緒言：銀－塩化銀電極は実用的な基準電極として普及しているが、塩化カリウム内部液中に塩化銀層が溶解する。このために、銀イオンが試料液中に流出したり、液絡部に銀粒子として詰まり異常電位を生ずるなどの不具合を生むことがある。

銀－塩化銀電極は内部液の塩素イオン濃度によって電位が規定される第二種の電極であって内部液への銀イオンの溶解は不必要であり、上記の理由で好ましくない。そこで塩化銀層からの銀イオンの溶解を抑制した銀－塩化銀電極の開発を試みた。

2理論：塩化銀が塩化カリウム溶液に溶解する際、$Ag^{+}+2Cl^{-} \rightleftarrows [AgCl_2]^{-}$ なる錯平衡を伴なっている。そこで陽イオン交換基と陰イオン交換基を層状に単一の膜に配列させた複合イオン交換膜の筒で塩化銀層を被覆する。Ag^{+}イオンは陰イオン交換基で通過が抑制され、$[AgCl_2]^{-}$イオンは陽イオン交換基で通過が抑制されるので、実質的に塩化銀のイオン化による溶解を阻止することができる。

3実験：①電極の作成　0.8φの銀線の先端30mm程度を溶融塩化銀槽に浸して塩化銀の被膜を形成させる。この塩化銀層に内径1.0φ外径1.25φのイオン交換膜筒（東洋曹達工業製）を被覆する。(図－1)②膜抵抗の測定　3MKCl 溶液中で作成した電極と白金対極を両極として抵抗率計を用いて複合イオン交換膜の膜抵抗を測定した。③電位の測定　参照電極として二重液絡型の比較電極を用い、分解能±0.1mVのmV-pH計を使用して電位の測定を行なった。④溶解銀イオンの測定　使用条件下で3MKCl溶液に飽和溶解した銀イオンの濃度にたいする実際に電極から溶解した銀イオンの濃度の比率（溶解率と呼ぶ）を銀イオン選択性電極を用いて測定した。更に随時原子吸光光度計で銀イオン濃度を求めた。

4結果：①膜抵抗　100～5000Ω.cm ていどで塩化カリウム溶液に膜がなじむにつれて小さくなり測定期間中安定していた。②膜電位　通常の銀－塩化銀電極に比し最大2mVの偏りを生じる例も見られたが、この偏りは個々に安定しており実用上支障がない。③電位の安定性　40℃遮光下で連続して用いたときの相対的な安定性は±0.1mV以内（図－2）であり100℃で3ヶ月連続使用したときは、±1.5mVの範囲にあった。更にオートクレーブ試験も施行中である。④銀イオンの溶解抑制　100℃で1ヶ月連続した際の内部液への銀イオンの溶解率は0.1%以下であり溶解は抑制されている。(図－3)また塩化銀層の色調の変化も観察されない。

5結論：以上のようにこの電極は銀イオンの溶解を抑えるので、高温特性、長期安定性が向上し、実用的価値を増すことが期待できる。

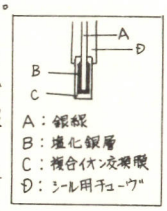


図-1 電極の構造

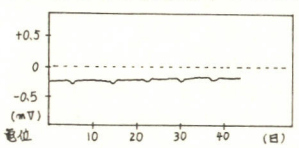


図-2 電位の安定性(40℃遮光下)

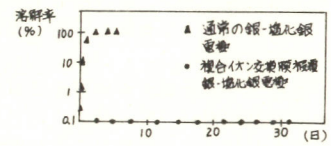


図-3 100℃での内部液への銀の溶解

J. Miyai

C 202

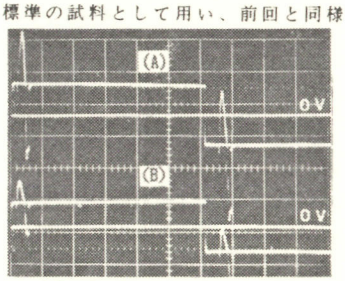
電解質水溶液（KCl）の電気伝導　（パルス注入の比較検討 II）

静岡大学工業短期大学部　荻田正巳　安田俊一

目的：前回、私達は電解質水溶液に電気パルスを注入することによって、キャリアの動きを観測することを報告した。この方法は、ホール効果が多数キャリアを観測することに対して、小数キャリアを観測する方法であるが、より詳細に検討し、実験を続けると、小数キャリアのドリフトを観測することは非常に困難である事が分かってきた。今回、これらの結果について述べ、また、多数キャリアの測定法であるホール効果について、これまでの二周波交流法と異なる別の新しい方法、dc－ac法について述べ、これらについて比較検討して報告する。

方法：パルスキャリア注入によるドリフトの観測は、前回同様Pt針を電極に用いた測定システムで行なった。注入方法については、フローティングのトランス結合、又は放電による注入を加えた。なおn－Siを標準の試料として用い、前回と同様光パルス注入、Pt針からの電界パルス注入をも行なって、常にチェックした。dc－ac法によるホール効果は図2に示すような方法で測定を行なった。

結果：キャリア注入を行ない、直接的に、小数キャリアの動きを見るドリフトの方法は成功しなかった（図1）。



0.5 msec/div (A) コレクタ波形
(B) カソード波形

図1　放電注入による測定波形

dc－ac法によるホール効果の方法は、これまで用いていた交流磁界と交流電流とからなる二周波交流法とは異なり、試料に直流磁界と交流電流（131Hz）とを与える。このことにより鉄心のヒステリシスの影響が顕著になる、しかし二周波交流法で問題となる非線形による擬似信号を避けることができる。図3のように試料に垂直に与えられた磁界に比例するホール電圧が得られ、これと水溶液の導電率とから求められるホール移動度は$\mu = 2\,cm^2/V \cdot sec$が得られている。この値は以前行なっていた二周波交流法によるホール移動度の値とほぼ同程度の大きな値である。

文献：1). 荻田、安田　第53回電化 p81.2).第41回応物 p670. 3).昭55年　電気関係学会東海支部 p77,78. 4).第46回応物 p376.

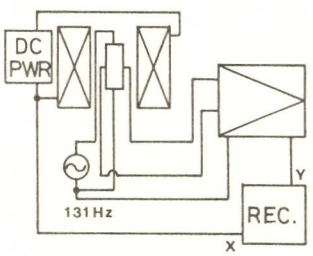


図2　測定ブロック図

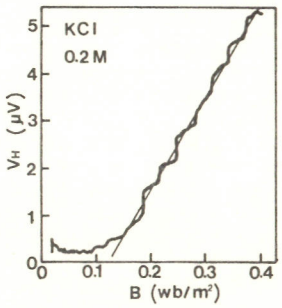


図3　VH の磁界依存性

M.Ogita　S.Yasuda

C 203　置換反応を用いる塩化物イオンの電気分析法

長岡技術科学大学　山田明文、程内和範

1．目的

近年、フレシュコンクリート、食品などに含まれる塩分の管理分析が重要な課題となっている。演者らは、先に、ボルタムメトリックセンサー[1]によるフレッシュコンクリート中の塩分の管理分析法を開発し、建設技術評価制度においてもその実用性が認められることとなった。今回は、新たな方法として、ヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸銀と塩化物イオンとの置換反応を利用した塩化物イオンの電気分析法について基礎的検討を行った。

2．方法

固形状の銀錆体を内径2 mmのガラスキャピラリーに詰め、両端にろ紙を封入する。このキャピラリーを塩化物イオンを含む溶液に浸し、もう一方の側をナルゲン製のハンディアスピレータにつなぎ、溶液を吸収する。塩化物イオンとの置換反応で遊離したヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸イオンを扶桑製作所製ポーラログラフ312型で測定した。

3．結果

測定原理　この分析法は、固形状のヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸銀が、塩化物イオンと置換反応を起こし、遊離するヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸イオンを電気化学的に測定するものである：

$$Ag_3[Fe(CN)_6] + 3Cl^- \longrightarrow 3AgCl\downarrow + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

溶解度　固形状の銀錆体を蒸留水に飽和させ、その上澄液を支持電解質溶液(0.1M $NaNO_3$)に添加し、ポーラログラムを測定し溶解度を見積った。室温での溶解度は約40 μM であった。

キャピラリー長　キャピラリーの長さを10、18、20、25 cm と変え、0.05% NaClを用いて吸収時間を調べたが、いずれの長さにおいてもほぼ20分であった。このことから、所要時間は塩化銀のできる置換反応速度で律速されているものと考えられる。

電極　白金、金、銀、グラシーカーボンについて調べたが、金が良く整った波を与えたので、以後金電極について検討した。

検量線　1M $NaNO_3$ 中の、ヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸イオンおよび０～１％のNaClで置換反応を起こさせた溶液の電流値を表1に示す。ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンについてはきれいな直線関係が見られるが、置換反応液の場合には直線関係はあるもののいくらかばらつきが見られた。また、その電流値は塩化物イオンの当量関係から予想される値より小さくなっている。このことは、銀錆体と塩化物イオンとの置換反応が、測定時間内に完結していないことを示している。

表1　金電極での電流値　（支持電解質：1M $NaNO_3$）

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ /mM	電流/μA	置換反応に用いた[NaCl]/%	電流/μA
0	2	0	4
3	24	0.3	40
7.5	54	0.5	72
15	104	1.0	136
30	200		

[1]　山田明文、程内和範、電気化学、52、633（1984）.

A. Yamada, K. Hodouchi

C 204　油／水界面におけるパラメーター共鳴流動効果の研究

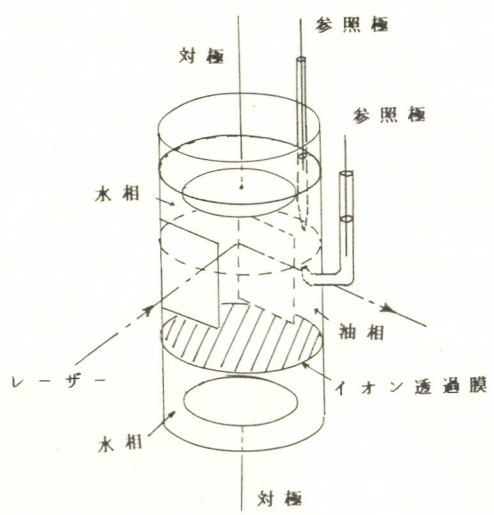
°牧野 徹、青柿 良一　(AHS ジャパン㈱，職訓大)

（目的）液－液界面に電圧パルスを加えることによって、特定のパルス周波数において液－液界面には激しい流動を伴なって対流セルが生じる。このとき界面にレーザー光を照射して界面変形に伴なう散乱強度の変化を加えたパルス周波数に対して記録すると、散乱スペクトルが得られる。特に水銀－水界面では水相中に存在するイオン種に特有のスペクトルが得られることが分かった。しかしながら、ニトロベンゼン－水界面では実験用セルの構造的不安定性（特にガラス壁との接触角不安定性）から散乱スペクトルの再現性が悪かった。そこで本発表では油－水界面における散乱スペクトルの再現性をあげるための方法について検討したので報告する。（方法）用いた電極系を示す。

Ag|AgCl|0.1M TBACl|0.1M TBATPB NB|0.1M LiCl +TMABr|0.1M LiCl|AgCl|Ag

散乱スペクトルを測定するための装置は従来通りであるが、実験用セルとしてガラス製のものと、テフロン製のものを使用して、両者の比較を行った。

（結果）　パラメーター共鳴流動による対流セルが安定で再現性よく生じるためには次の点に注意する必要がある。まず界面を横切る電流線分布にかたよりがないことが重要である。次に界面とセル壁との『ぬれ』が非常によいか、もしくは全く『ぬれない』という条件が満たされねばならない。そこで図のような実験セルをテフロンで作った。これは従来のセルのように散乱スペクトル測定用の窓としての腕の部分がない、さらにニトロベンゼン、水とは全くぬれないテフロンを使用しているため上述の条件を十分満たすものである。この新しい実験セルを使用して得られた散乱スペクトルはこれまでの結果と比べてかなり再現性が向上した。



散乱スペクトル測定用セルの構造

T. MAKINO, R. AOGAKI

C 205　不安定核生成理論による核生成電流のコンピューター解析（I）

°牧野 徹、青柿 良一 (AHS ジャパン㈱, 職訓大)

（目的）演者等はこれまで不均一界面での核生成現象を界面に生じる不可逆ゆらぎによって起こるとの立場から検討を行ってきた。その結果核生成過程は次の３つの領域について考えなければならないことが分かった。第１に充電電流による電気二重層でのゆらぎの発生と成長、第２に生成したadatom上への三次元核生成過程、第３は後続反応によりゆらぎ成長が抑制されるため拡散律速に移行する過程である。これら全ての過程を統一的に記述する関係式を用いて核生成現象を解明する。

（方法）我々は核生成モデルとして白金極に銀が析出する場合を取り扱った。

（結果）電極系の電位や電流の時間変化を調べるには等価回路を用いるのが便利である。図１にその等価回路を示す。この等価回路において、J_{act}は充電過程によってもたらされた二次元核生成電流を示している。またJ_{nuc}はJ_{act}の過程によって生じたadatom上に析出する三次元核生成電流である。その結果図２の（１）に示されたような電気二重層への充電過程にしては異常に長い電流減衰の挙動はこれら二つの過程によることがわかる。その後J_{nuc}によって引き起こされた三次元核生成ゆらぎは急激な成長をつづけ核生成電流は図２の（２）の領域に達する。このときJ_{act}とJ_{nuc}のファラデー電流成分が二重層に隣接した溶液相から析出イオンの物質移動を引き起こすので拡散層が形成され、結果として濃度過電圧H(z=∞)が生じる。拡散層が充分に発達したところで図２の（３）の領域に核生成電流は到達する。

T. MAKINO , R. AOGAKI

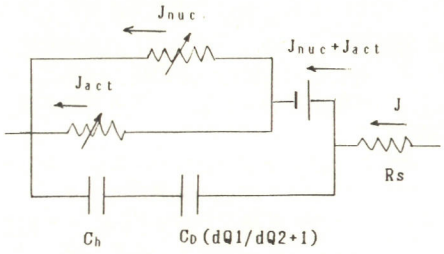


図１核生成等価回路

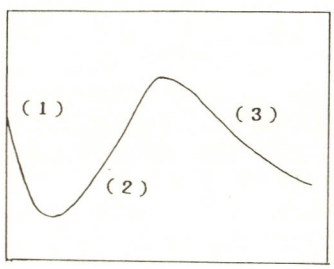


図２核生成電流の例

C 206　不安定核生成理論による核生成電流のコンピューター解析（II）

°牧野 徹、青柿 良一 (AHS ジャパン㈱, 職訓大)

（目的）パートＩでは我々が検討している核生成モデルの概要を述べた。ここではこのモデルに従って計算を行う。計算に際しては実験結果との比較を行い易いように時間、電流密度、過電圧ともに核生成の特性時間で無次元化して行った。

（方法）定電位ステップを加えたときの電流時間関係を理論的に得られている関係式により計算し、実験との比較を行った。

（結果）最も初期の過程は電気二重層への充電である。このとき充電電流によって引き起こされた初期ゆらぎの成長によって電極界面には二次元核生成過程による電流が生じる。図１はこの過程を示したものである。但、電流、時間は核生成特性時間で無次元化してある。電流はadatom形成後直ちに三次元核生成電流値に到達する。初期三次元核生成電流$J_{nuc}(0$になった後の過程では二次元核生成電流はゼロに収束して行くので今度は三次元核生成過程が支配的になり、図２で示すような電流－時間曲線を描く。この過程では三次元核生成ゆらぎは指数関数的に増大するので図のように電流は急激な立ち上がりをみせる。しかしながらこの段階においては二重層に隣接した溶液バルク内に析出イオンの拡散をうながすことになるので、ゆらぎの成長はおさえられる傾向をもつようになる。電流は図３に示したようにピークを描いて減少しはじめる。このとき電極界面は析出イオンによって覆いつくされるので核生成から全面析出過程へ移行する。

T. MAKINO , R. AOGAKI

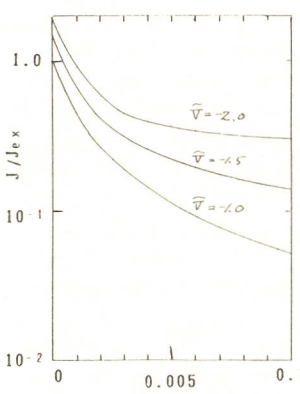


図１初期電流－時間曲線

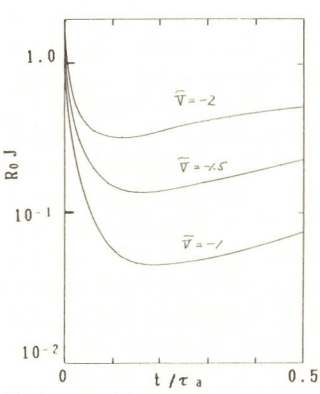


図２三次元核生成電流－時間曲線

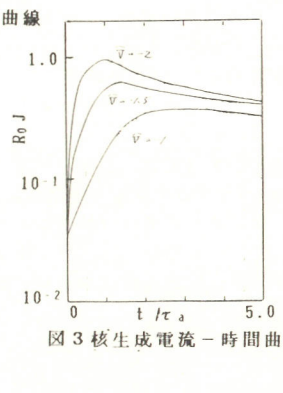


図３核生成電流－時間曲線

C 207

電気二重層型コンデンサー用有機電解液の基礎物性

山口大学 工学部　松田好晴　°岡田昌樹　森田昌行

1．目的　電気二重層型コンデンサーとは、電気化学系の電極と電解液との界面に生ずる電気二重層に電界を加えて電荷を蓄積させるものである。このコンデンサーの使用電圧は、電解液の分解電圧に、等価直列抵抗は、電解質の伝導度に依存する。本研究では、分解電圧が高いと考えられる有機溶媒を用いた電解液の基礎物性について検討した。

2．方法　電解液には、プロピレンカーボネート（PC），γ－ブチロラクトン（γ-BL）などの高誘電率溶媒に、1,2－ジメトキシエタン（DME）を混合した溶媒を用い、支持電解質には4級アンモニウム塩を 0.5 mol dm^{-3} の濃度で用いた。混合溶媒の誘電率ならびに電解液の伝導度は、25°C で交流（10KHz）ブリッジ法により測定した。分解電圧の測定には、試験極および対極にグラシーカーボン（それぞれ 0.096cm^2，6cm^2）を、参照極に Ag/Ag^+ 電極または SCE を用い、中央にガラス隔膜を持つビーカー型セルを用いた。50 mVs^{-1} の速度で電位を走査したとき、試験極で 0.1 mA の電流が観測される電位を分解電位とし、正電位と負電位の差を分解電圧とした。

3．結果　Fig.1 に PC-DME 混合系での伝導度を示す。各電解液とも、DME 濃度が約50 vol%のところで伝導度は最大となった。同じ溶媒においては、Et_4N^+ の方が Bu_4N^+ に比べて伝導度が高いことが分かった。これは、カチオンの大きさの違いによるイオンの移動度の差によるものと考えられる。またアニオンとしては BF_4^- の方が、いくらか高い伝導度を示した。次に Table 1 にテトラブチルアンモニウムフルオロボレイト（TBABF$_4$）を支持電解質に、溶媒に PC，DME，PC-DME を用いた場合の分解電圧を示す。溶媒による分解電圧の順序は、PC > PC-DME > DME となった。PC－DME 混合系の正電位および負電位は、PC，DME それぞれの正電位・負電位のほぼ中間にあり、分解電圧は 5.04 V となった。また支持電解質の違いによる分解電圧の順序は、PC-DME 混合系では TBABF$_4$ > TEAP > TEABF$_4$ > TBAP となった。

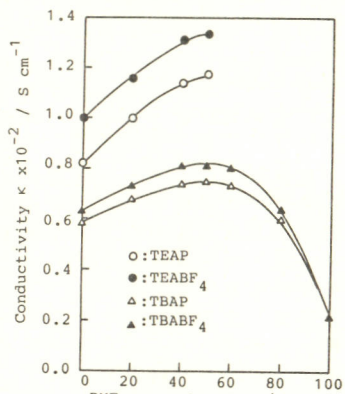


Fig.1 Conductivity of 0.5 mol dm^{-3} alkylammonium salts in PC-DME.

Table 1　Decomposition voltages from Cyclic voltammograms

Solvents	Decomposition potential(V vs SCE) positive	negative	Decomposition voltage (V)
PC	2.605	-3.050	5.655
DME	1.860	-2.810	4.670
PC-DME*	2.103	-2.937	5.040

*DME 20 vol% ,　Electrolyte : 0.5 mol dm^{-3} TBABF$_4$

Y. Matsuda　M. Okada　M. Morita

C 208

半導体－液体接合での表面電子構造の研究

（長岡技大、東大生研）小林健吉郎、岡本洋一、鋤柄光則

1．目的　半導体－液体接合でフェルミーレベルピニングが報告されて以来、半導体－液体接合での表面電子構造（表面準位）の研究が注目されるようになった。これまで低周波容量法やコンダクタンス法によって表面準位のエネルギー準位や電子捕獲断面積が決定されてきたが、こうした方法は金属－絶縁体－半導体（ＭＩＳ）構造での界面準位の研究に開発されたものである。ＭＩＳ構造では漏れ電流は存在しないが、半導体－液体接合では電気化学反応による直流電流が流れる。この漏れ電流の存在は、コンダクタンス法の感度を著しく低下させる。一方、容量法は漏れ電流に影響されないが、低周波容量法は感度が低く、大きな状態密度を持つ表面準位にしか適応できない。

高感度で漏れ電流に影響されない検出方法として、容量緩和法を開発し、半導体－液体接合での表面電子構造（表面準位）を研究した。

2．方法　半導体－液体接合の容量、Cpは次式で与えられる．

$Cp = Csc + Css(1+ w^2t^2)^{-2}$

空乏層容量Cscを実験的にCpから分離することは困難である。そこで、容量緩和シグナル、Sを次式で定義する。

$S = - w\,dCp/dw = 2w^2t^2Css(1+w^2t^2)^{-2}$

Sとwの関係を図1に示す（実線）。S－wプロットは$w = 1/t$でピークを与え、G/w －wプロットよりも鋭い。これは、容量緩和法がコンダクタンス法よりも高い分解能を有することを示唆している。半導体としてTiO_2を用い、0.25 M HNO_3.0.5 M KNO_3電解質溶液中でインピダンスの測定を行こなった。周波数は，5 Hz-13MHzの範囲で行なった。測定された容量の値はコンピュータに転送され５０回測定した後、平均化した。

3．結果　接合の容量Cpを求めるためには、TiO_2の バルクの抵抗、溶液の抵抗、オーミックコンタクトのインピダンスが必要となる。TiO_2/H_2O界面のCole－Coleプロットから、50オームの抵抗を得た。この値を用いて容量緩和シグナル、Sを計算した。得られたSの周波数依存性を図２に示す。４００Ｈz付近に顕著なピークが認められる。このピーク周波数は電極電位に依存しない。従って、このスペクトルは、バルクトラップ準位に起因するものである。これに対して、G/w のピーク 周波数は電極電位に依存している。この電極電位依存性は表面準位の緩和効果によって説明できない。漏れ電流による効果と考えられる。

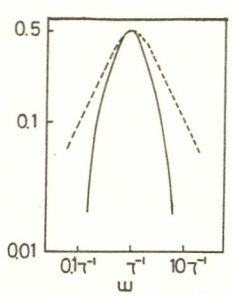


Fig.1. S-w and G/w -w

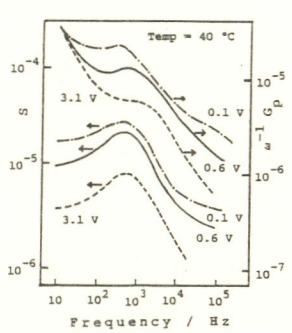


Fig.2. 容量緩和ｽﾍﾟｸﾄﾙ

K. Kobayashi, S. Okamoto, M. Sukigara

C 209

半導体トンネル電極を用いる再配置エネルギーの測定 (4)

(東大生研) ○小林 誠, 相樂 隆正, 鈎柄 光則

1. 目的 高キャリア濃度・低誘電率の半導体電極を用いる電気化学測定は、不均一系電子移動反応の溶媒再配置エネルギー, λの測定法として有力である。前回の報告で精確なλを測定する為に純粋な電荷移動律速の電流を捕える実験手段が必要であることを述べた。ところが測定データの解析にあたっては、半導体トンネル電極自身に起因するわずかな抵抗値の影響も無視できないことがわかった。そこで今回は、電極抵抗を考慮したトンネル電流測定の解析法を検討することを目的とした。

2. 実験 n型半導体トンネル電極にはキャリア濃度約$10^{21}cm^{-3}$のn型SnO_2を用いた。通常の三極式セル(対極:白金,参照極:銀/塩化銀電極)を用いて金属錯体の水溶液中でカソード電流(i)-電位(V)特性を測定した。電極抵抗(Re)はインピーダンス測定により決定した。

3. 結果 トンネルカソード電流密度jの対数と、測定された電極電位V'との関係を図1に示す。図中白丸は$Re=105\Omega$の電極を、黒丸は$Re=7\Omega$の電極を使って測定したものである。電極抵抗による電位降下のあることが明らかである。この電位降下量がiReになると仮定し、横軸をV'-iReにとったものが図2である。$Re=7\Omega$, $Re=105\Omega$の両曲線がよく一致し、2次曲線で近似できる。さて$\ln(-j)$の理論式では、$-eV'$が電子エネルギーを表す。ところが測定された電位V'に対し、iReの電位降下がある場合、V'の代りにV'-iReを用いる必要がある。前回報告したヘルムホルツ層における電位降下の補正に上記の補正を加えた$\ln(-j)$の式をV'で微分すると次式を得る。

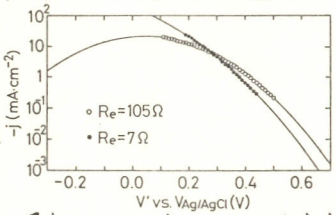


図1. n-SnO_2/$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$溶液(0.5M)界面のi-V'特性

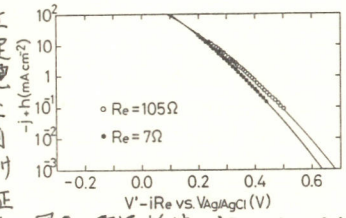


図2. 電極抵抗を補正したn-SnO_2/$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$界面のi-(V'-iR)特性

$$\alpha''=-\frac{kT}{e}\left[\frac{\partial \ln(-j)}{\partial V'}\right]\left[1-R_e\left(\frac{\partial j}{\partial V'}\right)\right]^{-1}+\frac{2kT}{e\hbar}\sqrt{\frac{m^*\varepsilon\varepsilon_{sc}^2}{e\varepsilon_{sc}N_D+2C_H^2(V'-iR_e-V_{fb})}}$$

$$=\frac{1}{2}+\frac{2kT}{e\hbar}\sqrt{\frac{m^*\varepsilon_{sc}}{N_D}}+\frac{e}{2\lambda}(V'-iR_e-V^0)$$

α''は(V'-iRe)の1次式なので係数からλを決定できる。そこで図2の結果をα''-(V'-iRe)プロットしたものが図3である。iReを補正していない白丸と比較して、より直線に近いプロットが得られ、これからλ=0.73eVを得た。以上により電極抵抗が無視できない電極を用いても、簡単な補正でλを決定できることがわかった。

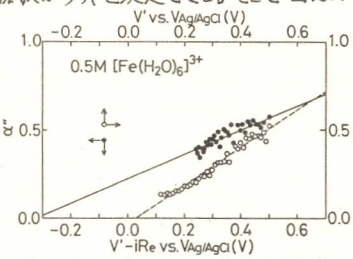


図3. Re=105Ω のn-SnO_2を用いたα-V'特性およびα''-(V'-iR)特性

oM. Kobayashi , T. Sagara , M. Sukigara

C 210

亜硫酸塩溶液中でのヒドロキノンの電極反応

千葉大学工学部　小林裕幸　○安田庄司　大野隆司　水沢伸也

1．目的：亜硫酸塩溶液中でヒドロキノン（H_2Q）の陽極反応を行うと、亜硫酸塩の濃度増加と共にH_2Qの陽極反応が抑制され、H_2Qの酸化生成物であるキノン（Q）が生成されるとその抑制作用が減少するという興味深い結果を得た。本研究は、この機構を解明することを目的とする。

2．方法：測定はすべて作用極として固定及び回転金デイスク電極（0.5 ㎠）を用い、pH＝7.7 、25℃、窒素雰囲気下で行った。亜硫酸塩として、亜硫酸ナトリウムを用いた。

3．結果：Fig.1にH_2Qの固定電極上でのサイクリックボルタンモグラムを亜硫酸塩の添加量をパラメーターとして示した。亜硫酸塩添加量が増加すると共に、H_2Qの陽極反応が抑制され不可逆な波形を示していく。この原因としては、溶液中の亜硫酸塩の吸着が考えられる。また＋0.4V付近に亜硫酸塩の酸ピークが見られる。

次に、亜硫酸塩の添加量をパラメーターとしたクロノポテンショグラムをFig.2に示した。亜硫酸塩を添加していくと、H_2Qの酸化電位は、一旦貴の方向へ移行し、その後卑の方向へもどり、添加しない場合の電位に近づく。Fig.1より、電位の貴の方向への移行は亜硫酸塩の吸着によると考えられ、吸着した亜硫酸塩がH_2Qの酸化生成物（Q）と反応し脱着することにより電位が卑の方向へもどると思われる。

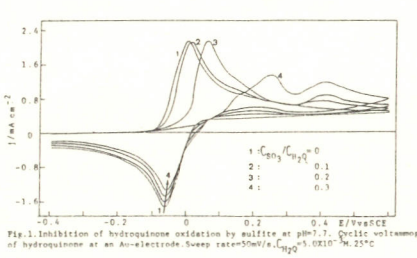


Fig.1. Inhibition of hydroquinone oxidation by sulfite at pH=7.7. Cyclic voltammograms of hydroquinone at an Au-electrode. Sweep rate=50mV/s. C_{H_2Q}=5.0X10⁻³M. 25°C

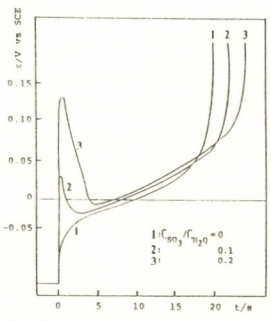


Fig.2. Influence of sulfite on chronopotentiograms of hydroquinone. t=0.3mA. C_{H_2Q}=5.0x10⁻³M, pH=7.7, 25 C.

Fig.3に亜硫酸塩添加量一定で、電極の回転速度（ω）を変化させたときのH_2Qのクロノアンペログラムを示した。ωが大きくなるほど亜硫酸塩の吸着が速くなり、吸着が定常状態になるまでの時間が早くなることがわかった。また電流が2段になって減少することが明白に示されている。これは、電極表面での亜硫酸塩の被覆率が高くなると、幾何学的な要因により、急に抑制効率が大きくなるためと考えられる。

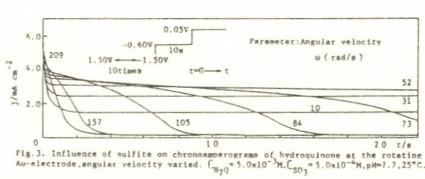


Fig.3. Influence of sulfite on chronoamperograms of hydroquinone at the rotating Au-electrode, angular velocity varied. C_{H_2Q}=5.0x10⁻³M, C_{SO_3}=5.0x10⁻²M, pH=7.7, 25°C.

H.KOBAYASHI , S.YASUDA, T.OHNO, S.MIZUSAWA

C 211　電極に吸着したビオロゲン誘導体の電極反応

東京工業大学大学院総合理工学研究科　・　小林　本和、朴　秀吉、青木　幸一、徳田　耕一、松田　博明

（目的）メチルビオロゲンをはじめとするビオロゲン化合物の電極反応は、その電子伝達系としての利用、ディスプレー装置の応用等の興味から広く研究されている。2価カチオンは、$PQ^{2+}+e=PQ^{+}$, $PQ^{+}+e=PQ^{0}$ の反応に従って2段階で中性にまで還元される。1価カチオンラジカル及び中性種は吸着性が強いことはよく知られており、また最も簡単な構造のメチルビオロゲンでも水銀電極に吸着することが知られている。吸着種の電極反応の研究は修飾電極とも関連して興味深い。そこで吸着性の一層高い長鎖をもったビオロゲン化合物 二臭化 1-メチル-1'-ドデカノイル-4,4'-ビピリジニウム $CH_3-(CH_2)_{11}-N^{+}\bigcirc\!\!-\!\!\bigcirc N^{+}-CH_3$ $2Br^{-}$ ($C_{12}MV^{2+}$)を合成し電極反応挙動を調べた。

（方法）電極には、Static Mercury Drop Electrode を用いた。支持電解質として 0.1 M KCl 及び pH7 の Sorensen リン酸緩衝液を用いた。サイクリックボルタンメトリー測定においては、水銀滴生成直後より電位掃引を開始するまでの吸着時間、$C_{12}MV^{2+}$濃度、掃引速度をパラメーターとして測定し、ストリッピングボルタンメトリーについても同様に行なった。

（結果と考察）1×10^{-4} M $C_{12}MV^{2+}$, 0.1 M KCl 溶液を用い水銀滴生成直後に 0.0V から 0.1V/s で掃引して記録したサイクリックボルタモグラムを図1に示す。非常に数多くのピークが出現しており複雑な過程であることが分かる。約 -0.6Vの波が通常のカチオンラジカルPQ^{+}の生成の波であり、0.0V ～ -0.4Vの間の波は還元生成物であるPQ^{+}が強い吸着性を持つために生じるprewaveである。このprewaveを詳細に検討するため 0.0V において水銀滴生成直後より掃引を開始するまでの吸着時間を変えて測定したサイクリックボルタモグラムを図2に示す。水銀滴生成直後は -0.32V, -0.375Vに還元ピークを持つprewaveが見られる。しかし吸着時間の増加と共に第1波は正の電位方向へシフトし、一方第2波は電流値が減少し、およそ5分間の吸着時間で完全に消滅した。約10分の吸着時間で -0.18V にピーク電位を持つ波に落ち着き、これ以上吸着時間を増してもprewaveの形、電位に変化は見られなかった。$C_{12}MV^{2+}$の濃度の増加と共に、第1波のシフトして行く時間及び第2波の消滅に要する時間はいずれも短縮された。またprewaveの積分により求めた電気量はほぼ一定であり、これは単分子層吸着量に相当するものであった。　図3は$C_{12}MV^{2+}$ 8×10-5 M, 0.1 M KCl溶液を-0.6Vで一定時間還元した後のストリッピングボルタモグラムを示す。-0.27Vと-0.36Vの2つのpostwaveは図2のprewaveに対応しており、-0.54 V付近に見られる酸化波は電解時間の増加と共に増大し、2層以上に析出したPQ^{+}が酸化され、$C_{12}MV^{2+}$として溶出される波と考えられる。

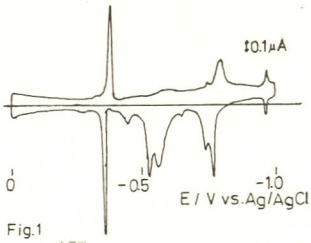


Fig.1

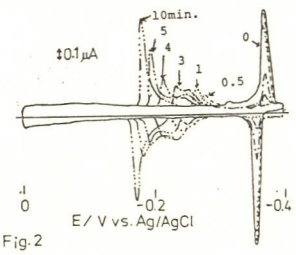


Fig.2

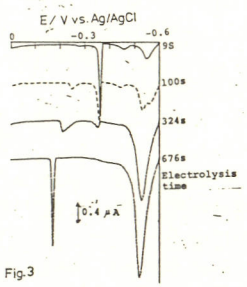


Fig.3

M. Kobayashi, S. G. Park, K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda

C 212　ナフィオン修飾電極を用いた有機物の選択的検出

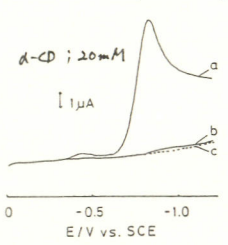
（東北大学工学部）°末永智一，内田勇　　（東北大学薬学部）秋葉宇一，長哲郎

1．ナフィオンは陽イオンに対し高い選択性を有し，また化学的にも安定であることから，高分子修飾電極作製の際の表面修飾物として頻繁に使用されている。これまでの研究は主にナフィオン膜中に固定された化学種の酸化還元挙動に関するものであったが，最近ナフィオンが有する特異な機能を電気化学分析に応用しようとする試みも行なわれるようになった。本研究ではナフィオン修飾電極を用い，ホスト-ゲスト反応を利用した中性分子の選択的定量および電極不活性な薬物の間接的定量について検討した。

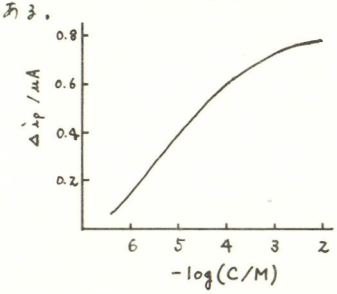
2．電極には 3mmφのグラッシーカーボンを使用し，ナフィオン/エタノールの希薄溶液を表面上に塗布することにより修飾電極を作成した。測定にはサイクリックボルタンメトリーを使用し，電解液としてリン酸緩衝液を用いた。

3．まず，p-ニトロフェノール（p-NP）共存下での o-体（o-NP）の定量について検討した。未修飾電極では両異性体の還元電位が接近しているため，o-NPのみを定量することは不可能である。しかし，ナフィオン修飾電極を用いて，溶液中にα-シクロデキストリン（α-CD）を添加すると，o-NPが高選択的に電極還元され，p-NPが共存していてもo-NPを定量することが可能となる。（図1）　α-CDは o-NPよりp-NPを約50倍強く包接することが知られている。α-CD-p-NP包接体は電極表面上のナフィオン膜を通過できないのに対し，o-NPは包接体を形成せず膜中を通過して電極還元されることが高選択性の原因である。

現在市販されている医薬品にはアンモニウム型化合物が非常に多い。ナフィオン修飾電極を使用すると間接的にこれらの化合物を定量することができる。フェロセニルメチルトリメチルアンモニウム塩（FTMA^{+}）はナフィオン中に濃縮されるため 1×10^{-5} M という希薄溶液でも修飾電極を用いると大きな酸化還元波が現れる。この電解液中にアンモニウム型薬物を添加すると，膜中の FTMA^{+}との交換が起こるため FTMA^{+}のピーク電流は減少する。この効果を利用すると電極不活性なアンモニウム型薬物を間接的に定量することができる。自律神経節遮断薬であるヘキサメトニウム（HM）を用いた場合の結果を右図に示した。HM濃度が増加するにつれピーク電流値減少値（Δi_p）が大きくなっている。検出限界は 10^{-7} M程度である。条件その他についてはさらに検討する必要がある。



ナフィオン修飾電極上でのCV図
a; 1.0mM o-NP　b; 1.0mM p-NP
c; バックグラウンド



HM濃度とピーク電流減少値（Δi_p）の関係
溶液内FTMA^{+}濃度；1.0×10^{-5} M

T. Matsue, I. Uchida, U. Akiba, T. Osa

C 213

トリハロメタン類の各種金属極板上での陰極還元分解

大谷文章 ○渥美貴司・八田博司・西本清一・鍵谷 勤

1．水中トリハロメタン類の化学的除去法のうちで、薬品を添加しないクリーンな方法の1つとして電解還元法を選び、その基礎的知見を得る目的でクロロホルム水溶液の白金および銀電極上での反応について検討した。

2．CV測定の作用極にAgあるいはPt線（0.20cm²）を、定電流電解の陰極にはAgあるいはPt黒付Pt板（12cm²）を用い、いずれの場合にも対極にはPt線、参照極にはAg/AgCl電極を用いた。Na_2SO_4 0.1Mを含む2回蒸留水(10 cm³(CV), 50cm³(定電流電解))を脱気した後、クロロホルムを注入し通電した。生成物はGCで分析した。

3．Fig.1にCV測定結果を示した。Pt極の場合、クロロホルム添加により-0.5～-0.9Vの範囲で還元電流の増加が認られたが、-0.9V以下の電位ではH_2が発生するため、クロロホルム還元の明確なピークは観測されなかった。一方Ag極の場合には、-1.0Vに還元波が認られた。いずれの場合でも対応する酸化波が観測されないことから、塩化物イオンの脱離などの不可逆な化学反応を伴っていることが推察される。反応基質に、1,1,1-トリクロルエタン、ベンゾトリクロリドを添加した場合もAg極上でのみ還元波が観測された。

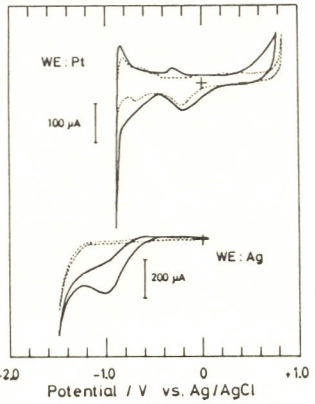


Fig.1 Cyclicvoltammograms (0.1V/s) of aqueous Na_2SO_4(0.1 M) solution on Pt and Ag electrodes in the absence(---) and presence(——) of $CHCl_3$.

Fig.2にクロロホルム水溶液の定電流(10mA)電解の結果を示した。Ag陰極の場合、メタンが主に生成し、少量の塩化メチレンが得られた。反応時間とともにH_2生成量が急増した。また、エチレン、エタン等のC_2の生成物が若干量得られた。一方、Pt極上では反応初期からH_2が主として生成し、メタンと塩化メチレンがほぼ同量生成した。このH₂生成のため、Pt極上でのクロロホルム還元の電流効率は約48%と低く、Ag極（初期で77%）の約3/5であった。以上の結果から、Ag極上ではH_2生成よりもクロロホルム還元が優先して起り、高い電流効率で脱ハロゲン化物（主にメタン）が得られることがわかった。

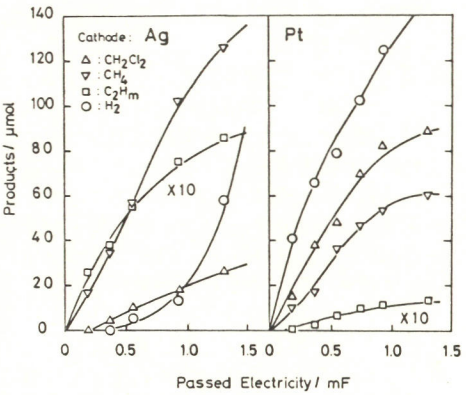


Fig.2 Time-course of constant-current(10mA) electrolysis of aqueous $CHCl_3$ solution(6.24 mM).

B. Ohtani, T. Atsumi, H. Hatta, S. Nishimoto, T. Kagiya

C 214

炭酸水素塩中での金属電極による二酸化炭素の電解還元 (VI) —O_2が生成物に及ぼす影響—

千葉大学 工学部 堀 善夫 °村田 暁 菊池 勝平 鈴木 伸

1．目的 炭酸水素塩水溶液中でCu電極を用いてCO_2の電気化学的還元を行なうと、気相中にはCH_4・C_2H_4が生成する。また、CH_4の生成はO_2の存在により抑制されることをすでに報告した。今回はCu電極でのCO_2還元に対するO_2の影響をさらに詳細に検討し、Au電極の場合と比較を行なった。

2．実験 Cu電極(99.999%)，Au電極(99.99%)は2cm角の電極部と導線部が一体のものを用いた。電解液は精製したN_2雰囲気下で15時間以上白金黒電極で予備電解した。気相生成物はポラパックN＋Q，モレキュラシーブ13X，モレキュラシーブ5Aを充てん剤としてガスクロマトグラフで、液相生成物は過マンガン酸カリウム滴定法で分析した。その他については既報のとおりである。

3．結果 Au電極上での0.1 M $KHCO_3$中のCO_2の定電流(2.5 mA/cm²)電解時のO_2濃度による生成物の電流効率の変化を図1に示す。CO_2 100%ではCO生成の電流効率は約93%であるが、O_2濃度が増加するにつれ、すなわちCO_2分圧が減少するにつれ直線的に減少した。これに対し$HCOO^-$，H_2はこの領域では変化しなかった。電流効率の不足分はO_2の還元によると考えられる。また、カソード室とアノード室を同室に配置した密閉式の一室セルでの電解では、CO濃度は初期には時間とともに直線的に増加するが、その後生成が抑制されることが観測された。

Cu電極上での0.5 M $KHCO_3$中での定電流(5.0 mA/cm²)電解時のO_2濃度による生成物の電流効率の変化を図2に示す。電極電位はO_2を加えてもあまり変化がみられず、-1.335V±0.015V(vs. SHE)であった。CH_4はO_2濃度が増加するにつれ直線的に減少した。これに対しC_2H_4はO_2濃度が約40%までの領域では変化しなかった。すなわち、O_2添加によりCH_4とC_2H_4の生成は明らかに異なった挙動を示す。このことからCH_4の生成過程はO_2により阻害されやすいものと考えられる。また、$HCOO^-$とCOはこの領域ではほとんど変化がみられなかった。気液相の生成物の電流効率の合計はO_2濃度が増加するにつれて減少しており、ここでもO_2が還元されていると考えられる。

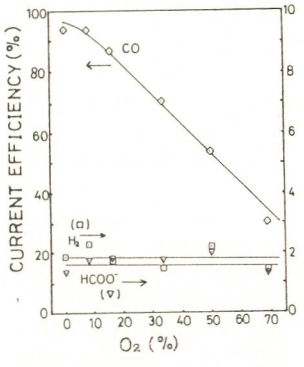


図1. Au電極上でのO_2効果

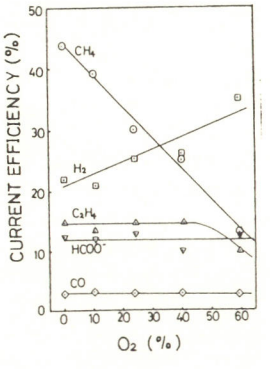


図2. Cu電極上でのO_2効果

HORI Y., MURATA A., KIKUCHI K., SUZUKI S.

C215

超微小電極の製法とその挙動

（東北大工）°阿部考え，板谷謹悟，内田勇

《目的》 近年、微小ディスク電極の理論は青木らにより体系化され[1]、応用面でもその特徴を生かして各種電気化学測定や生体内物質の測定に用いられている。しかし従来用いられてきた電極の多くは、半径数μmへ数十μmであった。測着らは電極面積の微小さが重要であると考え、前報[2,3]で Pt 超微小ディスク電極の作製法とその挙動について述べた。本報ではカーボン微小ディスク電極及び Au 微小ディスク電極の作製法とその挙動について報告する。

《実験》 カーボン及び Au 微小ディスク電極の作製は、FEM のチップ作製に用いられている電解研摩法を使った。カーボンの場合、使用した電極材料は pitch fiber ussc-328 (0.01 φ, ucc 製)、電解液は 3N KOH、Au の場合、電極材料は Au 線 (0.02φ)、電解液は Hcl : HNO_3 = 1 : 1 または 20% KCN 水溶液で、共にパルス状の交流により電解研摩した。作製した細線を Quetol 812 エポキシ樹脂（日新 EM 社製）で包埋し、ダイヤモンドナイフ装着の超ミクロトーム（Porter－BLUM model MT2－B）により切り出し、その断面を電極として使用した。電気化学的測定は前報に従った。

《結果》 Fig.1 はカーボンファイバーを先の条件で電解研摩した後の SEM 像である。電解電圧及びパルスの周波数を適切に選ぶことにより、表面の比較的滑らかな極細カーボンファイバーが作製できた。Fig.2 は先に作製した電極の 5mM $Mo(CN)_8^{4-}$ (in 0.1N Kcl) 中での CV を示した。微小電極は球面拡散層が瞬時に形成されるため、定常分極曲線を与える。ここで用いた電極の半径は、

$$i = 4nFCDa \quad (a;\text{電極半径}) \cdots\cdots (1)$$

の関係式より評価したところ、2300 Å であった。以上より前回報告 Pt の場合と同様カーボン超微小ディスク電極の作製において電解研摩法は有用な手段である。Au についても電解研摩の条件を適切に選ぶことにより、Pt, カーボン同様、表面の滑らかな細線が得られた。またその電気化学的挙動も Fig.2 とほぼ同様の結果を得た。

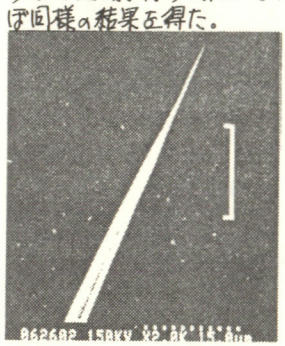


Fig.1 SEM image of C fiber. The bar indicate 15um.

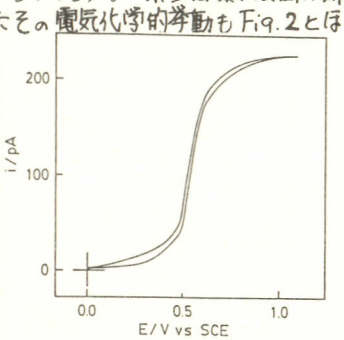


Fig.2 Cyclic voltammogram of $Mo(CN)_8^{4-}$ (5mM) in Kcl(0.1N) at C ultra-micro electrode.

《文献》 1) K.Aoki et al., J.Electroanal.Chem.,171(1984)219.
2) K.Itaya,T.Abe,I.Uchida,J.Electrochem.Soc.,submitted(1986)
3) 阿部，板谷，内田，電気化学協会第53回大会要旨，P145

T. Abe , K. Itaya , I. Uchida

C216

銅イオンを触媒とする電極反応のクロノアンペロメトリーおよび吸光度測定による研究

京都大学教養部　○片桐　晃，松原孝治

［目的］ 著者らは、銅イオンを触媒とするシアン化物イオンのジシアンへの酸化や、亜硫酸イオンのジチオン酸イオンへの酸化の反応機構として、2核銅（II）錯体を経由する配位子の酸化的カップリング反応を考えている。[1,2] 前報[2]では後者の反応について主として電位ステップ法により反応速度論的な研究を行なった。本報ではこの反応の機構をより明確にするために、逆転クロノアンペロメトリーおよび吸光度測定により反応中間体（銅（II）化合物）の挙動を研究した結果について報告する。

［方法］ 銅イオンを含む中性ないし弱アルカリ性の亜硫酸塩水溶液におけるアノード反応では、電極面で（1）式の電荷移動反応が、溶液 bulk 中で（2）式の均一化学反応が起こるものと考えられる。

$$Cu^{I}(SO_3)_x \longrightarrow Cu^{II}(SO_3)_x + e^- \qquad (1)$$

$$2Cu^{II}(SO_3)_x \longrightarrow 2Cu^{I}(SO_3)_{x-1} + S_2O_6^{2-} \qquad (2)$$

反応中間体と考えられる $Cu^{II}(SO_3)_x$ は、他の Cu（II）化合物と同様、可視～紫外領域に光吸収を示すことが予想される。そこで、分光々度計の試料室に小型セルを置き、白金電極を作用極として電解し、通電時のスペクトルおよび通電時と電流遮断時の吸光度の時間変化の測定を行なった。

一方、平板電極の近傍での $Cu^{II}(SO_3)_x$ の濃度分布は、拡散と化学反応を考慮した偏微分方程式で表わされる。いま、ある電位でアノード電流を流し、定常的な $Cu^{II}(SO_3)_x$ の濃度分布を形成させたのち、電位を反応（1）の標準単極電位 E^0 に比べて十分低い電位に逆転すると、反応（1）の逆反応による電流が観測される。この電流の時間変化を解析することによって、E^0 および（2）式の化学反応の速度に関する情報が得られる。

［結果］ 銅イオンを含む亜硫酸塩水溶液中で白金電極にアノード電流を流しながら、波長340～800 nmで溶液の吸収スペクトルを測定すると、370 nm付近に吸収極大を持つスペクトルが観測された。図1は、通電時および電流遮断時の吸光度の変化を示す。これより溶液 bulk 中に Cu（II）化合物が生成することが示唆される。

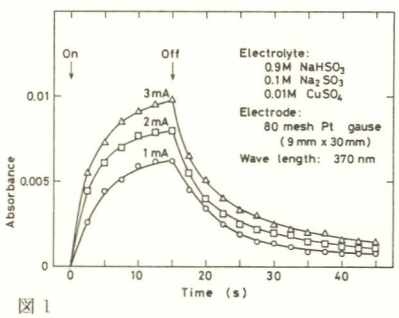


図1

図2は、白金平板電極を図中に表示した電位（SCE基準）に保ち、定常状態に達せしめたのち電位を0Vに逆転したときの電流の変化をしめす。測定値（○印）は反応（2）に対して2次反応を仮定して計算した結果（実線）とよく一致する。

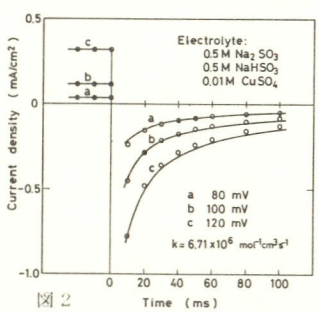


図2

［文献］ 1) A.Katagiri, S.Yoshimura, S.Yoshizawa, Inorg. Chem. 20, 4143 (1981);25, 2278 (1986). 2)片桐，鞭，豊田，竹原，電気化学協会第53回大会発表，F130（1986年 4月）．

KATAGIRI Akira, MATSUBARA Takaharu

C 217

WO_3電極のエレクトロクロミズム過程と相変化

(北大触研)○町田憲一，遠矢三知夫

1. 目的　WO_3電極は以前よりエレクトロクロミズム材として注目され，その着色過程についてはこれまでに数多くの研究があり，その機構はWO_3の性状により著しく異なると考えられている。[1] 本研究では，性状の異なるWO_3膜を作製し，これらのエレクトロクロミズム過程と相変化の関係をin situ X線回折法を用いて検討した。

2. 実験　電極は，PtネットにWO_3粉末を厚さ0.5mm程度塗布後，空気中900°Cで10時間焼成したもの，ならびに1.0V (RHE) で10時間陽分極することにより W板表面に生成させた酸化皮膜をそれぞれ用いた。測定は0.5M H_2SO_4中，293 KでAr気流中で行なった。またin situ X線回折は，図1に示した電解セル[2]の改良型を用い，水平ゴニオメータを装着したX線回折装置により行なった。なお線源はCu Kα線を用いた。

3. 結果と考察　上記二種類の電極共良好なエレクトロクロミズム（緑青色↔黒紫色）特性が見られた。しかしながら着色のResponseは，焼結WO_3電極の方が若干速い様であった。図2には，焼結WO_3電極のBlankならびに陰分極後（0.5-12時間）のin situ X線回折パターンを示す。分極前の電極は，斜方晶系に帰属されるWO_3であるのに対し，分極（着色）後0.5時間程度では$H_{0.1}WO_3$（斜方晶系）に，更に長時間の分極では$H_{0.33}WO_3$（正方晶系）に順次転移することが明らかとなった。他方，Wの酸化皮膜のX線回折パターンは，皮膜作製時では$H_2WO_4 \cdot H_2O$（単斜晶系）に，着色後では$WO_3 \cdot H_2O$にそれぞれ帰属されることが判った。

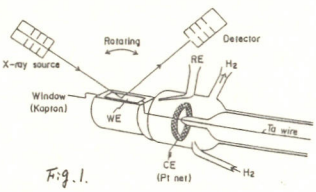
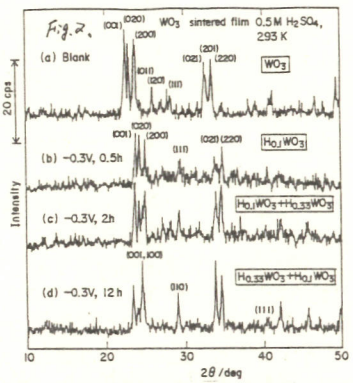
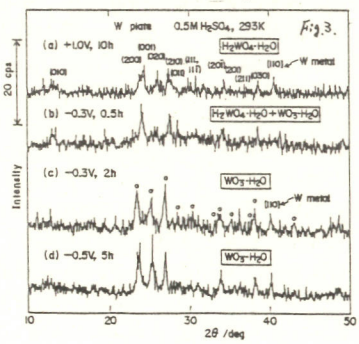


Fig.1.

以上より，Wの酸化物が示すエレクトロクロミズム相は，出発相の性状，構造により著しく影響されることが，in situ X線回折により明らかとなった。





1) Faughnan et al., RCA Review, 36, 177 (1975); Schirmer et al., JECS, 124, 749 (1977); Dautremont-Smith et al., ECA, 22, 751 (1977); Paola et al., JECS, 125, 1344 (1978).
2) Machida, Enyo, Chem. Lett., in press.

K. Machida, M. Enyo

C 218

カチオン性パーフルオロポリマー薄膜中に固定されたレドックス錯体の電極反応ー交流インピーダンス法による検討ー

東農工大学・工学部　○松井淳一郎，大坂武男，小山昇

（目的）これまで、電極上に被覆したカチオン性パーフルオロポリマー（CPFP、Fig. 1）薄膜中に多価アニオン性金属錯体が濃縮、固定されることを報告してきた。[1,2] イオン交換膜としてのCPFP膜は、ナフィオン膜との比較において興味深く、また新しいElectrode Modifierとしても期待できる。ここでは、電極上に被覆したCPFP膜中に固定した$Fe(CN)_6^{3-/4-}$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）CPFD膜被覆電極の作製および交流インピーダンス測定は前報[1,3]に従って行なった。

（結果）Fig. 2は、電極上に被覆したCPFD膜中に固定した$Fe(CN)_6^{3-/4-}$レドックス対の酸化還元反応に対するサイクリックボルタモグラムを示す。ピーク電流値の電位走引速度依存性の解析より、膜内の電荷移動過程は拡散律速であることが判った。basal-plane pyrolytic graphite (BPG) 電極上のCPFP膜中（膜厚lは1.8μm）に固定した$Fe(CN)_6^{3-/4-}$系の電極反応に対して得られた典型的な複素インピーダンスプロットをFig. 3に示す。周波数の十分低い領域（$\omega \ll D/l^2$, ω：角速度，D：拡散係数）において、プロットはωの減少とともに虚数軸に平行な直線に近づいた。この場合，膜内の電荷移動過程は有限拡散となっていることを示す。また、膜内の電荷移動過程が半無限拡散として取り扱える周波数領域（$\omega \gg D/l^2$）においては，電極反応はRandles型の等価回路で近似できることがわかった。膜内の$Fe(CN)_6^{3-}$の濃度が5.1×10^{-5} mol cm^{-3}の場合，溶液抵抗（膜抵抗も含む），電気二重層容量，膜内の電荷移動に対する見かけの拡散係数および、膜／電極界面における不均一電子移動反応の標準速度定数は、それぞれ11Ω，95 μF cm^{-2}，2.6×10^{-10} cm^2 s^{-1}および，4.8×10^{-6} cm s^{-1}であった。また、得られた複素インピーダンスプロットの仮定した半円の中心は、定数軸より下方にあり、これは"インピーダンス分散"の結果と解釈される。[3]

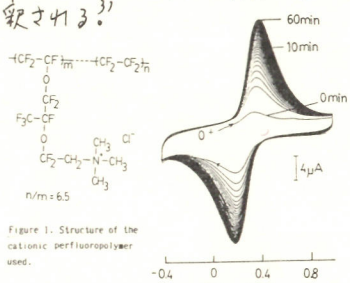


Figure 2. Cyclic voltammograms demonstrating the incorporation of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ into the CPFP film coated on a BPG electrode in a 0.2M CF_3COONa aqueous solution (PH 1.0) containing 0.05 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Scan rate was 50mVs^{-1}

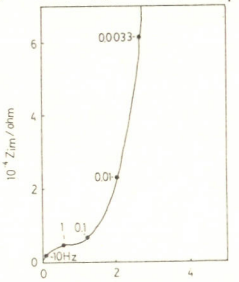


Figure 3. Typical complex-plane plot for the redox reaction of the $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redox couple confined to CPFP film on a BPG electrode in the same solution as used in Fig. 2. The dc potentials were set at 282 mV vs. SSCE which were formal redox potential. The amplitude of an imposed ac voltage was 5mV. The solution was the same as Fig. 2.

Figure 1. Structure of the cationic perfluoropolymer used.

1) N. Oyama, T. Ohsaka and T. Okajima, Anal. Chem., 58, 999 (1986).
2) 小山，大坂，岡島，大貫，日本化学会第52春季年会講演予稿集 I, p. 413 (1986).
3) T. Ohsaka, T. Ushirogouchi and N. Oyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 3252 (1985).

J. Matsui, T. Ohsaka and N. Oyama

C 219

Clay－ポリビニルアルコール薄膜中に固定された $Ru(NH_3)_6^{3+}$ の電極反応

東農工大学・工学部　°波戸崎 修，岡島武義，大坂武男，小山昇

（目的）Clay-PVA 膜被覆電極に関し、Clayだけの膜では電気的に不活性であるため、clay に粉末、PVA（ポリビニルアルコール）を混ぜることによって電気的に活性な膜が得られるという報告がなされている。[1,2] また、clayだけでも電気的に活性な膜が得られるということが報告されている。[3,4] 本研究においては、Clay（モンモリロナイト）-PVA膜被覆電極を作製し、膜内にイオン交換によって $Ru(NH_3)_6^{3+}$ イオンを取り込み，膜内電荷移動に対する見かけの拡散係数(Dapp) および電極/膜界面での不均一電子移動反応の速度論的パラメータ（標準反応速度定数(k°)，移動係数(α)）を評価し、clay-PVA薄膜における PVA の役割について考察した。それらの結果について報告する。

（方法）clay 0.5wt%・PVA 0.1wt% と clay 0.5wt% と PVA 0.2wt% の2種類の懸濁液を調製した。懸濁液 5μl を炭素電極上に滴下し，風乾によって clay-PVA 膜被覆電極を作製した（膜厚：0.9μm (5:1) 2.5μm (5:2)）。測定は 0.12mM の $Ru(NH_3)_6^{3+}$ を共存させた 0.1M Na_2SO_4 (pH 7.0) 水溶液中で，膜内に $Ru(NH_3)_6^{3+}$ イオンを取り込ませて行い，ノーマルパルスボルタンメトリー，ポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリーおよびポテンシャルステップ・クロノクーロメトリーにより，k°・α および Dapp を評価した。

（結果）図1，2はそれぞれ 5:1，5:2 の膜内に固定された $Ru(NH_3)_6^{3+}$ イオンの還元反応に対して得られたノーマルパルスボルタモグラムである。これらのボルタモグラムの限界電流値のサンプリングタイム依存性の解析より、膜内の電荷移動反応が見かけ上拡散律速であることがわかった。さらにノーマルパルスボルタモグラムの解析より、5:1 の膜では、$Ru(NH_3)_6^{3+}$ イオンの膜内濃度 $C^\circ = 1.5 \times 10^{-4}\ mol \cdot cm^{-3}$ で，$Dapp = 1.6 \times 10^{-10}\ cm^2 \cdot s^{-1}$，また電極反応は可逆であった。5:2 の膜では、$C^\circ = 0.5 \times 10^{-4}\ mol \cdot cm^{-3}$ で，$Dapp = 5.6 \times 10^{-10}\ cm^2 \cdot s^{-1}$，$k^\circ = 2.7 \times 10^{-4}\ cm \cdot s^{-1}$，$\alpha = 0.22$ となった。

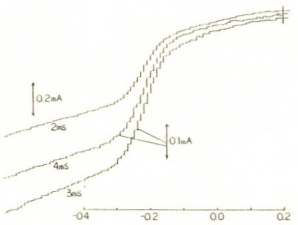


Fig. 1
Typical normal pulse voltammograms for reduction of $(Ru(NH_3)_6)^{3+}$ confined in the clay-PVA film (clay : PVA = 5 : 1) on the BPG electrode in a 0.1 M Na_2SO_4 - 20mM buffer solution (pH 7.0) containing 0.12mM $(Ru(NH_3)_6)^{3+}$.

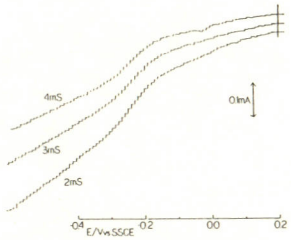


Fig. 2
Typical normal pulse voltammograms for reduction of $(Ru(NH_3)_6)^{3+}$ confined in the clay-PVA film (clay : PVA = 5 : 2) on the BPG electrode in a 0.1 M Na_2SO_4 - 20mM buffer solution (pH 7.0) containing 0.12mM $(Ru(NH_3)_6)^{3+}$.

1) D. Ege, P.K. Ghosh, J.R. White, Jean-François Equey, and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 107, 5644 (1985).
2) P.K. Ghosh and A.J. Bard, ibid., 105, 5691 (1983).
3) H.Y. Liu and F.C. Anson, J. Electroanal. chem., 184, 411 (1985).
4) N. Oyama and F.C. Anson, ibid., 199, 467 (1986).

O. Hatozaki, T. Okajima, T. Ohsaka, N. Oyama

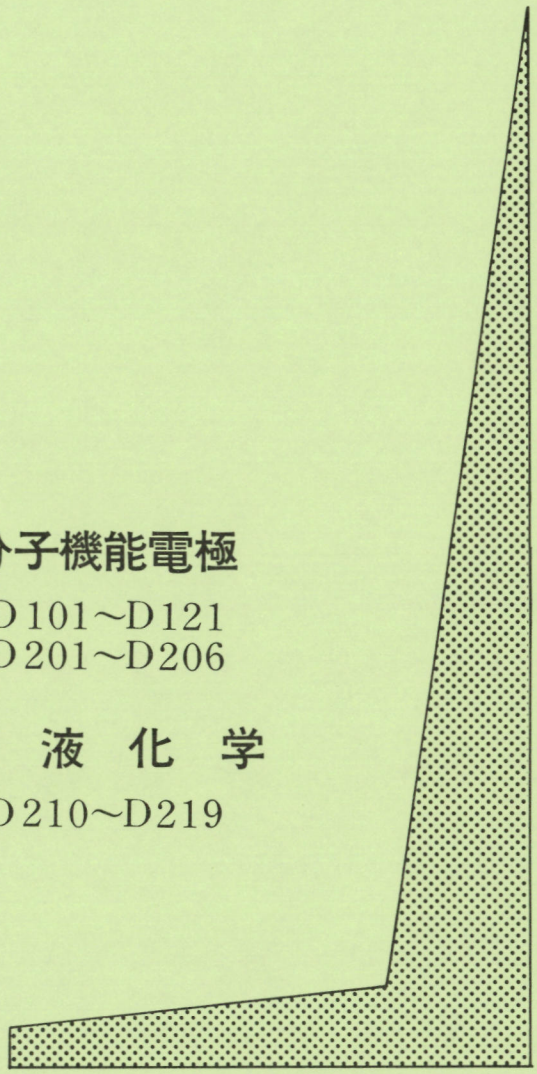
D 会 場

分子機能電極

D101～D121
D201～D206

溶 液 化 学

D210～D219



D101

会合性バソフェナントロリン金属錯体修飾電極

（京大工）○彌田智一・西尾昌二・清水剛夫・本多健一

1、2,2'-ビピリジン構造をもつバソフェナントロリン(BP)は、重金属イオンと安定な錯形成をする比色定量用キレート試薬である。一方、Fe錯体は鉄イオンの価数変化に基づくエレクトロクロミズム特性が、またRu錯は$Ru(bpy)_3^{2+}$の誘導体として可視光増感機能が期待される。本研究では、BPとBPの4,7位フェニル基のパラ位にスルホン酸基を有するバソフェナントロリンジスルホン酸(BPS)との混合配位子錯体$M(BPS)_{3-n}(BP)_n$を合成し、相互の塩形成による多核金属錯体会合体の電気化学的および分光学的性質の解明を目的とする。本報では、電解酸化によって$[M^{III}(BP)_3]^{3+}$と$[M^{III}(BPS)_3]^{3-}$の1:1会合体電極被覆膜の調製と性質について報告する。

2,3. $[Fe^{II}(BP)_3]^{2+}$および$[Fe^{II}(BPS)_3]^{4-}$のメタノール溶液は、535 nmに極大吸収を、454 nm, 490 nmにshoulderをもつ吸収スペクトルを示した。金属錯体のCVより(2 mmol/l, 0.1 mol/l $LiClO_4$メタノール溶液)、$[Fe^{II}(BP)_3]^{2+}$は1.05 V vs SCEに、$[Fe^{II}(BPS)_3]^{4-}$は1.00 VにFe^II ⇄ Fe^IIIに帰属されるレドックスを示した。これらのサイクリックボルタモグラムは、長時間の電位掃引に対しても安定かつ可逆であった。

一方、$[Fe^{II}(BP)_3]^{2+}$と$[Fe^{II}(BPS)_3]^{4+}$のメタノール溶液は、塩形成(2:1)による不溶化するが、支持電解質存在下では静電的相互作用の減少のため均一溶液となりCV測定が可能であった。(Fig.) 電位掃引にしたがってEpa = 1.00 V, Epc = 0.76 Vのピーク電流が増大し、Epaはアノード側へ、Epcはカソード側へシフトした。これに伴なって電極上に黒赤色の析出物が認められた。定電位電解においても同様な電極被覆膜が得られた。この修飾電極は0.1 mol/l $LiClO_4$メタノール溶液で$E_{1/2}$ = 0.90 Vのレドックス電位を示したが、カソード掃引の際に2価錯体と同定された赤色物が電極上より溶解し、ピーク電流は減少した。また、I^-等の還元剤によっても容易に還元溶出した。金属錯体の溶解度が低い電解液では、析出した電極被覆膜は安定なサイクリックボルタモグラムを示した。以上のことは、電解酸化によって生じた$[Fe^{III}(BP)_3]^{3+}$と$[Fe^{III}(BPS)_3]^{3-}$の1:1塩形成による不溶化析出とメタノール溶液では電解還元による再溶解と考えられる。電極被覆膜の吸収スペクトルから、3価錯体と帰属した。

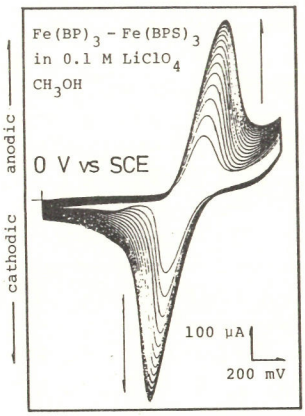


Fig. Cyclic voltammogram of $Fe(BP)_3$ - $Fe(BPS)_3$ in methanol containing 0.1 mol/l $LiClO_4$. sweep rate = 200 mV

以上の結果は、金属錯体の会合性を利用した新たな電極表面修飾法を示すものであり、また共有結合に比べて弱い相互作用の期待できる多核金属錯体会合体の調製法としても有用であるといえる。

T. Iyoda, S. Nishio, T. Shimidzu, K. Honda

D102

clay薄膜中に固定された$Ru(NH_3)_6^{3+}$の電極反応

東京農工大学・工学部　○岡島武義，大坂武男，小山昇

（目的）最近，粘土化合物に代表される無機化合物は新しい"Electrode modifier"として注目され、それに関する研究が行なわれてきている[1-5]。当研究室においても、クレー薄膜被覆電極の触媒反応への応用あるいは、膜中に静電的に固定したレドックス化学種の電極反応に関する研究を行なっている[6]。

本研究では、炭素電極上にモンモリロナイト薄膜中に$Ru(NH_3)_6^{3+}$を静電的に固定することによって作製したレドックス応答モンモリロナイト被覆電極において、電極/膜界面での不均一電子反応の速度論的パラメータ（標準反応速度定数(k^o)，移動係数(α_c)）および膜中電荷移動反応に対する見かけの拡散定数(Dapp)を評価した。その結果について述べる。

（方法）モンモリロナイト0.5 wt%懸濁液（溶媒:水）の既知量を炭素電極上に塗布し、溶媒を風乾することによりモンモリロナイト膜被覆電極を作製した。イオン交換反応によってレドックス化学種を膜中に取り込んだ。Dapp、k^oおよびα_cの評価には、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，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を用いた。

（結果）ノーマルパルスボルタンメトリーにより得られたボルタモグラムを前報に従い解析した[7]。すなわち、ボルタモグラムの限界電流値のサンプリング依存性および膜中電荷移動反応に対する見かけの拡散係数(Dapp)を、そして波形解析より速度論的パラメータ(k^oおよびα_c)を評価した。表1にその結果を示す。これらの値はクレー薄膜中の$Ru(NH_3)_6^{3+}$イオンの体積濃度(C^o)を0.05～0.40 Mと変えてもほとんど一定であり，またC^o一定で，測定溶液中の支持電解質アニオン（例えば，SO_4^{2-}, CH_3COO^-, Cl^-など）の種類にもほとんど無関係であった。しかし，C^o一定で，測定溶液中のpHを高くするとD_{app}およびk^oの値は大きくなる傾向を示した。またナフィオン膜中に固定した$Ru(NH_3)_6^{3+}$系に対するk^o, α_cおよびD_{app}と比べるとk^oおよびD_{app}は1～2オーダー小さく、α_cは、約3倍大きい。さらに、これらの速度論的パラメータの温度依存性および交流インピーダンス法によるこれらの評価について述べる。

Table 1. Kinetic parameters of the electrode reaction for the BPG-montmorillonite film-$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$ system.

$C^o_{Ru(NH_3)_6^{3+}}$ /mol cm^{-3}	D_{app}/cm^2 s^{-1}	k^o/cm s^{-1}	α_c
2.0×10^{-4}	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-10}$	$(8.0 \pm 4.0) \times 10^{-5}$	0.58 ± 0.04
2.3×10^{-4} a)	1.1×10^{-8}	9.9×10^{-4}	0.17

a) BPG-Nafion film-$Ru(NH_3)_6^{3+/2+}$system

1) P.K.Ghosh and A.J.Bard, J.Am.Chem.Soc., 105, 5691(1983).
2) H.Y.Lin and F.C.Anson, J.Electroanal.Chem., 184, 411(1985).
3) K.Itaya and A.J.Bard, J.Phys.Chem., 89, 5565(1985).
4) W.E.Rudzinski and A.J.Bard, J.Electroanal.Chem., 189, 323(1986).
5) A.Yamagishi and A.Aramata, ibid., 191, 449(1985).
6) N.Oyama and F.C.Anson, ibid., 199, 467(1986).
7) N.Oyama, T.Ohsaka and T.Ushirogouchi, J.Phys.Chem., 88, 5794(1984).

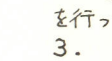
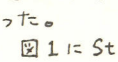
T. Okajima, T. Ohsaka, N. Oyama

D103

種々の単分子膜中のチトクロームCの電極反応

東京大学工学部　○横田 徹・伊藤 公紀・藤嶋 昭

1．　チトクロームC（Cyt.C）の電極反応では，Cyt.C 分子の吸着状態が大きな影響を及ぼすことが近年明らかになってきている。本研究では，種々の単分子膜中にCyt.Cを取り込ませて，これを電極上に固定し，単分子膜がCyt.Cの電気化学的特性に及ぼす影響を検討した。

2．　あらかじめ水面上に形成した表面張力 10 dyn/cm の単分子膜中に，下層水中からCyt.C を取り込ませた。このようにして形成された混合単分子膜を，親水性処理を施した SnO_2 上にラングミュア・ブロジェット法で移し取り，固定した。単分子膜形成物質としては，フォスファティディルコリン（PC），カルディオリピン（CL），ステアリン酸（StA），両親媒性ピリジン  $-(CH_2)_{12}-CO_2H$ (4-Py)，  $-(CH_2)_{12}-CO_2H$ (2-Py) を用いた。電気化学的測定としては，サイクリックボルタンメトリーを行った。

3．　図1にStA 中に取り込まれたCyt.Cのボルタモグラムの一例を示す。値は小さいが，反応電流が観測された。しかしながら，電位掃引をくり返すと反応電流は減少し，反応が不安定であることがわかった。

図2にPC中に取り込まれたCyt.Cのボルタモグラムを示す。大きな反応電流が観測され，少なくとも1時間はボルタモグラムに大きな変化はなかった。

これらの結果をまとめたものを表1に示す。PC中のCyt.C及びCyt.C単独のLB膜は非常に活性であった。両親媒性ピリジン中では，ビピリジンがプロモーターとして作用することから速い反応を期待したが，全く不活性であった。CLでは，表面張力の大きな増加があり，Cyt.Cが多く取り込まれているにも拘ず，全く不活性であったことは興味深い。また，反応が観測される際にはいずれも，酸化還元電位は，水溶液中Cyt.Cの文献値よりも数10mV アノード側にあり，吸着状態の詳細は検討中である。尚，2-Py，4-Pyの試料提供に対し，（株）日本感光色素研究所に感謝する。

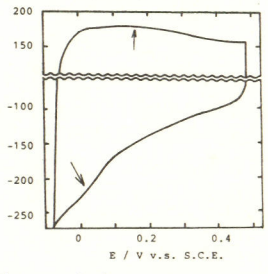


図1．StA 中 Cyt.C のボルタモグラム．0.1M $NaClO_4$，100mV/s.

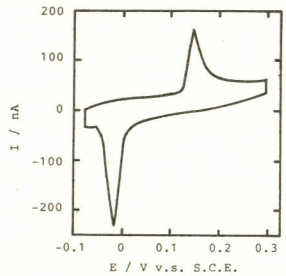


図2．PC 中 Cyt.C のボルタモグラム．0.1M $NaClO_4$，2mV/s.

表1．Cyt.C 取り込みによる単分子膜の表面張力増加及びCyt.Cの電気化学的活性度

物質	ΔF /dyncm^{-1}	活性度
Cyt.Cのみ	—	++ or +++
StA	3.4	+
PC	7.2	+++
CL	9.2	−
2-Py	2.8	−
4-Py	5.4	−

−・・・全く反応せず
＋・・・極微反応
＋＋・・・反応するが次第に減少
＋＋＋・・・安定に反応

T. Yokota , K. Itoh , A. Fujishima

D104

LB膜修飾電極の挙動

（東北大工）°石王 敦，板谷 謹悟，内田 勇

目的　演者等は、単純な脂質からなる単分子膜について、電極反応のブロッキング，電気二重層容量等に関する検討を重ねている。[1] 一方、レドックス中心を有する脂質単分子膜の電子物動反応に関しては、近年、検討されているが、[2],[3] これまでの方法では、長鎖アルキル基を有するレドックス体が必要であり、簡便とは言い難い。そこで演者らは、単純な脂質単分子膜へ、対イオンとしてレドックス種を取り込ませた系を現在検討している。（Fig.1）ここでは、演者らによるポリビオロゲンコンプレックス修飾電極に関する研究[4]を踏まえ、ステアリン酸等のアニオン性脂質単分子膜へポリビオロゲンを導入し、その電極反応について検討したので報告する。

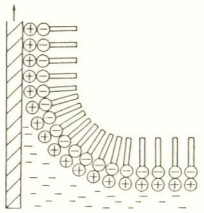


Fig.1 The structure of the monolayer

実験　協和科学株式会社製のLB膜作成装置（一部変更）を用い、5×10^{-5} mol dm^{-3} p-PXV水溶液上に、ステアリン酸のベンゼン溶液を展開し単分子膜を作成した。この膜を、基板（stress-annealed PG (SAPG)，SnO_2 等）上へ垂直浸漬法により移し取り、作用電極とした。作用電極の作成は、すべてクリーンルーム内で行なった。

結果　Fig.2には、p-PXV-ステアリン酸単分子膜の、SAPG上でのCV（first scan）を示した。−430mV に鋭い第一還元波が出現する。電位走査を繰り返すと、ピーク電流は徐々に低下し、Fig.3に示す状態で安定化した。第一還元波はブロードになり、ピーク電位は約60mV カソード側へシフトする。第一還元波のピーク面積より求められるp-PXV の被覆量は約1/5に低下した。Fig. 2,3に示したCVの相違は、ステアリン酸単分子膜に対する、p-PXV の吸着状態の違いによると考えているが、詳細は検討中である。Fig.3には、CVの走査速度(v)依存性を示した。vの小さい場合、第一還元波のピーク電流がvと共に直線的に変化するが、vの大きい場合はずれを生ずる。これに関しては、徳田等により詳細に検討されている。[3]

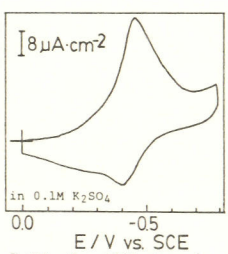


Fig.2 CV of p-PXV-stearic acid monolayer modified SAPG (first scan): s.r.=200mV/S

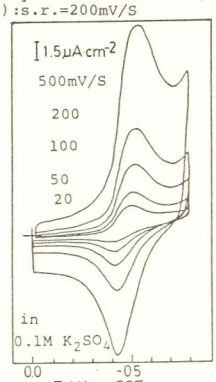


Fig.3 CV of p-PXV-stearic acid monolayer modified SAPG

(1)板谷,石王,内田,"第53回電化大会要旨集" P77 (1986) 東京
(2) M. Fujihira, et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn., submitted (3) K. Tokuda, et. al., J. Electroanal. Chem., 183 (1985) 1 (4) K. Itaya, et. al., J. Phys. Chem., 85 (1981) 818

A.ISHIO, K.ITAYA and I.UCHIDA

D105　ニトロオキシラジカルＬＢ膜修飾電極．　その電極反応挙動に対する共存界面活性剤の影響

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

1．目的　Langmuir-Blodgett 法により、単分子層として電極表面に吸着固定した種々の化合物の電極反応は、機能性修飾電極の観点からも注目されている。我々は、スピンラベル剤として知られているニトロオキシ（ＮＯ）ラジカルに長いアルキル鎖を導入して両親媒性を持つものを合成し、ＬＢ単分子膜として酸化スズ電極に吸着固定させ、その電極反応挙動について報告してきた。中性のＮＯラジカルは約 0.6 V（vs. ＳＣＥ）で酸化され１価のインモニウムカチオンになるが、非常に特異な現象として、この反応の進行は支持電解質の濃度が高くなると遅くなること、また、ＬＢ膜にアラキン酸（ＡＡ）を混合しても反応の進行が阻害されることが見出された。この酸化反応が進むには、電気的中性を保つためにアニオンが膜を通過することが必要であり、支持電解質濃度が高くなると、塩析と類似の効果によって膜のアルキル鎖部分を溶媒としての水やイオンが通りにくくなるため、またＡＡで混合すると、酸性溶液中でＡＡは中性でありアルキル鎖部分の密度が増すためイオンが通過しにくくなるためであると、この現象を解釈した。本研究では、イオン性の両親媒性物質として、以前の研究で用いたＲｕ錯体、$[Ru(bpy)_2(ndbpy)](ClO_4)_2$（bpy = 2,2'-ビピリジン，ndbpy = 4,4'-ジノナデシル-2,2'-ビピリジン）、をＮＯラジカルと混合してＬＢ膜とした場合の電極反応挙動について検討した。

2．実験　両親媒性物質ＮＯラジカルとして、2,2,6,6-テトラメチル-4-オクタデシルオキシ-1-ピペリジニルオキシ（TEMPO-ET）を合成し用いた。ＮＯラジカル単独、ＡＡまたはＲｕ錯体との混合物のクロロホルム溶液を20℃の蒸留水上に展開し、表面圧-面積曲線を記録し、また一定表面圧（20 mN/m）下で垂直浸漬法により酸化スズ電極上に単分子層を形成した。

3．結果と考察　TEMPO-ET及びTEMPO-ETとＲｕ錯体との混合物の表面圧－面積曲線を図１に示す。混合によってTEMPO-ET単分子膜の崩壊はＲｕ錯体単分子膜の崩壊の始まりまで抑えられることが分かる。　先に報告したように、ＮＯラジカル単分子膜では、電位の掃引と共に電流値が徐々に増大し掃引を繰り返すとやがて最大の波を与えるサイクリックボルタモグラムを示す。0.18 M 硫酸水溶液中、電位掃引速度 0.1 V/sで 0.3V から 1.0 V の電位範囲でのサイクリックボルタモグラムを比較すると、最大の波に達するのに、TEMPO-ETのみの膜では約１０回、ＡＡとの1:2 混合膜では約２０回の電位掃引を要したのに対し、Ｒｕ錯体との混合膜では５回程で最大波になり、またＲｕ錯体がIII価に酸化される1.25 V まで掃引すると２回目から最大波を示した。すなわち、イオン性の種と混合することにより、アルキル鎖のような疎水性基があっても、イオンや溶媒である水を通過し易くすることが可能であることが明らかになった。　サイクリックボルタモグラムの図積分から求めたＮＯラジカル及びＲｕ錯体の反応に要した電気量の比とＮＯラジカルのモル分率関係を図２に示す。電気量と表面圧－面積曲線とから求めた１分子当たり占める面積についても考察する。

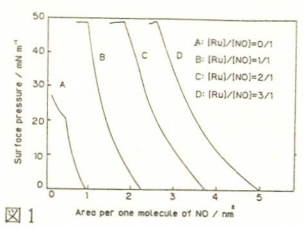


図１

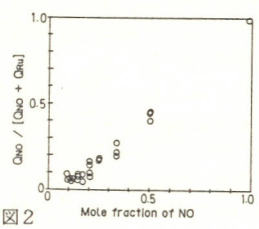


図２

S. G. Park,　K. Aoki,　K. Tokuda,　H. Matsuda

D106　ポリピリジン金属錯体のＬＢ膜修飾電極における電子移動メディエイション反応に対する光効果

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

（目的）$Ru(bpy)_3$錯体は可視光を吸収し、比較的長い励起寿命を持つ事から光エネルギー変換や水の光分解に関して多くの報告がある。しかし大部分の研究は Ru(II)の光励起体に注目したものであり、Ru(III)の光励起体にはほとんど注意が向けられていなかった。我々は先にRu(III)が水を酸化してRu(II)になる反応速度が光照射によって増大し、Ru錯体による水の光分解においてRu(III)が重要な役割を果たしていることを報告した。本研究はRu(III)の光励起体が溶液内化学種への電子移動に関与している事をさらに確かめるために、単分子膜被覆した回転円板電極（RDE)を用いる測定を行ない、光照射下での電子移動反応速度を求めて暗所でのそれとの比較を行なった。またOs錯体についても同様の効果が見い出されるかどうか検討を行なった。

（実験）両親媒性錯体、$[M(bpy)_2(ndbpy)](ClO_4)_2$（M = RuまたはOs，bpy = 2,2'-ビピリジン，ndbpy = 4,4'-ジノナデシル-2,2'-ビピリジン）は45mN/mの表面圧下でSnO_2平板電極および回転円盤電極にLangmuir-Blodgett法により単分子状に吸着固定をした。光源には 1 kW Xe灯を、また波長選択にはモノクロメーター又は色ガラスフィルターを用い、Ru錯体には550 nm以上の光を、Os錯体には330～480nmの光を照射した。溶液内化学種としてヒドロキノン（H_2Q，0.1μM～5μM），Fe^{2+}(2～6μM)を、支持電解質には0.18M H_2SO_4を用いた。

（結果と考察）電子移動メディエイション反応は、暗所においては　M(II)→M(III)＋e，M(III)＋R→M(II)＋O、光照射下においては、暗所での反応に加えて、　M(III)＋hν→M(III)*，M(III)*→M(III)，M(III)*＋R→M(II)＋O　の機構で進行すると考えられる。

暗所において測定される限界電流I_{lim}とRDEの角速度ωとの間には

$$I_{lim}^{-1} = (nFAk\Gamma C^{O})^{-1} + (0.62\ nFAC^{O}D^{2/3}\nu^{-1/6})^{-1}\omega^{-1/2}$$

（Aは電極面積、C^{O}及びDは溶液中レドックス種の濃度と拡散係数、νは溶液の動粘性率、kは２次反応速度定数）の関係がある。従って、kはKoutecky-Levichプロットの切片から算出される。光照射下においても、上の機構からI_{lim}^{-1}とω$^{-1/2}$のプロットの切片から、$k^*\Gamma^*$が求められることが見出された。Fig. 1にプロットの一例を示す。得られた値は下表にまとめた。光照射下では励起状態にあるM(III)の濃度Γ^*が分らないのでk^*の値は求められないが 、実験条件下では$\Gamma^*/\Gamma_T \ll 1$（Γ_T は錯体の全表面濃度）であるので反応速度が光照射によりかなり増大している事が分る。550nm以上の光はRu(III)のみが吸収するので、Ru(III)の励起種が反応に関与し反応速度を増大していると結論される。330～480nmの光は Os(II)と(III)の両方が吸収するが、ほとんど総てがOs(III)の状態にある1.0Vにおける光電流の波長依存性とOs(III)の吸収スペクトルの関係が良く類似していることから(Fig. 2)、Os(III)の励起種が光電流に寄与していると結論される。

	Ru(III)＋H_2Q	Ru(III)＋Fe^{2+}	Os(III)＋H_2Q	Os(III)＋Fe^{2+}
$k/cm^3mol^{-1}s^{-1}$	5×10^8	6.2×10^8	4.2×10^8	2.5×10^7
$k^*\Gamma^*/cm\ s^{-1}$	11.2×10^{-2}	12.5×10^{-2}	9.6×10^{-2}	9.6×10^{-3}

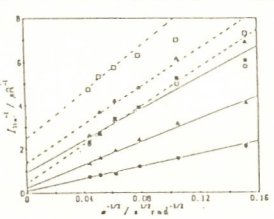


Fig. 1. Koutecky-Levich plots for Ru-hydroquinone system. Solid line: in the dark. Dashed line: under illumination. H_2Q concentration: ●, 0.005; ▲, 0.002; ■, 0.001; ○, 0.0006; △, 0.0004, □, 0.0002 mM.

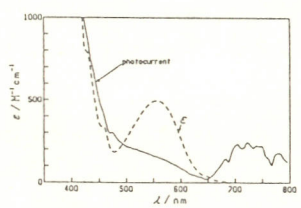


Fig. 2. Comparison of adsorption spectrum of Os(III) and photocurrent observed at Os coated tin oxide electrode potentiostated at 1.0 V vs. SCE in the presence of 0.24 M Fe^{2+} in 0.18 M H_2SO_4.

Y. Takehana,　K. Aoki,　K. Tokuda,　H. Matsuda

D107

ホトクロミズムーエレクトロクロミズム共役機能分子素子

京都大学工学部　○難波哲行、彌田智一、清水剛夫、本多健一

1、ホトクロミズムを示す領域とエレクトロクロミズムを示す領域を合わせもつ分子は、光異性体とレドックス状態に対応した相互変換可能な4つの状態の存在が予想される。さらに、この両者が共役した分子では、各変換過程の相互依存が期待される。たとえば、光異性化過程がエレクトロクロミズム領域のレドックス状態に対応して、相異なる活性化エネルギーをもつはずである。このことは、情報変換機能として"深い記憶"と"浅い記憶"に対応するであろう。ここでは、ホトクロミズムーエレクトロクロミズム共役機能分子として新たに(4'-Methoxyphenylazo)-2-anthraquinone 1を合成し、その光応答性について考察した。

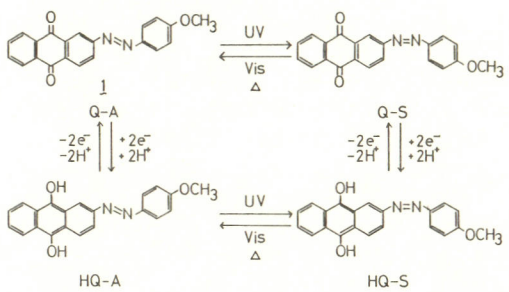


Fig.1 Interconversion of (4'-Methoxyphenylazo)-2-anthraquinone

2.3, Q-Aは、E_1=-0.69V, E_2=-1.24V (v.s. S.C.E, in 0.1M TBA-BF_4-DMF)にレドックス電位を持つサイクリックボルタモグラムを示した。これは、キノンーヒドロキノンの酸化還元電位に帰属された。(Fig.1　Q-A⇄HQ-A)

Q-A(λ_{max} 390nm, 340nm)は、紫外光照射(390nm)により等吸収点(457nm, 316nm)を持ちながら、390nm, 340nmの吸収帯が減少し、500nm付近のtailの吸収が増大した。さらに、可視光照射(500nm)により、390nm, 340nmの吸収帯が回復しtailの吸収が減少した。この可逆的な吸収スペクトルの変化はアゾ基のanti⇄synの光異性化過程(Q-A⇄Q-S)によるものと結論した。HQ-A(λ_{max} 354nm)では、紫外光照射(360nm)により、等吸収点(415nm, 308nm)をもちながら、354nmの吸収帯が消失し、445nmに新たな吸収帯が現われた。さらに、可視光照射(500nm)により、再び354nmの吸収帯が現われ、445nmの吸収帯は消失した。この可逆的ホトクロミズムは、HQ-A⇄HQ-Sの変換過程と示唆された。

アゾ基のsyn⇄antiの熱的異性化について、Q-S → Q-Aは、HQ-S → HQ-Aより10倍程度速かった。これは、アゾ基に共役したキノンーヒドロキノン領域のレドックス状態が、光異性化過程に影響を与えたものと考えられ、両者は機能的にも共役しているといえる。

以上、1はホトクロミズムーエレクトロクロミズム共役機能分子として、各変換過程が相互依存した二次元情報変換機能を有することが明らかとなった。光、電気等の外部刺激に対する多次元情報変換素子の可能性が示された。

T.Saika, T.Iyoda, T.Shimidzu, K.Honda

D108

溶存レドックス種の反応に対するメタロセン電解還元重合膜の選択的電荷輸送機構

慶応義塾大学理工学部　野口光彦、西原寛、荒牧国次

1．目的．メタロセン誘導体を電解還元して生成した電気化学的に活性な膜は，膜が還元状態のとき溶存レドックス種の還元反応を，酸化状態のときその酸化反応のみを選択的に電荷輸送することを報告した[1,2]。今回，そのメタロセンの1つである1，1'-ビス(クロロメチル)フェロセン1の電解還元重合膜(PBCMF)について、種々のレドックス種を含む溶液中での対流ボルタンメトリーの結果と可視吸収スペクトルの電位依存性から，膜の選択的電荷輸送機構の解明を目的とした。

2．方法．1(2mM)の0.1MBu_4NClO_4/MeCN溶液中で電位掃引法により作製したPBCMF-GC電極を回転電極とし、ベンゾキノン類，ニトロベンゼン類，テトラシアノエチレンを含む溶液中での限界還元電流を測定し解析を行った。また同様な方法でITOガラス上に生成させたPBCMF膜について，定電位での可視吸収スペクトルを測定した。

3．結果．PBCMF-GC回転電極での限界還元電流の逆数と，$\omega^{-1/2}$の関係についてのKoutecky-Levichプロットの解析から膜上の電子交換反応の式(1)で表わされることがわかった。

$$\frac{1}{i_l} = \frac{1}{0.62nFA\omega D_s^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_s} + \frac{1}{nFAk\Gamma_{ct}C_s} + \frac{1}{nFAD_{ct}C_t^2/\Gamma} \cdots (1)$$

(1)式より，膜表面での電荷移動速度定数kを求め，その対数をPBCMFとレドックス種の酸化還元電位との差ΔEに対してプロットするとFig.1のようになった。その傾きは約-0.9V^{-1}とMarcusの式より見積られる値(ca.-9V^{-1})より非常に小さく，その電荷移動が膜表面のフェロセン/フェリシニウムサイトとレドックス種間の熱力学に支配されないことを示した。これは膜の半導体性によるものと解釈される。

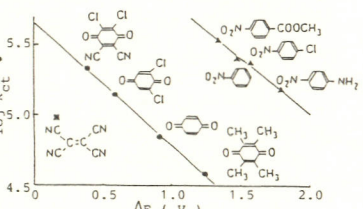


Figure 1. Plots of log k_{ct} vs. ΔE for nitrobenzenes(▲), p-benzoquinones(●) and tetracyanoethylene(■).

次にITOガラス上に被覆したPBCMF膜の可視吸収スペクトルの結果をFig.2に示した。膜がフェロセン状態(-0.4V)で449nmにd-d遷移が，電位を正にシフトするとフェリシニウムイオンに基づくCT遷移が640nmに見られた。また膜中のフェロセン濃度を計算すると7.5×10^{-3}mol/cm^{3}となりフェロセンサイトが最密に存在する値と一致した。また，この値は電気化学的に活性なサイトの濃度3.75×10^{-4}mol/cm^{3}の20倍である。これは膜中のフェロセンサイトの一部が活性であることを示している。

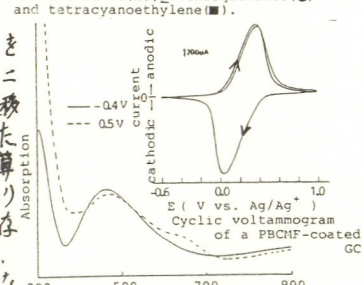


Figure 2. The UV-visible absorption spectra of PBCMF-ITO electrode.

1) H. Nishihara & K. Aramaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 709
2) H. Nishihara & K. Aramaki, Chem. Lett., 1986, 1063

M. Noguchi, H. nishihara, and K. Aramaki

D109 フェノール誘導体電解重合薄膜の選択的イオン透過性

東京農工大学・工学部 ＊大阪武男，広川友明，鈴木孝直，小山昇

（目的）芳香族化合物の電解重合により作製した薄膜および薄膜被覆電極の興味ある多くの機能が報告されてきている。溶存イオンに対する選択的透過性（ion-sieving 作用）もそのひとつである。我々は、フェノールおよびアニリン誘導体の電解重合により作製した電気化学的に不活性な高分子薄膜が ion-sieving 作用を有することをすでに報告している[1]。ここでは、2,6-ジメチルフェノールの電解重合膜（ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド）（PPO）の ion-sieving 作用について述べる。

（方法）PPO 薄膜被覆電極の作製は前報[1-3]と同様に行った。用いた電解液は(i) 50mM 2,6-ジメチルフェノール＋0.3M $(C_2H_5)_4NH$＋0.2M $NaClO_4$/AN および(ii) 50mM 2,6-ジメチルフェノール＋0.3M NaOH/CH_3OH である。PPO膜の溶存イオンに対する選択透過の定量的評価は、回転円板電極を用いた対流ボルタンメトリーにより行った[1,2,4]。

（結果）Fig.1は、PPO 膜被覆および未被覆白金回転円板電極で得られた種々の溶存レドックスイオンの酸化あるいは還元反応に対する定常状態電流－電位曲線を示す。これより、PPO膜は溶存イオンの透過に対して選択性を有していることが明らかである。しかも、同じ PPO膜でも作製の際の電解条件が異なると、同じイオンに対する透過性が異なることがわかる。電解液(ii)から作製した PPO 膜は、電解液(i)からのそれよりも選択透過性がすぐれており、ストークス半径が約2.8Å以上のイオンは事実上透過できないことがわかった。これらの PPO膜の ion-sieving 作用の定量的評価について述べる。

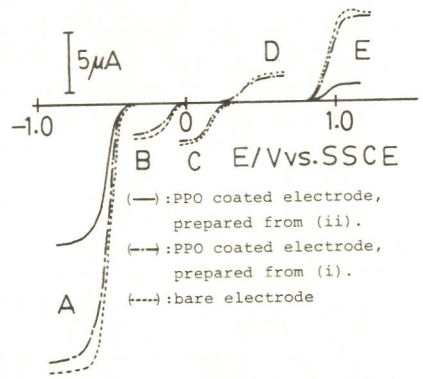


Fig.1 Steady-state current-potential curves for the oxidation or the reduction of dissolved species at both a bare and a PPO-coated rotating platinum disk electrodes. Reduction of: (A) H^+ in pH2.7, (B) $Fe(edta)^-$ (2mM) in pH3.0, (C) $Fe(CN)_6^{3-}$ (2mM) in pH7.0; Oxidation of (D) Fe^{2+} (2mM) in pH1.5 and (E) Br^- (2mM) in pH3.0. Supporting electrolyte: 0.2M CF_3COONa. Rotation rate: 470 rpm. Scan rate: $5mVs^{-1}$. A: $7.9x10^{-3}cm^2$. l: $5x10^{-6}$cm.

1) Y. Ohnuki, T. Ohsaka, H. Matsuda and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 158, 55 (1983).
2) T. Ohsaka, T. Hirokawa, T. Suzuki and N. Oyama, ibid, submitted.
3) N. Oyama, T. Ohsaka, Y. Ohnuki, T. Hirokawa and T. Suzuki, ibid, submitted.
4) N. Oyama, T. Ohsaka, T. Okajima, T. Hirokawa, T. Maruyama and Y. Ohnuki, ibid, 182, 79 (1985).

T. Ohsaka, T. Hirokawa, T. Suzuki and N. Oyama

D110 機能性修飾電極を用いた新しい H_2O_2 センサーの特性

（熊本大・工）○谷口 功 ・ 冨村 真武 ・ 隈 公貴 ・ 安河内 一夫

1．電極の機能化に関する研究は益々活発になり、機能性電極の巾広い応用が試みられている。センサー電極への応用もその1つであり、演者らは電解重合高分子修飾電極を用いてH_2O_2に電位応答する新しいH_2O_2電極を試作している[1]。本研究ではち密な薄膜が形成できる、p-(2-aminoethyl)phenol(チラミン)を用い、電解重合法で得られた修飾白金電極をベースとした電位応答型 H_2O_2 の電極を作製し、その特性を検討した。

2．白金電極（5mm×0.5mmφ）上に、0.1 M チラミンを含む 0.3 M NaOH-メタノール溶液から、50μAの定電流法でポリチラミン膜を形成させた。この電極を、例えば、0.1 M フェロセンカルボキシアルデヒド（FCA）を含む濃塩酸／EtOH（1/10 v/v）溶液中、室温で 3日間浸して FCA のアルデヒド基とチラミンのアミノ基でシッフ塩基を形成させ、FCA を固定化した。さらに、ペルオキシダーゼ（POD）を縮合試薬を用いて、リン酸緩衝液中、室温で 1晩反応させ固定化した。固定化した FCA 量は、サイクリックボルタモグラムのピーク面積から評価し、また、POD 活性は、o-フェニレンジアミンとの反応から評価した。この様にして得られた機能性修飾電極を用いると、

$$H_2O_2 + 2FCA + 2H^+ \xrightarrow{POD} 2FCA^+ + 2H_2O$$

の反応に基づいて、H_2O_2 量に応じて〔FCA^+〕/〔FCA〕比が変化し、電極電位の変化が誘起された。この電位変化を SCEを基準電極として、リン酸緩衝液中で測定した。

3．一般に電位応答型センサーは、種々の妨害電位を拾い込み易い欠点を有している。事実、白金電極そのものを用いて H_2O_2 に対する電位変化を測定しようとしても、溶液中の種々の redox電位を拾い込んだ mixed potentialとなり、H_2O_2 量に対する電位変化は不安定で Nernst応答とはならない。電極表面を電解重合薄膜で覆うことによって、妨害電位の拾い込みを blockし、さらに電極電位決定種を電極表面に固定化した上 H_2O_2との反応を触媒する PODを導入した。電極上の FCA量が 3×10^{-9}moles/cm^2 以下では、H_2O_2濃度に対する Nernst勾配は小さく、本実験条件下では FCAが充分には電位決定種になり得なかった。一方、FCAが 5×10^{-9}mole/cm^2 以上固定された電極では、POD活性が約 1×10^{-9}u/cm^2 程度で、バルクの H_2O_2溶液濃度が 10－300μM 程度に対して、ほぼ理論通りの Nernst応答を示した。この場合、電位応答も 1－2分以内で定常値に達し、また電位の安定性も優れている。さらに FCAの固定化量を変化させることによって、応答する H_2O_2量の領域をある程度変化させることができる。この H_2O_2センサーは、バイオセンサーへの応用も可能である[2]。

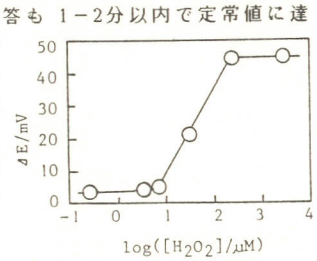


Fig.1. Induced potential change with H_2O_2 concn. in a phosphate buffer solution.

1）電気化学協会第53回大会要旨集 P.119（1986）。
2）第5回化学センサ研究発表会講演 No.11。

I. Taniguchi, S. Tomimura, K. Kuma, K. Yasukouchi

D111

Nafionを用いたSPE電極中でのセリウムイオンの挙動

京大 工学部　小久見善八、稲葉 稔、○野間 淳史、竹原善一郎

1、セリウムレドックス系は高い酸化還元電位を示して強い酸化力を持つ。Nafionを用いたSPE電極中にこれを保持し、メディエーターとして用いることにより、間接電解酸化への応用が期待できる。種々のセリウム塩水溶液からNafionへセリウムを保持することが考えられるが、特に酸化力の強い、硝酸セリウムアンモニウム(CAN)を保持することが有効である。本研究では、CAN及び硫酸セリウム水溶液からのセリウム保持について、保持量と膜中での酸化還元挙動を比較し、CANの強い酸化力を利用する可能性を検討した。

2、NafionをCANまたは硫酸セリウムの水溶液に浸漬しセリウムを保持させた。次に1M硫酸に浸漬しセリウムを溶出させ、これを硫酸第一鉄アンモニウム水溶液で滴定し、保持量を求めた。酸化還元挙動は、Nafionに金メッキを施したSPE電極を用い、サイクリックボルタンメトリーにより調べた。

3、Fig.1に硝酸第一セリウムアンモニウム(CAN(III))水溶液からのセリウム保持量と浸漬時間及び温度との関係を示す。CANは水溶液中で、硝酸イオンが配位した2−のアニオンとして存在することが知られている[1]が、この溶液からセリウム種をカチオン交換膜Nafionへ保持することができた。保持量は0.4 mol/lに達するが、これは硫酸第一セリウム水溶液からの保持量に一致し、セリウムが3+のイオンとして膜中のプロトンとイオン交換し対イオンが全てセリウムに置換した場合の保持量に相当する。したがって、CAN(III)水溶液から保持させたセリウムはアニオンとしてではなく、硫酸第一セリウム水溶液の場合と同様、3+の形で保持されると考えられる。

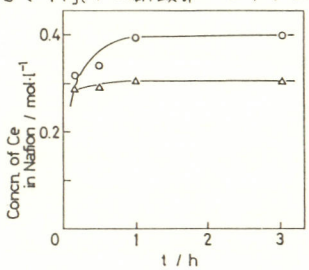


Fig. 1. Increase of cerium concentration incorporated in Nafion 117 with time immersed in 50mM CAN(III)aq. at some temperatures.
○: 50°C
△: 18°C

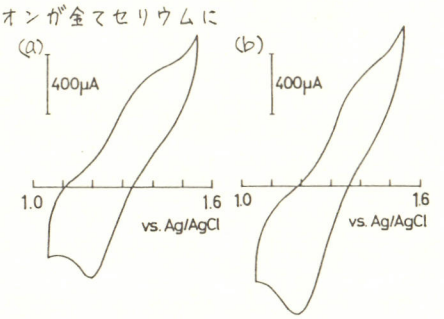


Fig. 2. Cyclic voltamograms of Au/Nafion electrode incorporating cerium by immersing in (a) 25mM $Ce_2(SO_4)_3$aq.; (b) 50mM CAN(III)aq.

Fig.2にサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。両者のカソードピークの位置は一致し、酸化還元挙動は同一となった。この結果もまたCAN(III)水溶液と硫酸第一セリウム水溶液からのセリウムの保持状態が同じであることを示し、同時に、CAN(III)水溶液からセリウムを保持させても、CANの強い酸化力を利用した間接電解酸化は困難であることを示唆する。

1) R.D. Larsen and G.H. Brown, J. Phy. Chem, 68 3060 (1964)

Y. Ogumi, M. Inaba, A. Noma, Y. Takehara

D112　カルシウムイオン選択性液膜界面での電荷の分離過程

（北大理）○富田恵一、片岡正光、梅澤喜夫

我われは、液膜界面での膜電位と、同様の化学系での通常のマクロな溶媒抽出率の関係には、興味深い関連があることを見出しているが、実際の液膜型イオン選択性電極の界面において、イオンの2相界面での出入がどの程度あるのか、演者らの興味を喚起した。センサー界面で、イオンの動きが完全にnetでなければ電荷の分離の過程が進行するはずもないので、どれほどのイオンが実際の電極膜界面で出入しているかを調査した。その為に、膜が接する試料溶液の容量をできるだけ少量（200ul、ミクロセルの利用）にすることにより、たとえわずかな量のイオンの出入しかなくとも、溶液容量が小さいため、見かけの濃度としては大きい変化として、試料溶液側から観測できるようにしようと試みた。用いたセルをFig. 1に示す。このとき電位測定中のミクロセル中のCa^{2+}イオンの2相界面での輸送量を、その溶液の一部を取り原子吸光法で測定することにより求めた（Table 1）。この結果よりCa^{2+}イオンは液膜へ実際ある量が取り込まれることが分かる。そして水溶液中のCa^{2+}イオンの濃度が高くなると、液膜へ輸送されるCa^{2+}イオンの個数は増えることが分かる。ここで忘れてはならないのはいわゆる電極のコンディショニングである。新作の電極は目的イオン（Ca^{2+}）ゼロの電解質水溶液で電位が安定するまで"コンディショニング"する。この間に液膜中のカルシウムは一部溶出（2.65×10^{15}個）し、電位も下がることが観測される。

10^{-4}MのCa^{2+}を含む試料溶液に電極を30分間浸した時の液膜へのCa^{2+}イオンの取り込み量は、膜中に存在するリガンドを全体で約30000層と見積ると、311層分にあたる。用いたカルシウムイオン感応リガンドと、液膜界面におけるCa^{2+}の輸送の様子を模式的にFig. 2に示す。ちなみに、用いたCa^{2+}イオン感応膜はリン酸−ジ−p−テトラメチルブチルフェニルカルシウム塩をジ−n−オクチルフェニルホスホネート（DOPP）溶液としてPVCに含浸させて作製したものである。同様の実験をCa^{2+} free（$2H^+$）膜についても行った。

Fig.1

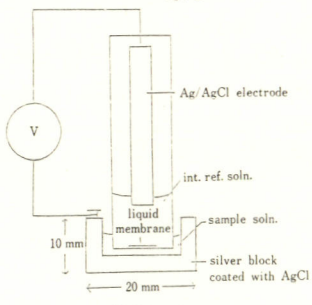


Fig.2

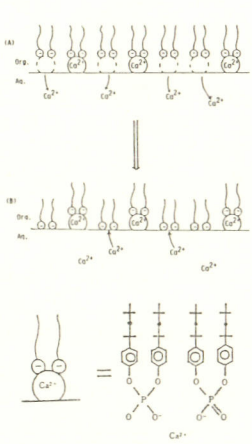


Table 1

Initial Ca(II) ion concn./μM in contacting aqueous phase with 0.01 M KCl	1.0	10.0	100
# of Ca(II) ions transported into membrane phase/n	1.68×10^{12} a)	4.58×10^{14}	1.68×10^{15}
Potential/mV observed vs. Ag/AgCl	−132b)	−111	−74

K. Tomita, M. Kataoka, Y. Umezawa

D113

導電性高分子電極のイオンクロマトグラフィへの応用

シンシナティ大学*, 国立リハビリテーションセンター研究所**; 碇山義人*, W.R.ハイネマン*, 山内繁**

1、イオンクロマトグラフィ（IC）のイオン検出法としては，主として電導度測定が用いられてきている。イオン性物質をアンペロメトリックに検出しようとする試みは，D.Johnson ら[1]によって始められている。しかしこの方法は，電極吸着分子種をポテンシャルステップ法で検出するアプローチであり，測定対象物質は限られている。一方，演者らはイオン性分子種がドーピングされる導電性高分子に着目すれば，新しい検知モードのイオン種の測定法が可能となるものと考えた。すなわち，電極不活性アニオン分子種が，電極自体の酸化電流として取り出せるものと考えた[2,3]。このとき，電極の酸化の引き金となるのはインジェクションされたアニオン種である。本報では，ポリピロール被覆電極を用いて得られた結果を報告する。

2、ポリピロール被覆電極は，0.1M NaCl水溶液あるいは0.1M $(Et)_4NClO_4$/CH_3CN を用いて，従来法に従って調製した。この電極を作用電極として，図1に示すフローインジェクション分析のディテクターシステムを構成した。電位は銀・塩化銀電極に対して設定した。各種アニオン（10μl）のインジェクションに伴なう電流ー濃度関係，電流ー電位関係等を検討した。なお移動相としてはグリシン（0.1M），HEPES（0.1M）およびポリアクリル酸（モノマーとして0.1M）を用いた。

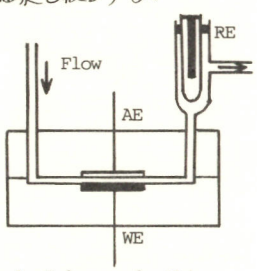


Fig.1 Polypyrrole thin layer transducer.

3、電極電位を0.95V (vs. Ag/AgCl)に設定したときのピーク電流とアニオン濃度（代表例として Cl^-）との関係を図2に示す。グリシンを移動相に用いたときは 10^{-6}～10^{-3}M，HEPESの場合は 10^{-4}～10^{-2}Mの範囲で直線性が得られた。測定後，電位を−0.2Vにシフトしてのちインジェクションを繰り返したところ応答は徐々に小さくなった。

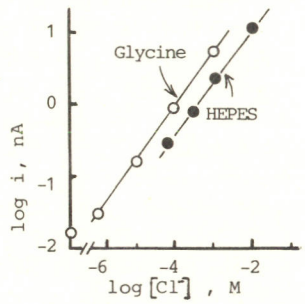


Fig.2 Calibration curve for chloride.

一方，流速と電流との関係および電流ー電位曲線を検討したところ，ポリピロール電極の応答にはドーピング過程のみならず，電極自体がイオン交換体として機能していることおよび電極と移動相界面の電導度変化なども反映されていることが示唆された。今後ICのディテクターとしての応用展開を図るためには，電極の安定性を含めて，さらに詳細な検討が必要である。

Y. Ikariyama, W. R. Heineman, S. Yamauchi

1) Delta, J.A.; Johnson, D.C. Anal. Chem., 1985, 57, 1373.
2) Ikariyama, Y.; Heineman, W.R. Proc. 2nd Internatl. Meeting on Chmical Sensors (1986).
3) Ikariyama, Y.; Heineman, W.R. Anal. Chem., 1986, 58.

D114

シアンイオンで架橋したコバルト、鉄フタロシアニンポリマーの酸素還元触媒活性

大阪大学工学部 ○伊藤修二、池田修、米山宏

1．目　的

フタロシアニン、ポルフィリンなどのN_4キレートの金属錯体は、酸素還元に対して触媒活性を示すが、これらのほとんどは、過酸化水素までの2電子還元であった。工業的には、4電子還元能を有する触媒が望まれることから、触媒の分子構造の改良によって、4電子還元能を付与することが検討されてきている。本研究では、その一環として、フタロシアニンをシアンイオンによってポリマー化したところ、酸素の4電子還元能を発現させることが出来たので報告する。

2．実　験

電極は、(Phthalocyaninato)metal(II)(PcM) および(μ-Cyano)(phthalocyaninato)metal(III)($[PcMCN]_n$)(M=Co, Fe) の各溶液を、グラッシーカーボンディスク電極上に2×10^{-7} mol·cm^{-2}になるように塗布し、ホットプレート上で乾燥させることにより作製した。この電極を、回転リング・ディスク電極として、酸素で飽和した1MKOH水溶液中で酸素還元を行い、生成した2電子還元生成物(HO_2^-)をリング電極で検知することにより、触媒の4電子還元能を評価した。

3．結　果

Fig.1 にPcCoと$[PcCoCN]_n$の回転リング・ディスク測定によるI-V曲線を示す。PcCoは、酸素還元によるディスク電流の増加と同じ挙動でリング電流が流れ出すのに対し、$[PcCoCN]_n$では、リング電流の増加の割合が、ディスク電流に比べて小さくなっており、電流の飽和もPcCoのものより、約0.2V負側で現われる。このことは、$[PcCoCN]_n$による酸素還元では、HO_2^-の生成が、PcCoよりも少なくなっていることを示唆しており、事実、Fig.2 に示した$[PcCoCN]_n$とPcCoのディスク電極の各電位における見かけの反応電子数(n_{app})の依存性は、この考えを支持する。PcCoは、全電位領域で2電子還元のみであるのに対して、$[PcCoCN]_n$では、低過電圧下において、4電子還元能が発現していることが明らかである。これは、PcCoをシアンイオンでポリマー化した場合、Coの位置が、層状構造になるように規制され、その層間に酸素分子が入りこんで、2つの中心金属にbridge型の配位をした後、還元されることによるものと思われる。$[PcFeCN]_n$に関しても、本来4電子還元を行うPcFeよりも、若干4電子還元能の増加が見られた。

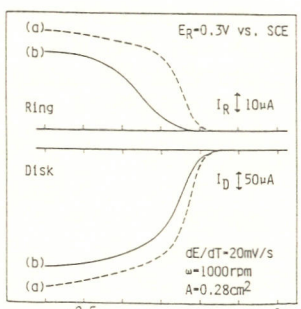


Fig.1 Disk currents and ring currents at (a)PcCo and (b)$[PcCoCN]_n$ electrodes as a function of disk potential in O_2-saturated 1M KOH.

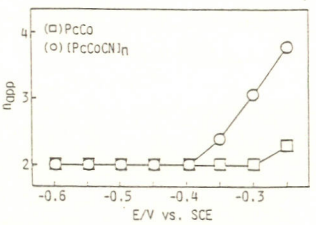


Fig.2 Variation of n_{app} with disk potential at (□)PcCo and (○)$[PcCoCN]_n$.

S. Ito, O. Ikeda, H. Yoneyama

D115

電解重合薄膜被覆電極のpH応答

東京農工大学・工学部

小山昇，°吉村文宏，広川友明，横瀬和弘，大坂武男

（目的）我々は、これまでに、様々な芳香族化合物の電解重合により得られる薄膜の電気化学的特性、物性および機能などについて報告してきた[1~5]。ここでは、N-メチルアニリン（MA）の電解重合薄膜被覆電極のpHセンサとしての基礎的特性を評価した結果について述べる。

（方法）MAの電解重合膜（ポリ（N-メチルアニリン）（PMA））被覆電極は、作用電極としてBasal-plane Pyrolytic Graphite（BPG）を用いて，10 mM MA + 0.5 M Na_2SO_4 + H_2SO_4 水溶液（pH 1.0）中で1.2 V vs. 飽和塩化ナトリウムカロメル電極（SSCE）で定電位電解法により作製した[1]。

（結果）図1は、MAの酸性水溶液中での電解酸化反応に対するサイクリックボルタモグラムおよび生成膜（PMA）の支持電解質溶液中での電気化学的応答を示す。図1-aで，第一電位走査において，0.8 V vs. SSCEに酸化ピークが観察され，その後路より生成重合膜（PMA）の還元波が観察された。また、図1-bより得られるようにPMA膜の酸化還元応答は，pHに依存し，その式量酸化還元電位（$E^{0'}$）はpHが高くなるにつれて負電位方向へシフトした（$\Delta E^{0'}/\Delta pH \simeq -60$ mV/pH）。このことより、PMA膜の電極反応は、プロトンと電子が1対1で関与していることがわかった。図2は，PMA膜被覆BPG電極の電極電位のpH依存性を示す。電極電位はpHが高くなるにつれて負電位方向へシフトし，pHに対する電極電位変化は，pH 2~11の範囲で直線的であり，$\Delta E/\Delta pH \simeq -50$ mV/pHであった。図1-bおよび図2の比較から分かるように、式量酸化還元電位値と電極電位値は一致せず、電極電位はPMA膜の酸化還元対の電位だけを反映しているのではなく、例えば、BPG電極表面上のキノン-ハイドロキノン酸化還元対の電位などとその混合電位を反映していると推定される。

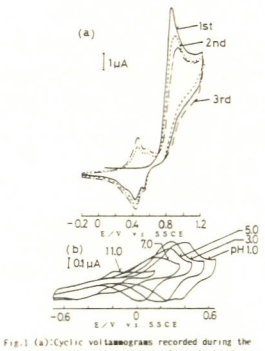


Fig.1 (a):Cyclic voltammograms recorded during the electrochemical oxidation of N-methylaniline on BPG electrode.(b):Electrochemical responses of poly(N-methylaniline) film coated on BPG electrode in 0.2M $NaClO_4$ solution.

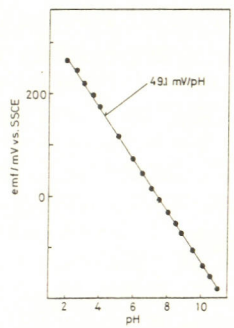


Fig.2 e.m.f. response of poly(N-methylaniline) coated on BPG electrode.

1) N. Oyama, K. Chiba, Y. Ohnuki and T. Ohsaka, Nippon Kagaku Kaishi, 1172 (1985).
2) N. Oyama, T. Ohsaka and T. Shimizu, Anal. Chem., 52, 1526 (1985).
3) T. Ohsaka, T. Okajima and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 200, 159 (1986).
4) T. Ohsaka, K. Chiba and N. Oyama, Nippon Kagaku Kaishi, 457 (1986).
5) N. Oyama, K. Hirabayashi and T. Ohsaka, Bull. Chem. Soc. Jpn, 59, 2071 (1986).

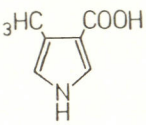
N. Oyama, F. Yoshimura, T. Hirokawa, K. Yokose and T. Ohsaka

D116

溶解性ポリピロール誘導体の電気化学的性質

（京大工）○溝田智一・金子武平・清水剛夫・本多健一

1. 重合性領域を含む機能性分子の電解酸化重合による新規機能性高分子を電極被覆膜として調製する方法は、材料化の容易さおよび電極の機能化に優れている。その予備的研究として、一連の3,4位置換ピロールが電解酸化によって置換基を保持した重合体を生成し、高い電導性、鮮明なエレクトロクロミズム等の諸特性を明らかにした。[1] この中で、3-メチルピロール-4-カルボン酸（P_3COOH）重合体がアルカリ水溶液に溶解することを見出した。従来、導電性高分子は不溶性のため、化学的構造に関する知見はほとんど報告されていない。本報では、カルボキシル基の解離によるポリピロールの溶解とその構造解析の結果を報告する。



2.3. P_3COOH は0.1 mol/l TBAPを含むCH_3CN中、重合開始電位 0.9 V vs. SCE，重合体の酸化還元電位 0.655 V（E_{pa} = 0.75 V, E_{pc} = 0.56 V）を示した。電導度は 4.8×10^{-2} S/cm、重合体の酸化還元に伴った赤↔黄のエレクトロクロミズムを示した。近赤外域では、ドーピング・脱ドーピングに特徴的な吸収スペクトルが得られた。KCl水溶液における重合体のCVは、電位掃引回数とともにピーク電流が減少し（Fig.）、重合被覆重合体が溶解した。一方、0.1 mol/l H_2SO_4では、長時間安定なCVを与え、重合体の溶解は起こらなかった。重合体は、わずかに過剰（>1.2 eq.）なアルカリ（NaOH, NH_4OH）によって容易に溶解し、黒緑色均一溶液が得られた。重合体アルカリ溶液は、酸（HCl, H_2SO_4）の添加によって定量的に黒色沈殿が析出し製膜可能であった。再沈物は、重合被覆膜と同じIRスペクトル、吸収スペクトル、CVを示した。さらに、脱ドープした重合体についても同様な溶解再沈が可能であった。以上より、重合体の溶解再沈はカルボキシル基の酸塩基平衡によるものと結論した。重合体アルカリ溶液に対して、予備的構造解析を行なった。GPC分析より，分子量は4000~12000と見積もられ、30~100量体と推定される。カルボキシル基のpKaは、P_3COOHで5.65、重合体で10.4であった。^{1}H-NMRより重合末端プロトン（7.2, 7.4 ppm）とメチル基プロトン（1~3 ppm）が観測された。^{13}C-NMRでは、P_3COOHとほぼ同じ化学シフトに緩和時間の長い吸収が認められた。ESRスペクトルより $g = 2.0021$ 線中5.5706 Gが得られ、ラジカル種は非局在化していると示唆された。

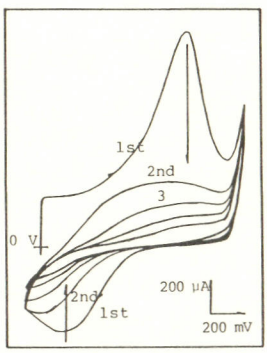


Fig. Cyclic voltammogram of poly(3-methyl-4-pyrrole) on Pt wire in 0.1 mol/l KCl aqueous solution. sweep rate = 100 mV/sec.

導電性高分子の可溶化は、二次成形可能な新素材としてのみならず、導電性等の機能発現に関する構造的知見を得る対象として、重要な特性といえる。

1) 第35回高分子学会 p600 (1986)

T. Iyoda, T. Kaneko, T. Shimidzu, K. Honda

D117

高分子固体電解質を用いた電解重合[I] ピロールの重合

(上智大理工)○渡辺正義・多田野恵子・讃井浩平・緒方直哉

1) これまでに我々は，高分子固体電解質に関する一連の研究を行ってきた。[1] これらの電解質は種々の機能物質を取り込むことが可能であり，この特徴を生かした発展が期待される。この観点から本研究では，高分子固体電解質を電解質溶媒の替わりに用い電解重合を行ない，その結果，ピロールが重合することを見い出したので報告する。

2,3) 重合に用いた固体電解質は，ポリエチレンオキシド(PEO)トリオール(MW=3000)とトルエン-2,4-ジイソシアナートとの反応で得られる架橋体に，種々のアルカリ金属塩をドープした試料である。[2] 膜厚は0.2~0.5 mm，面積は1.3 cm² であった。図1に代表的な試料のイオン導電率の温度依存性を示す。室温における導電率は 10^{-6}~10^{-5} S·cm⁻¹ であり膜の抵抗値は 10^{3}~10^{4} Ω 程度であった。この電解質に対し，PtやITOガラス電極はブロッキング電極として働き，電荷移動抵抗は，試料抵抗に比べ著しく高いので，ピロールの電解酸化重合が期待される。

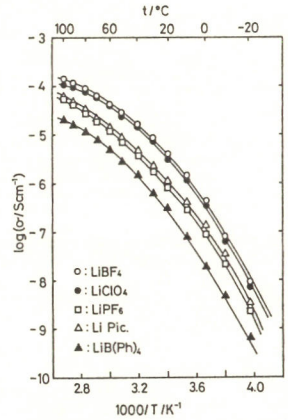
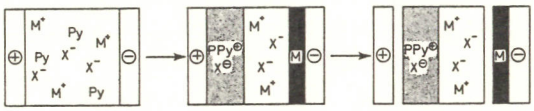


Figure 1 Arrhenius plots of ionic conductivity for polymer electrolytes based on PEO network polymer.

モノマーであるピロールは，



試料に直接滴下し吸収させる方法，および気相で収着させることにより電解質に取り込ませた。これを上図のようにITOガラス間にはさみ，定電流法によって電解すると陽極側にポリピロールが生成した。表1に電解質の組成および重合条件を示す。重合終了後電極をはがすと，ポリピロールは電極側ではなく電解質側に生長し，ポリピロール/高分子固体電解質の複合膜が得られることがわかった(上図)。

ポリピロールの電気的性質を表1に示す。複合膜の膜厚から算出した導電率(σ_{app})は 10^{-2}~10^{-4} S·cm⁻¹ であったが，ポリピロールの膜厚を推定し求めた導電率(σ)は 10^{1}~10^{2} S·cm⁻¹ であった。

Table / Results of Electrochemical Polymerization

Polymer Electrolyte		Polymerization		Electrical Property		
Salt	[Salt]/[EO unit]	Pyrrole/wt%	I/μA x t/sec	RΩ/Ω	σ_{app}/Scm^{-1}	σ/Scm^{-1}
$LiClO_4$	0.07	23.6	10 x 600	9.5×10^{4}	9.0×10^{-4}	2.1 x 10
$LiClO_4$	0.04	18.4	100 x 1080	4.8×10^{2}	7.7×10^{-2}	3.4×10^{2}
$LiBF_4$	0.02	19.8	100 x 60	3.9×10^{6}	1.1×10^{-4}	3.2 x 10
$LiBF_4$	0.02	10.9	100 x 1800	3.3×10^{2}	6.3×10^{-2}	1.9×10^{2}
LiBr	0.08	25.5	100 x 360	3.1×10^{2}	4.0×10^{-2}	1.8 x 10
LiCl	0.02	12.7	10 x 5400	1.2×10^{3}	2.9×10^{-3}	2.2 x 10

1) 例えば：渡辺，緒方，金属表面技術，37，214 (1986).
2) M.Watanabe et al., Polym.J., in press.

Masayoshi Watanabe, Keiko Tadano, Kohei Sanui, Naoya Ogata

D118

ポリピロール被覆電極のドープ・脱ドープ過程におけるイオンの移動

(東大工)○岡野光俊・藤嶋昭

(目的)電解重合膜中におけるアニオンの移動に関しては，小山らや逢坂ら等により研究がなされてきているが，今だに不明確な点も多い。コットレルプロットより得られる見かけの拡散係数の値は，膜中に存在すると考えられるチャネル内の拡散なのか，それとも，真に膜中の拡散であるのか。電極の表面積はどう考えるべきか。ポリマーバッテリーの開回路電圧の経時変化の実験では，イオンの膜内拡散が非常に遅いことを示す結果が報告されているが，そのような小さな拡散係数の値はどのような条件を用いればコットレルプロットにより得られるか。さらに，水溶液中ではどのような結果が得られるか，などについて考えることを目的とする。

(方法)主に，ポテンシャルステップクロノアンペロメトリーを行ない，コットレル式(1)に当てはめて解析を行なった。C

$$i = nFAC\sqrt{\frac{Dapp}{\pi t}} \qquad (1)$$

の値は，ピロール環4個に対し1個のアニオンが取りこまれること，および，膜の成長速度が100 mC·cm^{-2} あたり0.2 μm であることの2つを仮定して計算し，5.8×10^{-3} mol·cm^{-3} とした。各種条件下において得られる見かけの拡散定数(Dapp)により考察を行なった。

(結果)図1は，典型的なコットレルプロットであるが，見かけ上拡散律速であることを示している。0.1 MのTBAPを含むアセトニトリル溶液中での実験で，膜厚は0.3 μm，電位は+0.5 Vから-0.5 V vs. SCE へとステップさせた。Aの値に見かけの面積(2 cm²)を用いるとDappは 1.3×10^{-11} cm²·sec^{-1} となった。拡散層の厚さは0.06 μm程度になるはずなので，膜厚の範囲内である。このDappの値は，通常報告されている値よりも1~2ケタ小さな値となっている。

上記の条件において，最も容易にコットレルの式にのる電流応答が得られるが，他の条件，たとえば厚い膜厚での実験ではコットレルの式にのるようなデータがなかなか得られない。約3 μm の膜厚で得られたDappの値は，1.6×10^{-14} cm²·sec^{-1} であった。先の条件で得られた値が膜のチャネル内の拡散で，厚い膜厚で得られたのが真の膜内の拡散係数とも考えられるが，さらに詳しい実験を必要とする。

ポテンシャルステップ前の時点での膜内におけるドーパントイオンの分布は均一であるか，イオンの脱ドープに伴ない高分子鎖がかなり動くのではないか，などの問題についても検討が必要である。

水溶液中においてドープ・脱ドープ反応を行なったときのDappの値については発表当日報告する。

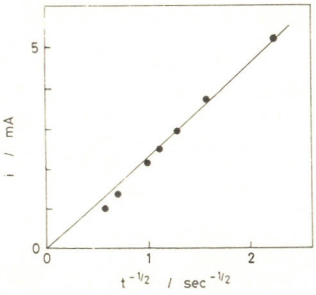


Fig. 1 Potential step chronoamperometry or polypyrrole film (thickness : 0.3 μm) in 0.1 M TBAP acetonitrile solution.

Mitsutoshi Okano, Akira Fujishima

D 119　ポリピロール電極を用いた非等温電池 －熱起電力の電位依存性

東北工業技術試験所　池庄司民夫

目的……導電性高分子は、種々の用途が考えられているが、これが電気化学的な熱電変換素子として使えないか検討するため、ポリピロール（PPy）電極を用いて非等温電池

リード線 (T_1)	参照電極 (T_2)	電解液	ポリピロール電極 ($T_1 \rightleftarrows T_2$)	リード線 (T_1)

を組立てその熱起電力を測定した。このような電気化学系での熱起電力は報告が無いようであるが、金属状態の導電性高分子それ自体の熱起電力（ゼーベック係数、例えばポリアセチレンで 0.01 mV/K)[1] より大きな値が期待される。

方法……図1のような3室構造のセルで測定した。ポリピロールを作用極である金電極上に電着し、5 °C に保ち、0.1 M KCl 水溶液に接触させた。ポテンショスタットで作用極を -1.0 ~ 0.2 V に 30 ~ 60 min 保った後、回路を開放してその電位が 1.5 mV/min 以下に安定してから、電位を読み、作用極の温度を5 °C に下げた。この時の電位変化 ΔE と、温度変化 ΔT (~10 °C) より熱起電力 $\epsilon = \Delta E/\Delta T$ を計算した。

結果……電位を初め 0.2 V の状態から測定を始め、-1.0 V まで電位をかけた時の測定結果を図2に丸印で示した。次に電位を正側にかけながら測定した結果を同図に四角印で示した。若干のヒステリシスを示したが、熱起電力はほぼ電位に比例した。これは、次の2種類のモデルで解釈できると考えた。[2]

1. 固溶体モデル：電気化学系の熱起電力は電極で生成するエントロピー S を用いて $\epsilon = -S/F$ と表せる。ドープされるCl が固溶体のように振るまうとすると、Cl の濃度を $c_{Cl(PPy)}$ として、$S_{Cl(PPy)} = -R\ln c_{Cl(PPy)} + const.$ となる。この時ポリピロール電極の電位は $E = (RT/F)\ln c_{Cl(PPy)} + const.$ と書けるので、

$$\epsilon = (1/T)E + const.$$

となり熱起電力は電位に比例する。その比例定数は 0.0034 K^{-1} のはずであるが、実際には 0.0011 K^{-1} となっている。

2. キャパシティモデル：ポリピロール電極は酸化状態では大きな容量を持つことが知られている。[3] 表面電荷密度を σ、容量を C として、$E - E_{\sigma=0} = \sigma/C$ と表せる。これを微分すると、

$$\epsilon = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\sigma} = -(E - E_{\sigma=0})\frac{\partial \ln C}{\partial T} + \frac{\partial E_{\sigma=0}}{\partial T}$$

となり、熱起電力は $\partial \ln C/\partial T$ が一定なら電位に比例する。

1 Y.W. Park, W.K. Ham and C.H. Choi, Phys. Rev. B, 30 (1984) 5847.
J.R. Reynolds, J.B. Schlenoff and J.C.W. Chien, J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1131.
2 T. Ikeshoji, *J. Electroanal. Chem.*, 201 (1986) 409—412
3 S.W. Feldberg, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 4671.

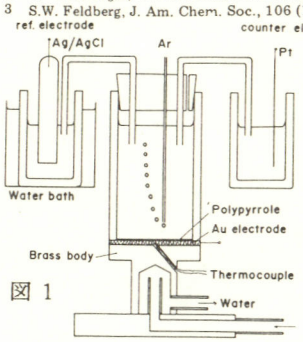


図 1

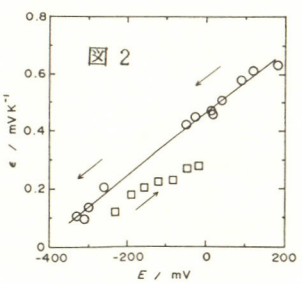


図 2

IKESHOJI, Tamio

D 120　電解重合ポリピロール膜の電気化学的特性に及ぼす膜厚効果

早稲田大理工　：逢坂　哲彌，直井　勝彦，○小鹿野　哲，上杉　毅
日本女子大家政：角田　ますみ，高橋　真由美，中村　節子

1．目的

電解重合法によって作成したポリピロール修飾電極は、そのアニオンドーピング・脱ドーピング反応を用いた高密度電池の電極材料としての応用が考えられているが(1)、今回我々はそれらの特性に与える膜厚の影響について電気化学的測定法を用いて検討を行なった。

2．方法

ピロール重合溶液は，0.2 mol のピロールを含む 0.2 mol dm^{-3} $LiClO_4$ プロピレンカーボネート(PC)溶液を使用した。ポリピロール膜は、定電位酸化法により膜厚をクーロン数でチェックして白金電極上に合成し、試料極とした。電解液は、1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ /PC を使用し、対極には白金ワイヤーを、また参照極には Ag/Ag^+ を用いた。

3．結果

Fig.1 は、異なる2つの重合電位で合成したポリピロール膜の膜厚に対して、電流～電位曲線をとった結果をもとに、ドーピング電気量と、アノードおよびカソードピークの分離電圧 ΔEp をとったものである。この ΔEp の値は、膜におけるアニオンドーピング・脱ドーピング反応の可逆性を示すものである。ΔEp 値は、膜厚が薄い部分では、重合電位によらず、ほぼ等しい値を示すが、膜厚の増加に伴って 0.32 V で重合したものは急激に値が増加しており、0.84 V 重合のものと比べ膜のドーピング・脱ドーピング反応の可逆性が損なわれ、アニオンの拡散速度が遅くなっていることを示している。また、膜のドーピング電気量をみると、0.84 V 重合の膜は、膜厚の増加と共に上昇するのに対して、0.32 V で重合した膜は膜厚によらず、ほぼ一定の値を示している。これらの結果から、重合電位などによる膜のモルホロジーの違いが、膜厚の変化に大きく影響していることがわかる。そして、これらの膜をリチウム電池としたときの充放電特性にも、以上の結果が大きく反映していることが確認された。

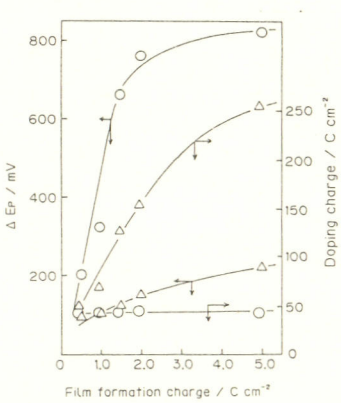


Fig.1 Film thickness dependence of peak separation potentials (ΔE_p) and doping charges for polypyrrole film electrodes. These values were estimated from the cyclic voltammograms at a scan rate of 5 mV s^{-1}. The polypyrrole films were formed at 0.32V(-○-), and 0.84V(-△-).

(1) H Sakai, K.Naoi, T.Hirabayashi and T.Osaka, Denki Kagaku, 54, 75 (1986)

T.Osaka, K.Naoi, S.Ogano, T.Uesugi, M.Tsunoda, M.Takahashi and S.Nakamura

D121

低い電位で電析させたポリアニリンの電気化学的挙動

広島大学(工)°賀屋雅詔，木谷晧，佐々木和夫

1．目的．導電性高分子の一つにあげられているポリアニリン(ＰＡｎ)は、酸性アニリン水溶液を用いて、０.６０Ｖ(Ｖｖｓ．ＳＣＥ)より貴な電位で、Ｐｔ板上に容易に酸化電析させることができるが、０.８０Ｖより貴な電位においたＰＡｎは、さらに異なる電気化学的挙動をし、明らかに２種類のＰＡｎが存在する。最近、このＰＡｎに関して基礎的な研究も盛んに行われるようになり、その酸化還元のメカニズムも分光学的手法により明らかになりつつある。今回は、比較的卑な電位で電析させたＰＡｎを用い、電気化学的に酸化および還元し、バルク中に検出されるＨ⁺イオンの増減、さらにはＥＳＲ測定の結果をもとに、ＰＡｎの酸化還元反応機構を明らかにする。

2．実験．測定に用いたポリアニリンは、電解液に０.５Ｍアニリン＋１.０Ｍ ＨＣｌ水溶液を用いて、Ｐｔ板(８ｃｍ²)上に、０.６５Ｖ、１６００Ｃで電析させた。照合電極室および電解槽は３０°Ｃに保った。ＰＡｎの酸化還元は電気化学的に行い、電解液として、１Ｍ ＫＣｌ水溶液、および１Ｍ $LiClO_4$ プロピレンカーボネート溶液を用いた。また対極反応の影響を防ぐため、それぞれＫＣｌ塩橋、焼結多孔質ガラスフィルター隔膜にて、作用極室と対極室とを分離した。Ｈ⁺イオンの定量分析は、水溶液系ではｐＨメーターを用い、非水系では微分パルスポルタンメトリーで行った。ＥＳＲ測定は既報[1]の方法によった。

3．結果．表１には、上記のポリアニリン電極を０.０Ｖから０.６２５Ｖ(Ｖ vs.ＳＣＥ)、逆に０.６２５Ｖから０.０Ｖまで、０.１２５Ｖ間隔でステップさせたとき、流れた電気量に対して測定されたＨ⁺イオンの割合を示した。ＰＡｎ膜は、０.０Ｖ～０.２Ｖ間に一対のレドックスピークが観察されるが、表１の結果、およびＥＳＲ測定結果から、この領域での酸化還元反応は、Ｈ⁺イオンの付加脱離反応より、アニオン等による他のイオン種のドープ脱ドープ反応の関与が考えられる。一方０.３Ｖより貴な領域では、表１の結果、およびＥＳＲ測定結果から、ＰＡｎの酸化還元反応は、Ｈ⁺イオンの付加脱離、およびイオン種のドープ脱ドープ反応が、並発して進行しているものと考えられる。

表１．流れた電気量に対する測定されたＨ⁺イオンの電流効率

＊＊酸化＊＊

電位領域 (V vs.SCE)	0.000V ~0.125V	0.125V ~0.250V	0.250V ~0.375V	0.375V ~0.500V	0.500V ~0.625V
電流効率	~０.０％	０.７ ％	13.8 ％	49.5 ％	69.8 ％

＊＊還元＊＊

電位領域 (V vs.SCE)	0.625V ~0.500V	0.500V ~0.375V	0.375V ~0.250V	0.250V ~0.125V	0.125V ~0.000V
電流効率	10.8 ％	37.7 ％	30.6 ％	16.9 ％	19.5 ％

非水系の場合、ＰＡｎを－１.０Ｖ～０.０Ｖ(Ｖ vs.Ag/Ag⁺)間で酸化還元させたが、Ｈ⁺イオンを検出できなかった。一方ＥＳＲ測定には、スピン濃度の増減が観察されることから、非水溶液中でのＰＡｎの酸化還元反応は、ほぼ従来から説明されているドープ脱ドープ機構で進行していると考えられる。

１）Ｃｈｅｍ．Ｌｅｔｔ．，１９８６，１４７（１９８６）

M.Kaya, A.Kitani, K.Sasaki

D201

ポリ（ｐ－アミノジフェニルアミン）の電気化学的挙動

広島大工 ○矢野 潤、木谷 晧、佐々木和夫

１．ポリアニリン（ＰＡ）は他の導伝性高分子と異なるいくつかの興味ある性質を示し、機能性材料としても多方面にわたってその応用が調べられているが、その化学構造・生成反応・ドーピング反応などの詳細は知られていない。間接的にそれらの情報を得るため、演者らはアニリンの１－４置換型二量体であるｐ－アミノジフェニルアミンの電解を試み、得られた重合体（ＰＰＡＤＡ）の基礎的性質や電気化学的挙動を調べてきた［１］。今回は作製溶液の酸濃度の影響やＰＰＡＤＡのレドックスに伴うアニオン濃度、水素イオン濃度の影響などその電気化学的挙動についてさらに詳しく検討した。

２．試薬はすべて市販品をそのまま使用した。電解重合や電気化学的測定は、動作極と対極に白金電極を参照電極に飽和甘コウ電極（ＳＣＥ）を用いて行った。

３．ｐ－アミノジフェニルアミンを異なる塩酸濃度中で電解酸化した場合、溶液の酸濃度が高くなるほどＰＰＡＤＡの重合は速くなった。このとき生成するＰＰＡＤＡのアノードピーク電位は正側に、カソードピーク電位は負側にシフトした。（Ｆｉｇ．１）これはＰＰＡＤＡのフィルム成長に伴うｉＲ降下のためと思われる。

ＰＰＡＤＡはベンゼンスルホン酸などの有機酸や通常の無機酸中で安定なレドックス波を与え、それらすべてのピーク電流はＰＡと異なり走査速度の平方根と直線関係になったが、それぞれの傾きの差は単純にイオン半径の大小では説明できない。また温度を７０°Ｃにするとピーク電流は走査速度に比例するようになり、ポリ（ビニルフェロセン）と同様な挙動を見せた［２］。

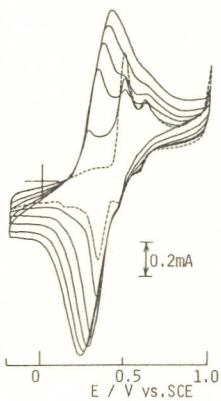


Fig.1 Cyclic voltammogram of p-aminodiphenylamine in 3moldm^{-3}HCl

ＰＰＡＤＡをｐＨ一定にした各硝酸イオン濃度の溶液に移してポルタモグラムを測定したところ、ピーク電流は硝酸イオン濃度の二乗に比例した。塩素イオンなどの他の一価のアニオンについても同様となったが二価の硫酸イオンではピーク電流は濃度に比例した。またイオン強度を一定にした各ｐＨ溶液中でのポルタモグラムから、ＰＰＡＤＡのレドックスピーク電流はプロトン濃度のべき乗に比例した。

［１］ 矢野ら、日化第５１秋季年会講演予稿集、３Ａ０５
［２］ P.Daum et al,J.Am.Chem.Soc.,102,4649(1980)

Jun YANO Akira KITANI Kazuo SASAKI

D 202

電解重合ポリアズレン膜のアニオンドーピング・脱ドーピング挙動

早稲田大学理工学部　逢坂　哲彌，直井　勝彦，○平林　崇之，上山　健一

１．目的

縮合環化合物の一つであるアズレンの電解重合によって生成する導電性高分子ポリアズレンに注目し、電気化学的ドーピング・脱ドーピング挙動ならびにLiと組み合わせた際の電池特性について検討し、高密度二次電池としての可能性を見いだすことを目的とした。

２．実験方法

ポリアズレン膜は、 0.01 mol dm^{-3} のモノマーを含む 0.1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ のプロピレンカーボネイト(PC)溶液中にて、0.283 cm^2 の白金電極上に 0.3 mA cm^{-2} の定電流電解により合成し、膜厚はクーロン数で制御した。電気化学的測定は、試料極にポリアズレン被覆電極を、対極には白金線、参照極には Li/Li^+ を用い、電解液には1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ /PC 溶液を使用した。電池特性の測定では、正極には、ポリアズレン被覆電極、負極には、Niエキスパンドメタルに圧着したLi電極を使用し、電解液には1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ /PC 溶液を用いた。また、すべての測定はAr通気下で行った。

３．結果

Fig.1a) は、アニオンドーピング開始時の各電位におけるポリアズレン被覆電極のインピーダンス測定の結果を示している。インピーダンス軌跡はほぼ半円を示し、みかけ上、すでに報告したポリピロール(1) 、ポリアニリン(2) と同様に図中に示した等価回路が適用できる。電位が上昇するに従い、半円の直径が減少し、等価回路中の抵抗成分Rrが減少している。このRr成分の電位依存性を示したのが Fig.1b)である。Rr値はドーピングが開始される電位付近から急激に減少し、ドーピング後半では非常に小さい値を示し、脱ドーピング進行とともに対称的に増加している。このRr値は大きい値であるため主としてポリアズレン膜自身の抵抗をとらえていると考えられる。ポリアズレン膜のドーピング・脱ドーピングのRr変化は電位に対して非常に対称的であり、ドーピング・脱ドーピング反応が比較的可逆であることが示唆される。従って、ポリアズレン膜は充放電プロセスの可逆性が高い膜として二次電池正極活物質に応用される可能性が高い。

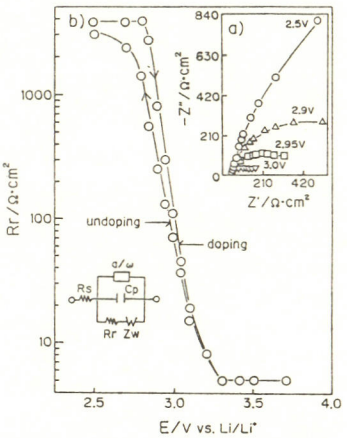


Fig.1 a) Electrode impedance for PAz at potentiostatic doping process. b) Potential dependence of resistance component(Rr) at doping-undoping process.

(1) Y. Yatsuda, H. Sakai and T. Osaka, J. Chem. Soc. Jpn., 7, 1331 (1985)

(2) H. Sakai, K. Naoi, T. Hirabayashi and T. Osaka, Denki Kagaku, 54, 516 (1986)

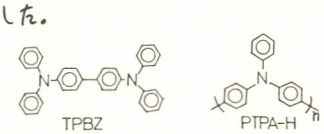
T. Osaka, K. Naoi, T. Hirabayashi and K. Ueyama

D 203

導電性高分子ポリトリフェニルアミン類の基礎特性

日産自動車(株)　大澤康彦，石川正純，川合幹夫

目的：春の大会で，導電性高分子ポリトリフェニルアミン（PTPA－H）の酸化が，トリフェニルアミンのダイマーのN,N,N',N'－テトラフェニルベンチジン（TPBZ）単位でおこっていることを，一連のトリフェニルアミンオリゴマーのサイクリックボルタメトリーと，酸化に伴なう吸収スペクトルの変化によって説明した。



本研究では，この結果をもとにして，PTPA－Hの導電機構を検討するため，$TPBZ^+$，部分酸化した溶液中のPTPA－H，と部分酸化した白金線上のPTPA－H膜についてESR測定を行なった。

方法：TPBZと溶解したPTPA－Hについての試料溶液は、窒素雰囲気のグローブボックス内で，定電位電解によって調製した。PTPA－H膜については，ϕ=0.2 mm の白金線上にPTPA－H膜をつくり，ヨウ素ドーピングによって不溶化し，in situ の電解ESRセルにセットして測定した。溶媒には、常法により精製したベンゾニトリル，ジクロロメタン，プロピレンカーボネートを適宜用いた。

結果：$TPBZ^+$ はFig.1(a) のようなスペクトルを示した。幅広い５つのピークは，主に二つの窒素原子核スピンによる分裂と考えられる。$TPBZ^{2+}$ のスペクトルは観測されなかった

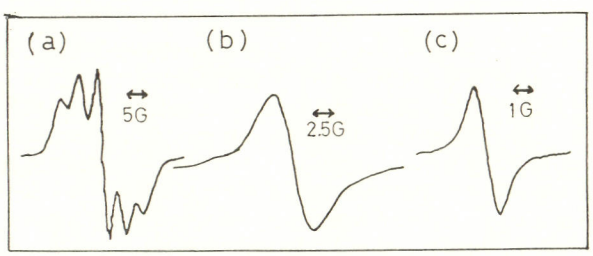


Fig. 1. ESR signals of (a) $TPBZ^+$ in CH_2Cl_2 with 0.1 M TBAH, (b) partially oxidized PTPA-H dissolved in benzonitrile with 0.1 M TBAH, (c) a PTPA-H film on Pt wire in PC with 1.0 M $LiClO_4$.

部分酸化した溶液中のPTPA－Hは、Fig.1(b)のようなスペクトルを示し，線形はローレンツ型に近く，ピーク間線幅は約５Gauss であった。測定温度を下げたとき，ごくわずかの線幅の増加がみられた。白金線上のPTPA－H膜は，Fig.1(c) のように，溶液中のPTPA－Hよりもさらにせまい線幅（ΔH= 1 Gauss）のスペクトルを示し，電位とともに，線形，線幅とも多少変化した。線幅が非常にせまいにもかかわらず，その温度変化は大きかった。

PTPA－H膜についてのESRスペクトルの解釈は簡単ではないが，得られた結果から，溶液中のPTPA－Hについても，PTPA－H膜についても，電子スピン（電荷担体のホール）がかなり速く移動していることが示唆された。

Y. Ohsawa, M. Ishikawa, M. Kawai

D 204

電解重合により合成したポリフェニレン誘導体の構造と電気化学的特性

早稲田大学理工学部　○山元　公寿・西出　宏之・土田　英俊

1.　ポリフェニレンは一次元導電性高分子として興味深く、特に電解重合による合成も報告されている。しかしベンゼンは酸化電位が高いため、電解条件が限定されるばかりでなく生成するポリマーの構造も複雑である。最近、p-ジメトキシベンゼンを一定条件下で電解酸化すると、電極上に容易にかつ構造明確なポリ(2,5-ジメトキシ-1,4-フェニレン)(PMP)が生成してくることを見出したので、ポリマーの電気化学的特性とあわせ報告する。

2.3. p-ジメトキシベンゼン(DMB)は、アセトニトリル中、1.4vに酸化ピーク電位を有し、ベンゼン(2.8v)に比べ非常に酸化されやすい。更に、電位を繰り返し掃引後、電極の不導化による電流の減少は見られず、ディスク電極上に重合体膜を確認した。得られた重合体は、IR、固体C^{13}-NMRともにポリ(2,5-ジメトキシ-1,4-フェニレン)と完全に一致した。析出した重合体膜には支持電解質アニオンが存在することより、アニオンがドープされていた。ClO_4^-の場合$2.4*10^{-4}$(S/cm)の導電率を示した。

溶媒の塩基性の増加によりPMP収率の減少および重合膜の形状に相違が見られた。生成PMPの導電性も重合溶媒により変化した。　種々のアルコキシベンゼンの電解でもDMBと同様に、対応するポリフェニレン誘導体が生成した。しかし一置換のアルコキシベンゼンは、直鎖の重合体構造を取りにくいため、不導化した(Table 2)。

Table 1 Electro-oxidative polymerization of DMB

Solvent	Solvent Donor Number	PMP[2] Yield (wt%)	Chlorine Content (wt%)	Color
CH_2Cl_2	--	40	6	Black
CH_3NO_2	2.7	63	5	Black
CH_3CN	14.7	69 84[3]	2 3	Brown-Black Brown-Black
PC	15.1	51	2	Brown-Black
THF	20.0	0	-	-
DMF	26.6	0	-	-
DMSO	29.8	0	-	-
$C_6H_5NO_2$[1]	4.4	32	0	Brown

1) Oxidative cationic polymerization ($CuCl_2$-$AlCl_3$)
2) 2.5F/mol　3) 5F/mol

Table 2 Electro-oxidative polymerization of benzene derivatives

Benzenederivative Substituents	Ox. Peak Potential (Ag/AgCl)	Electrolysis[1] Electricity (F/mol)	Electrolysis[1] Yield (wt%)	Cat.Polymn.[2] Yield (wt%)
1,4-dimethoxy	1.4	2.8	70	32
1,3-dimethoxy	1.5	0.3[3]	4	43
1,4-diethoxy	1.4	2.8	56	23
1,4-dipropoxy	1.3	2.8	81	25
methoxy	1.9	0.3[3]	9	0
1,4-di-t-butyl	>2.0	1.4	0	0
1-methoxy-4-chloro	>2.0	3.8	0	0
1,4-acetoxy	1.2	2.8	0	0

1) CH_3CN-$(C_2H_5)_4NClO_4$　2) $CuCl_2$-$AlCl_3$　3) passivation

K. Yamamoto,　H. Nishide,　E. Tsuchida

D 205

キノイドポリマー修飾電極を用いた電池の基礎研究(II)

(神奈川大工)　○清水雅之・新井五郎・安盛岩雄

1. 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イドポリマー(ポリ(メルカプト-p-ベンゾキノン))修飾電極を正極に、その還元体であるポリ(メルカプトヒドロキノン)修飾電極を負極に用いた電池を構成し、その放電特性を検討した。

2. 両極板電極には、厚さ0.15mmの炭素繊維クロス(東レ製)を使用し、表面洗浄した後、メルカプトヒドロキノン($1*10^{-2}$ mol/dm^3, pH7.0, 20%EtOH)を8時間+0.7vで電解酸化重合をおこない、キノイドポリマー修飾電極を作製した。また、これを、-0.5vで還元し、還元体修飾電極を作製した。測定には、市販のH型セルを使用し、隔膜には、陽イオンを交換膜を用いた。正極活物質には、主にレドックスポテンシャルをもつ2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノンを用い、負極活物質には、主にレドックスポテンシャルをもつ、アントラヒドロキノン類およびナフタレンジオール類を用いた。負極室は、活物質の酸化を避けるため、脱酸素をおこない測定した。電池内溶液は、約0.3Mの塩化リチウムを含むメタノール溶液を使用した。

3. 図1には、炭素繊維クロス(3cm×1cm)を基板電極として用い、上記の条件で電解重合(10分間)したポリ(メルカプト-p-ベンゾキノン)修飾電極のサイクリックボルタモグラムを示した。正と正で示した電流は、ポリマー中の、ヒドロキノン-キノン酸化還元系によるものである。また、図2には、負極活物質に2-アミノ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを使用した系の放電特性を示した。アントラヒドロキノン類の入手が困難なため、これまで報告されたアントラキノン類の還元法によって当研究室で合成した。開路電圧(V_{oc})が、最高値を示したのは、2-アミノ-9,10-ジヒドロキシアントラセンを負極活物質として用いた系で、V_{oc}=1.27vを示したが、図2に示すように、放電時間とともに開路電圧(V_{oc})および閉路電流(I_{sc})は減少した。他のアントラヒドロキノン類の場合も類似した傾向が認められた。また、アントラヒドロキノンの合成法のちがいで、得られるV_{oc}, V_{sc}およびI_{sc}が異なる現象が生じた。いずれもアントラヒドロキノン類の不安定性に起因するものと考えられる。一方、ジヒドロキシナフタレンを負極活物質に用いた場合、得られるV_{oc}は低いが、V_{sc}とI_{sc}は安定した値を示した。

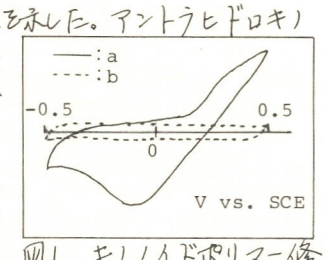


図1. キノイドポリマー修飾電極(a)と未修飾電極(b)のサイクリックボルタモグラム
Scan rate: 50 mVs^{-1}
Britton-Robinson緩衝液(pH5.0)

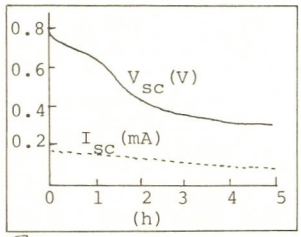


図2.

M. Shimizu,　G. Arai,　I. Yasumori

D206

導電性高分子薄膜による半導体接合形成

（筑波大学物質工学系、東京工業大学工学部）○山田　輝之、赤木　和夫、白川　英樹、篠原　寛明、相澤　益男

●目的　電解重合法により合成される導電性有機高分子薄膜は、新しい電子機能性材料として、そ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導電性高分子を積層化することにより、有機高分子による半導体接合形成への可能性を検討してきた。本研究では、酸化還元電位の異なる２種の高分子薄膜（ポリピロール、ポリチオフェン）の積層膜による、半導体接合の作成、及びその電気特性について報告する。

●方法　電解重合法によりPt板電極上に、ピロール、チオフェンの順に重合し、ポリピロール(PPy)/ポリチオフェン(PT)積層膜を得た。PPyの重合は、0.1M Pyrrole 0.1M Et_4NPF_6/AN溶液中で行い、PTの重合は、0.1M Thiophene 0.1M Et_4NBF_4/NM溶液中で行った。この Pt/PPy/PT積層膜を、0.1M Me_4NPF_6/AN溶液中に浸漬して、種々の条件下で電気化学ドーピングを行った。そして得られた接合膜を充分洗浄、及び真空乾燥した後、空気中で電気特性の評価を行った。

●結果　酸化還元電位測定を通じて測定された PPy及びPT膜各々のドーピング特性を Fig.1に示す。重合直後のPPy/PT積層膜は、いずれもp-型ドーピングの状態である。この積層膜に一連のドーピングを施すことにより３種類の接合を作成した。試料-(1)は重合時のまま、試料-(2)は、0.0V vs. Ag/AgClでPTのみ脱ドーピングを行った後、さらに-1.0 Vvs. Ag/AgClで２層とも脱ドーピングを行ったもの、試料-(3)は、0.0V vs. Ag/AgClでPTのみ脱ドーピングを行った後、さらに-1.9V vs. Ag/AgClでPTにn-型ドーピングを行ったものである。これらの試料のPT側に、PtまたはInの電極を圧着し、合計６種類の接合を形成した。

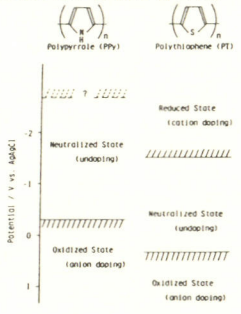


Fig.1 Redox potentials of polypyrrole and polythiophene

Fig.2及び 3に、それぞれPt/PPy/PT/In接合、Pt/PPy/PT/Pt接合のJ-V特性を示す。なおPt/PPy/PT/Pt接合の試料-(1)は、良好なオーミック特性を示し、素子抵抗は２Ω以下であった。以上の J-V特性の結果をもとに、接合のバンド構造を通じて試料のドーピング状態を推定するとそれぞれ、

(1)　PPy(p-type)/PT(p-type)

(2)　PPy(insulater)/PT(insulater)

(3)　PPy(p-type)/PT(n-type)

であろうと考えられる。このように、PPy/PT積層膜を用いることにより電気化学ドーピングを通じて、容易に種々の接合が作成可能となることが示された。

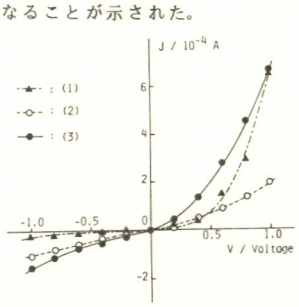


Fig.2 J-V characteristics of the Pt/PPy/PT/In device.

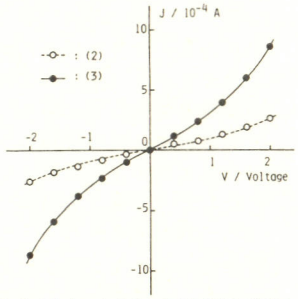


Fig.3 J-V characteristics of the Pt/PPy/PT/Pt device.

T. Yamada　K. Akagi　H. Shirakawa　H. Shinohara　M. Aizawa

D210

混合原子価錯体の酸化還元平衡における溶媒効果

電気通信大学・神原武志，日本歯科大学・佐々木直幸

1．目的

Fe(PhenSQ)(PhenCAT)(bpy)や Co(3,5-DBCAT)(3,5DBSQ)(bpy)等のキノン類を配位子にもつ遷移金属錯体は、溶液中において錯体内電子移動により、$M(III)(SQ)(CAT)X \rightleftarrows M(II)(SQ)_2X$ のような混合原子価平衡（Valence Tautomerism）にある。この原子価平衡の温度依存性は、溶媒を変えることにより定性的な変化を示す。Valence Tautomerismを支配しているのはどのような因子であり、また溶媒はどのようなメカニズムで影響をおよぼしているのかを明らかにする目的で、溶液中の混合原子価錯体の状態を記述するモデルを考えた。

2．モデルの説明

N_2ケの還元型錯体 $M(II)(SQ)_2X$，N_3ケの酸化型錯体 M(II)(SQ)(CAT)X，および N_Sケの溶媒分子から成る系を考える。錯体には還元型にm_2ケ，酸化型にm_3ケの溶媒和分子が結合する。錯体の不対電子としては、遷移金属イオンMのd電子とセミキノン(SQ)の不対π電子がある。これらの電子は、錯体の分子振動と相互作用している。溶媒分子の効果は２種類あり、溶媒和分子のdipole momentと電子の相互作用と、自由溶媒分子を誘電媒質として考えたものである。考えている溶液のハミルトニアンHは、

$$H = T_c + T_s + V_{cs} + H_0$$

T_c：溶媒和分子を結合した錯体の運動エネルギー，T_s：自由溶媒分子の運動エネルギー，V_{cs}：錯体，自由溶媒分子間相互作用（短距離作用として体積排除効果を，長距離作用として誘電媒質と錯体の相互作用を考える。）

H_0は構成分子の内部状態を表すハミルトニアンで

$$H_0 = H_e + H_v + H_{ev} + H_{eas}$$

H_e：錯体の不対電子のハミルトニアン，H_v：錯体の分子振動のハミルトニアン，H_{ev}：不対電子と分子振動の相互作用，H_{eas}：溶媒和分子と不対電子の相互作用，溶媒分子の内部励起状態のエネルギーはk_BTに比べて十分大きいので溶媒分子は常に基底状態にあると考える。

系の自由エネルギーFは、還元型，酸化型錯体（溶媒和分子を含む）および自由溶媒分子を剛体球として Percus-Yevick方程式より得られる空間分布を用いて、求めた。溶媒和分子の数は，自由溶媒分子との間の平衡を考慮して求める。この自由エネルギーを用いて、還元型錯体の割合γ_2の温度依存性を，種々の相互作用パラメータの値に対して求めた。

3．結果

Co錯体について有効磁気モーメント μ_{eff} の温度依存性を計算し実験とよい一致を得た。（図1），図2，3より分るように，Valence Tautomerism（γ_2 vs T）は，溶媒の誘電率ε_sの変化による効果よりも，溶媒和分子の結合エネルギーが酸化型(χ_3)と還元型(χ_2)で異なることによる効果によって大きく変化する。

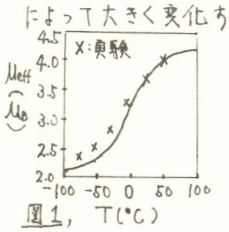


図1，

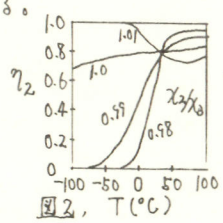


図2，

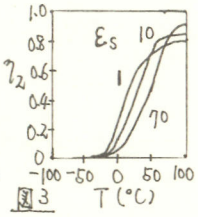


図3

KANBARA TAKESHI , SASAKI NAOYUKI

D211

イオン交換における体積変化測定の試み

東京農工大学・橋谷卓成

1．目的　これまで，電解質水溶液混合のさいの体積変化を測定してきた．そのさいに，中和，錯形成，イオン対生成，沈殿生成などの変化を伴う系について測定を行った．そしてイオンとイオンの相互作用ならびにイオンと溶媒との相互作用のちがいが溶液中の体積変化に及ぼす影響は様様であることがわかった．それは，周知のとおり，イオンの電荷と大きさ，形状が関係している．たとえば，Na^+ と K^+ とではその近傍の水の状態は異っている．Na^+ の近傍の水は密であるのに対し，K^+ の近傍の水は疎であるらしい．ここでは，陽イオンに対する陰イオンの役割を演ずるものとして，陽イオン交換樹脂を選び，アルカリ金属イオン（Li^+，Na^+，K^+）の水和に関する知見を得ることを目的としてこの実験を行った．

2．方法　体積変化の測定には3種類の方法を用いた．1）膨張計，2）比重瓶（バッチ），3）比重瓶（流し出し）である．1）では，はじめ下室にH型の樹脂（アンバーライトIR-120－B）と水をみたし，上室にはそれぞれ電解質（LiCl，NaCl，KCl）水溶液（0.1M）をみたして，仕切板により両液を分離しておき，膨張計を逆さまにすることにより仕切板を外し，上，下両液ならびに樹脂を混合しイオン交換を行わせた．2）では比重瓶の中に樹脂を入れ，まずH型の場合は水をみたして秤量した．つぎにイオン交換をさせる場合には，H型の樹脂にそれぞれ1Mの電解質（LiCl，NaCl，KCl）水溶液を20 mlずつ加え，りずれも20分間かきまぜた後に，生じた H^+ を水洗して分離した．さらにその樹脂に水をかえて比重瓶をみたし秤量した．樹脂と水溶液を分離するさいに，樹脂が沈むのを待ち，それからスポイトで水溶液を吸い上げる方法を用いたので，完全に微粉末状の樹脂と水分を分離することは困難であった．そこで3）のように水や溶液を流す方法も試みた．使用した樹脂の量はいずれの場合も7～8gである．交換したイオンの量は，H^+ の量を中和滴定できめて求めた．恒温槽の温度は25.0（±2～3×10⁻⁴）°Cであり，温度計測には水晶温度計を用いた．

3．結果　膨張計と比重瓶により，それぞれ得た値を表1,2に示す．膨張計による測定値 ΔV_{dil} は，混合前後の液と樹脂の体積組成［溶媒の水（樹脂内の水も含む）の体積，水和イオンの体積，樹脂の体積］と，混合前後の水のモル数の保存の関係から

$$\frac{\Delta V_{dil}}{n} = (h_{M^+} - h_{H^+})v_{H_2O} - (v_{M^+_{aq}} - v_{H^+_{aq}}) + (v_{MR} - v_{HR})$$

が得られる．ここで，n はH型樹脂のHと交換したイオン M^+ のモル数，h_{M^+}，h_{H^+} はイオン M^+，H^+ の水和数，v_{H_2O} は水のモル体積，$v_{M^+_{aq}} - v_{H^+_{aq}}$ は水和した M^+，H^+ のモル体積の差，$v_{MR} - v_{HR}$ は1モルのイオンを交換したときの樹脂の体積差をそれぞれ意味している．水和数の文献値と比重瓶による $v_{MR} - v_{HR}$ の実測値から $v_{M^+_{aq}} - v_{H^+_{aq}}$ を求めることができる．

表1

M^+	n/mol	$\Delta V_{dil}/n$/cm³mol⁻¹
Li^+	3.704×10^{-3}	+0.83
Na^+	4.664×10^{-3}	+3.37
K^+	4.987×10^{-3}	+3.99 (±1%)

表2

M^+	$(v_{MR} - v_{HR})$/cm³mol⁻¹
Li^+	0
Na^+	+1.6
K^+	+12.1 (±2%)

T. Hashitani

D212

アセトンを含む二成分溶液の性質

（大阪市立大学，理学部）赤松裕，○小川英生，村上幸夫

1、目的

アセトンは多くの物質を溶解する溶媒であるが、分子間相互作用の差により、溶液の熱力学的性質は異なっている。アセトンを含む二成分溶液の体積や圧縮しやすさが、他方の成分液体との相互作用によってどのように変化するかを検討した。

2、方法

第2成分として、ヘプタン（C_7H_{16}），ベンゼン（C_6H_6），クロロホルム（$CHCl_3$）を選び、それぞれ常法により精製した。アセトンは脱水後真空蒸留した。密度と音速の測定は、それぞれ振動子式密度計とシングアラウンド法を使用して、298.15 Kにおいて行なった。

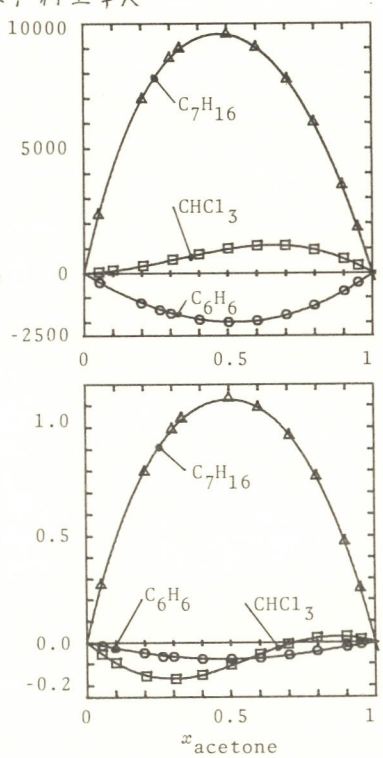
3、結果

密度と音速測定結果から、モル過剰体積，V^E と断熱圧縮のモル加成性からの差 ΔK_S を評価した。ΔK_S は次式で定義した。

$$K_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = V\kappa_S, \quad \Delta K_S = K_S - x_1 K^*_{S,1} - x_2 K^*_{S,2} \quad (1)$$

ここで κ_S は断熱圧縮率，x_i，$K^*_{S,i}$ は成分 i のモル分率，断熱圧縮である。ΔK_S は同一温度の溶液と純成分との差であるため、断熱状態での混合前後の差、すなわち熱力学的過剰量ではない。しかし体積の圧力依存性である事から V^E との相関を見るために用いる事ができる。熱容量と膨張率から過剰等温圧縮，K^E_T への変換を検討中である。　V^E は図に示したように C_7H_{16} との混合によって大きな膨張を示し、C_6H_6 とはやや収縮し、$CHCl_3$ とは収縮するが濃度依存性が複雑である事がわかる。C_7H_{16} がアセトン同士の相互作用を切断し、分子間のすき間が増大したと考えると、正の ΔK_S、つまり圧縮しやすさも説明できる。一方、C_6H_6 とは異種分子間に強い相互作用が存在するが、混合前後の差は小さくなっている。また、$CHCl_3$ とアセトンは水素結合を形成する事が知られているが、収縮系にもかかわらず圧縮しやすい事から、高圧下では更に水素結合の形成数が増す事が予想される。

しかし、V^E や ΔK_S を議論する際、成分分子の形と大きさの寄与も考慮する必要がある。



Y. Akamatsu, H. Ogawa, S. Murakami

D213

N，N－ジメチルホルムアミド中におけるCd(II)チオシアナト錯体の生成と配位構造

東大総理工，＊分子研　○高橋利幸，石黒慎一＊，小堤和彦＊，大瀧仁志

○目的　我々はすでに水溶液中でCd(II)イオンとSCN⁻イオン(L=SCN⁻)との錯形成をカロリメトリー，X線回折，ラマン，N.M.R.スペクトルにより研究し，SCN⁻イオンがCd(II)イオンに対してNとS原子のいずれでも配位でき，6配位構造の$[Cd(NCS)]^+$，$[Cd(NCS)(SCN)]$，4配位構造の$[Cd(NCS)_3(SCN)]^-$，$[Cd(NCS)_2(SCN)_2]^{2-}$が生成することを明らかにした。[1),2)] この配位様式がCd(II)イオンの性質によるものか，あるいは溶媒によって変わるものかを検討することを目的として，非プロトン性溶媒N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中においてCd(II)－チオシアナトの錯形成を同様の方法を用いて研究した。

○方法　錯形成反応は滴定カロリメトリー法により1M NH_4ClO_4を支持電解質とした25℃ DMF溶液で測定した。また，$[CdL_4]^{2-}$の構造は溶液X線回折法(25℃)により決定した。

○結果　錯形成反応の生成定数を比較するとDMF中の方が水溶液中よりも大きい。すなわち，ΔG°_mの値はいずれもDMF中では水よりも小さな値をとる。しかし，ΔH°_m値はΔH°_3を除いてDMF中でより大きい。これはCd(II)イオンが水に比べてドナー性の強いDMF中で強く溶媒和していることを示している。ΔS°_m (m=1,2,4)値はDMF中で水よりも大きく，これが錯形成をしやすくしている。DMF中での大きな正のΔS°_mの値はDMFがバルクにおいて，水に比べて分子間相互作用が非常に小さいことによる。

	DMF	Water
$\log K_1$	2.77	1.37
$\log K_2$	1.84	0.40
$\log K_3$	1.08	0.05
$\log K_4$	0.86	0.18
ΔH°_1	-5.84	-10.19
ΔH°_2	-5.87	-20.11
ΔH°_3	0.52	22.60
ΔH°_4	8.89	-22.79
ΔS°_1	33	- 8
ΔS°_2	16	-60
ΔS°_3	22	77
ΔS°_4	46	-73

$\log(K_n/mol^{-1}dm^3)$, $\Delta H^\circ_n/kJmol^{-1}$, $\Delta S^\circ_n/JK^{-1}mol^{-1}$

溶液X線回折法によると，DMF中では$[Cd(NCS)_3(SCN)]^{2-}$が生成していることが明らかとなり，水溶液中での$[Cd(NCS)_2(SCN)_2]^{2-}$とは異なっていることがわかった。$[CdL_m]^{(2-m)+}$ (m=1-3)の構造は現在ラマン，^{113}Cd N.M.R.スペクトルなどによって検討中である。DMF中と水溶液中で異なる配位構造の$[CdL_4]^{2-}$が生成することは$[CdL_m]^{(2-m)+}$ (m=1-3)の配位構造も溶媒の性質によって変化すると考えられる。Cd(II)チオシアナト錯体の生成は溶媒のドナー，アクセプター性やバルクの構造性などの性質に影響されることが熱力学的にも，構造的にも明らかになった。

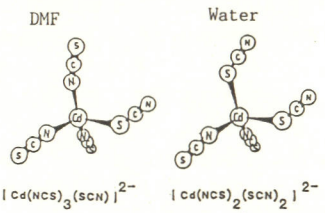


Fig. The structure of $[CdL_4]^{2-}$.

○文献

1) T.Yamaguchi, K.Yamamoto, and H.Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 3235 (1985).
2) S.Ishiguro, K.Yamamoto, and H.Ohtaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1009 (1986).

T. Takamuku, S. Ishiguro, K. Ozutsumi, H. Ohtaki

D214

X線回折による非晶質ペルオキソタングステン酸の構造解析

（神戸大学工学部）○梶並昭彦、増田賢紀、村上友康、出来成人、金治幸雄

1.目的　工藤らは、過酸化水素水にタングステン粉末を添加することにより　ペルオキソタングステン酸を合成する方法を見いだした。[1]この非晶質固体を用いて湿式塗布法によりWO_3薄膜を作成できることが報告されている。しかし，その構造は非晶質であるため通常のX線回折による構造解析は困難である。

そこで本研究では，X線動径分布関数法によりペルオキソタングステン酸固体試料と水溶液試料の動径分布関数をもとめ，両者の比較をおこなうことにより構造の検討を試みた。

2.方法　ペルオキソタングステン酸の合成は工藤ら[1]の方法に従った。得られた非晶質は粉砕し，粉末状にしたものを固体試料として用いた。また所定量の蒸留水に溶解したものを水溶液試料として用いた。試料の組成についてW，H_2O量は，重量分析により，H_2O_2量（ペルオキソ量）は過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定により求めた。密度はピクノメーター　により測定した。

X線散乱強度測定には，θ-θ X線回折装置（水平ゴニオメータ）を使用した（MoKα，50kV，25mA，測定温度 25.0±0.2℃）。試料表面で散乱したX線の単色化は湾曲グラファイトモノクロメータにより行い，$1^\circ \leqq \theta \leqq 65^\circ$ の範囲で，Fixed Counts法により40,000カウントを得るまで測定を行った。得られた実測強度に，偏光因子，吸収因子，コンプトン散乱などの補正を通常の方法[2]で行い動径分布関数D(r)を求めた。

3.結果　測定試料の組成および密度をTable.1に固体および水溶液のD(r)をFig.1に示した。1.9Å付近にW-O，3.2Å付近にO-O，3.9Å付近にW-Wの寄与によると考えられるピークがみられた。この結果からはペルオキソ配位子（O_2^{2-}）の存在の有無は明らかには出来なかった。より正確な原子間距離，配位数について現在検討中である。

（参考文献）1)工藤，岡本，第12回固体イオニクス討論会，A209，(1985)，2)H.A.Levy, M.D.Danford and A.H.Narten, ORNL-3960, (1966)

	Solid (A)	Aqueous solution (B)
H_2O/WO_3 (molar ratio)	1.54	33.4
H_2O_2/WO_3 (molar ratio)	0.812	0.814
Density(g/cm³)	3.86	1.34

Table 1. Composition and density of Samples

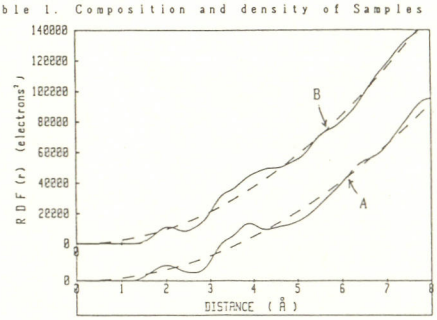


Fig.1 Radial distribution function D(r) of peroxopolytungstic acid
(A:solid , B:aqueous solution)

A. Kajinami, Y. Masuda, T. Murakami, S. Deki, Y. Kanaji

D215

水和金属イオンの金属イオン－水分子間の相互作用の大きさを決定している因子について

（防衛大・化学）　菅野　等

金属イオンの水和を考える場合，Bornの式が常にその中心にある。しかし，Bornの理論をそのまま適用して，zieの電荷をもつ半径rの球が真空中にあるときと誘電率εの連続媒体中にあるときとのGibbsの自由エネルギーの差ΔG〔イオンの溶媒和Gibbsの自由エネルギー〕を計算すると，実測値と計算値の間に大きな差が生じてくる。

この様な差を，補正を加えることにより実測値との一致を良くしようとする試みが行われている。有名なものにLatimerらによるイオン半径に補正を加えるのがある。陽イオンの場合には0.85Å，陰イオンの半径に対しては0.1Å加えるとBornの式も実測値を良く再現する。

一方，遷移金属イオン，特に遷移金属第一列の元素のイオンの水和においては，結晶場安定化エネルギーの効果が大きいとして説明されている。

また，f電子遷移元素の希土類元素のイオンの水和エントロピーは，希土類元素イオンのイオン半径がLa^{3+}からLu^{3+}へと単調に減少しているにもかかわらず，単調には変化しない。

BerthaとChoppinは，La^{3+}からLu^{3+}へと変化するにつれて内部水和数が変化するためとして説明した。

ところで，金属イオンの中には，水分子との相互作用が十分に大きい場合には，金属イオンと配位した水分子間の伸縮振動が観測される。ラマン分光法により，水和金属イオンの全対称伸縮振動（ν_1 band）は数多く報告されている。

図1に，M^{2+}イオンのうち，ν_1 bandの観測されているイオンについて，$\nu_{M\text{-}O}$（$r_{M\text{-}O}$：金属イオン－配位水分子間距離）の逆数の関数としてプロットしたものを示した。Hg^{2+}以外のイオンはν_1と$1/r_{M\text{-}O}$の間に直線関係が成立している。このことは，金属イオンと配位水分子の間のイオン－双極子相互作用が主要な因子であることを示している。一方，希土類元素イオンのν_1 bandの振動数は，内部水和数が9から8へと変化することにより，約7%変化することを示された。このことは，溶媒の水分子の金属イオンに対する配位数が大きな因子として作用していることを示している。

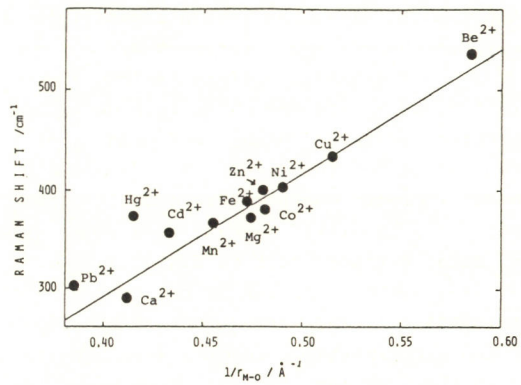


図1．Correlation of the ν_1 band with $1/r_{M\text{-}O}$

H. Kanno

D216

アセトニトリル－水混合溶媒中における錯イオンの溶媒和

埼玉大学理学部　宮地　精・守永健一

〈序〉　著者らは先に，アセトニトリルのモル分率（x_{AN}）＝0.3に現れるハロゲン化物イオンおよび対称的なアニオンの移行エンタルピー（ΔH_t°）の極大を，アニオンの第1水和殻より外側へ広がった水素結合による相互作用がANの添加により妨害されるとした水和モデルを使って定量的に説明した[1]。ここでは結晶水を持つ塩のΔH_t°から無水塩のΔH_t°を見積る方法と，錯アニオンの溶媒和に関する知見を報告する。

〈実験〉溶解熱（ΔH_s）は熱交換型熱量計[2]を用いて25±0.02°Cで測定した。$Na_2SO_4\cdot 10H_2O$，$NaBr\cdot 2H_2O$および錯塩は常法に従って合成し，精製した。錯塩の結晶水の数は熱天秤（セイコー電子製，TG／DTA－20）により定量した。また溶媒の精製は従来通りの方法[3]により行った。

〈結果と考察〉（I）結晶水を持つ塩のΔH_t°から無水塩のΔH_t°を見積る方法．結晶水を持つ塩を脱水した試料のΔH_s°を測定する際に水の付加熱が発生することがある。これを回避するために，結晶水を持つ塩のΔH_t°に対して水の相対部分モルエンタルピー（L_w）だけ補正することにより無水塩のΔH_t°を見積る方法を検討した。Tab.1に示されるごとく，結晶水を持つ塩と無水塩のΔH_t°の差はL_wと結晶水の数との積に実験誤差以内で一致したので，この方法によって無水塩のΔH_t°を見積れることが検証された。

Table 1. $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$，$NaBr\cdot 2H_2O$および無水塩のΔH_t°とL_w／kJ·mol^{-1}

x_{AN} 0.4		x_{AN} 0.6	
$\Delta H_t^\circ(Na_2SO_4\cdot 10H_2O)$	−17.1	$\Delta H_t^\circ(NaBr\cdot 2H_2O)$	−16.0
$\Delta H_t^\circ(Na_2SO_4)$	−19.9	$\Delta H_t^\circ(NaBr)$	−17.7
$10L_w$	+2.76	$2L_w$	+1.72

（II）錯アニオンのΔH_t°．上記の方法により見積った無水の錯塩のΔH_t°から錯アニオンのΔH_t°を計算した（Fig.1）。$[Co(mal)(en)]^-$以外のアニオンのΔH_t°はx_{AN}に対して類似の挙動を示し，$x_{AN}\approx 0.05$に極小を，0.2～0.3に極大を示す。極大の程度はイオン半径の大きなイオンほど大きい（非対称なイオンなので最大半径を目安にした）。これは先の小さなアニオンの場合に観測された挙動に対比される。即ち，小さなアニオンの水和は水素結合によって安定化されているが，混合溶媒中では水素結合形成が阻害され，より小さなイオンほどΔH_t°の極大が大きくなる。大きな錯アニオンの溶媒和にはそれとは異る因子が作用していることを示唆している。

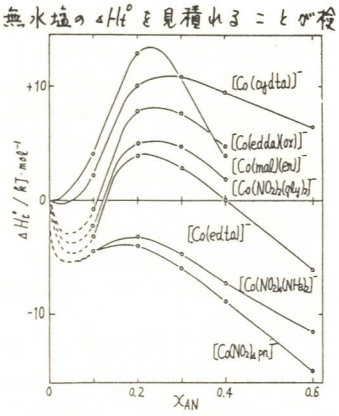


Figure 1 錯アニオンのΔH_t°とx_{AN}

edta：エチレンジアミン四酢酸，cydta：シクロヘキサンジアミン四酢酸，edda：エチレンジアミン二酢酸，ox：シュウ酸，mal：マロン酸，gly：グリシンイオン

1) K. Miyaji and K. Morinaga, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1695 (1986). 2) M. Nakanishi and S. Fujieda, Anal. Chem., 44, 514 (1972). 3) 守永，宮地，日化，1478 (1977)

K. Miyaji · K. Morinaga

D 217

INTERNAL MOBILITIES IN THE BINARY MOLTEN SYSTEM (Na-Tl)NO_3

Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology
○S. Baluja, J. Habasaki and I. Okada

INTRODUCTION: In our previous investigations, we have measured cationic internal mobilities, b, in molten binary alkali nitrate mixtures. In all the systems, the Chemla effect has been observed, i. e., the mobility of larger cation is greater than that of smaller one in a certain range of concentration and temperature. Further, we have found that, when coulombic interaction between unlike ions is a predominant factor influencing the magnitude of cationic mobilities, the internal mobilities in the binary systems are well expressed by

$$b = [A/(V-V_0)]\exp(-E/RT) \qquad (1)$$

where A,E and V_0 are the parameters dependent on the respective cation and almost independent of co-cation and temperature.

In order to learn whether this equation should be modified for an alkali nitrate when it is mixed with other metal nitrates such as $TlNO_3$, a binary system (Na-Tl)NO_3 has been chosen in the present work.

EXPERIMENTAL: The arrangement of electromigration cell and experimental procedure were the same as used in the previous studies. From the phase diagram of the system, the temperature range for the present electromigration was chosen.

S. Baluja, J. Habasaki and I. Okada

RESULTS AND DISCUSSION: At low concentration of $TlNO_3$(x_{Tl}), mobility of Na^+ ions was higher than that of Tl^+ ions. With increasing x_{Tl}, mobility of Na^+ decreased, whereas that of Tl^+ was almost constant except at low x_{Tl}. In the experiments carried out at 573 and 623 K, the Chemla effect was observed. As shown in the figure, equation (1) seems to be invalid for the present system. It should be modified for the systems containing Tl^+ ions. This invalidity of equation (1) would be due to high transport number of NO_3^- ions in $TlNO_3$, which affects the resultant internal mobility of Na^+ ions.

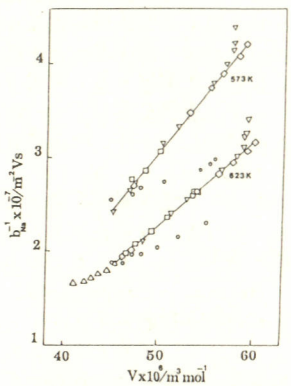


Fig. The reciprocal of the internal mobilities of Na^+ vs. molar volume in binary systems (Na-M)NO_3. △: M=Li; □:K; ▽:Rb; ◇:Cs; ○:Tl.

D 218

LiF-LiCl 2成分系融体のX線構造解析

千葉大学工学部合成化学科　○岡本芳浩，五十嵐一男，持永純一

1．目的　典型的なアルカリハロゲン化物であるLiFとLiClからなる2成分系融体は、イオン半径の小さなLi^+を共通陽イオンとして含むことから興味がある。本研究はその融体構造を明らかにするためにX線構造解析を試みたものである。

2．方法　試料は市販の特級試薬を減圧下400°Cで、約10時間脱水したものを用いた。成分比は、LiF：LiClで1：2（ほぼ共晶点）と1：1の2つを選んだ。測定は、試料水平型X線回折装置でMo Kα線（λ=0.7107Å）を用い、Fixed Count法により、3°≦θ≦54°の範囲について行った。得られた測定強度に通常の補正を行い、干渉関数Si(S)と相関関数G(r)を求めた。

3．結果　算出した両系の干渉関数G(r)を図1に示す。両系ともに、強度の違いはあるが1.85Å，2.45Åにそれぞれピークを示している。しかし、第3ピーク以降は明らかに位相のずれが認められる。まず、1.85ÅのピークはLi^+-F^-による相関と思われる。実際、このピークの強度はLiFの含有量の増加にともなって大きくなっている。次に、2.45ÅのピークについてはLi^+-Cl^-の相関が寄与していると思われるが、このピークの強度は含有量から予想されるよりも大きい。これは、この相関に近い距離に、他のイオン対の相関が存在しているためと考えられる。ところで、単独塩融体の最近接同種イオン対は、LiFではF^--F^-が3.02Åに、LiClではCl^--Cl^-が3.86Åに存在することが報告されている。従って、これはF^--F^-対の寄与も考えられる。さらに第3ピークは、Cl^--Cl^-対によるものと思われるが、ピーク位置の差が0.15Åにも達している。そこでこれらを明らかにするために、Debyeの散乱式を用い最小自乗法を適用して検討した。その結果を表1に、またSi(S)を図2に示す。最近接異種イオン対は、単独塩におけるそれと同じ値をとる。一方、同種イオン対は、単独塩に比べてイオン間距離が若干短くなっている。また、両系の結果を比較すると、イオン間距離にそれほど差がないことから、第3ピーク以降の位相のずれは成分比の変化によるものと思われる。

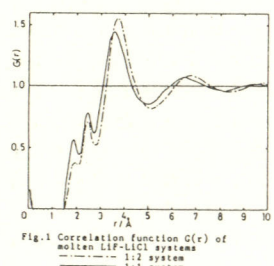


Fig.1 Correlation function G(r) of molten LiF-LiCl systems

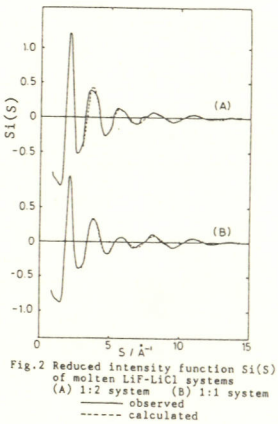


Fig.2 Reduced intensity function Si(S) of molten LiF-LiCl systems (A) 1:2 system (B) 1:1 system
——— observed
------ calculated

Table 1 Structural parameters used in the calculation of Debye's equation

ionic pair (i-j)	LiF-LiCl (1:2) N_{ij}	r_{ij}	$\langle\Delta_{ij}^2\rangle^{1/2}$	LiF-LiCl (1:1) N_{ij}	r_{ij}	$\langle\Delta_{ij}^2\rangle^{1/2}$
Li^+-F^-	3.2	1.86	0.103	3.0	1.85	0.137
Li^+-Cl^-	4.0	2.43	0.232	4.0	2.40	0.215
F^--F^-	3.3	2.90	0.366	4.5	2.89	0.424
Cl^--Cl^-	7.7	3.77	0.499	6.8	3.73	0.507
Cl^--F^-	2.1	3.36	0.413	4.0	3.33	0.466

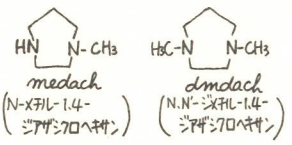
Y. Okamoto , K. Igarashi , J. Mochinaga

D219

環状ジアミンを含む混合錯体の合成と溶存状態

(お茶大理・金沢大教育†)○佐野日晴子・芥川善江・井原良訓†・星野直美・福田豊・曽根興三

我々は以前より銅(II)およびニッケル(II)混合配位子錯体の合成とその溶液化学的研究を行なってきた。一般式 M(diam)(dike)X·nH2O, M= Cu(II) or Ni(II), diam = N-alkylated ethylenediamine, dike = β-diketonate ion, X⁻ = NO_3^-, $B\phi_4^-$, etc。今回、新しく環状ジアミン(diam:式参照)とアセチルアセトナートイオン(acac)を含む銅(II)およびニッケル(II)混合配位子錯体を合成した。これらの錯体は種々の有機溶媒に可溶であり、特にニッケル(II)錯体は溶液内で興味ある挙動を示すのでそれを中心に報告する。



用いた diam 配位子

1) 固体結晶の性質：得られた錯体は次の4種類で、元素分析、磁化率、TG-DTA、IR·UV-VISスペクトル、伝導度等によって検討した。それらをまとめると以下のようになる。

〔Ni(medach)(acac)NO3〕
〔Ni(dmdach)(acac)NO3〕 } 緑色、常磁性、八面体錯体

〔Ni(medach)(acac)〕Bφ4
〔Ni(dmdach)(acac)〕Bφ4 } 赤色、反磁性、平面型錯体

これらの錯体の中で NO_3 錯体はかなり低融点である。その溶液の色は、溶媒の極性パラメーター(ドナー性の強さやアクセプター性の強さ)に依存して微妙に変化する(ソルボクロミズム)。

2) NO_3 錯体の溶液内挙動：図1に NO_3 錯体のジクロルエタン(DCE)、ニトロメタン(NM)、およびメタノール(MeOH)中の可視スペクトルの様子を示す。これらは次の3つの反応がおこっていることを示す。

in DCE 〔Ni(medach)(acac)NO3〕 ⟶ 変化なし (固体状態と同じ)

in NM 〔Ni(medach)(acac)NO3〕 ⇌ 〔Ni(medach)(acac)〕⁺ + NO_3^- の平衡混合物

in MeOH 〔Ni(medach)(acac)(MeOH)2〕⁺ ⇌ 〔Ni(medach)(acac)〕⁺ + 2MeOH の平衡混合物

3) $B\phi_4$ 錯体の溶液内挙動：図2にそのスペクトル変化を示す。この場合は NO_3^- と違って $B\phi_4^-$ は配位性が全くないので次の2つの反応が生じていると考えるとよく説明がつく。

in DCE (and NM) 〔Ni(medach)(acac)〕⁺ ⟶ 変化なし (固体状態と同じ)

in DMF 〔Ni(medach)(acac)〕⁺ → 〔Ni(medach)(acac)(DMF)2〕⁺

図1 〔Ni(medach)(acac)NO3〕

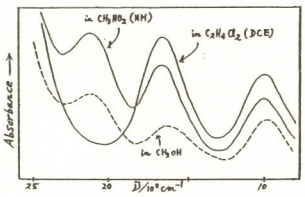
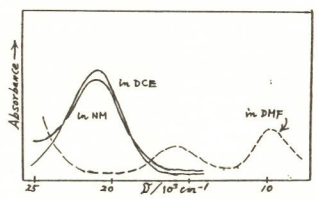


図2 〔Ni(medach)(acac)〕Bφ4



Haruko SANO, Yoshie AKUTAGAWA, Yoshinori IHARA, Naomi HOSHINO, Yutaka FUKUDA, Kozo SONE

E 会 場

表面処理，腐食・防食

E 103～E 121

バイオメディカルエレクトロニクス

E 201～E 219

E 103　無電解ニッケルめっきにおける次亜リン酸のアノード酸化 －錯化剤の影響－

東京工業大学総合理工学研究科　○戸嶋茂郎、大野　潔、春山志郎

1．目　的　無電解めっき反応は、混成電位説に基づく金属のカソード析出反応と還元剤のアノード酸化反応の並列反応である。著者らは、こうした観点に基づき、還元剤のアノード酸化機構について各種金属電極を用いて検討を行なってきた[1)]。一方、無電解めっき反応に対する錯化剤の影響については、金属錯体からの還元析出反応の研究が主であり、還元剤の酸化反応に対する錯化剤の影響についての報告はない。本研究では、無電解ニッケルめっきにおける次亜リン酸の酸化反応について、電気化学的測定を行ない、次亜リン酸の酸化反応機構に及ぼす、共存する錯化剤の影響について検討を行なった。

2．方　法　電解液は、次亜リン酸ナトリウム0.2mol/lを基本浴として、錯化剤濃度を 0～0.2mol/lの範囲で変化させ、測定は窒素雰囲気で行なった。電極として銅板上に Watts浴よりニッケルを電析させたものを用い、分極測定、サイクリックボルタンメトリー及びインピーダンス測定を行なった。

3．結　果　基本浴及び各種錯化剤0.2mol/l添加浴における電流－電位曲線の一例を図１に示す。錯化剤を含む浴における次亜リン酸の電流－電位曲線は、基本浴とは図の様に異なり、その形状は錯化剤の種類によって多少変化するものの、いずれの浴においても約－0.4V付近で急激な電流の減少が見られた。図２にクエン酸ナトリウムについて、その濃度を 0～0.01mol/l 変化させたときの電流－電位曲線を示す。図から錯化剤濃度がある値以上になると急に電流の低下が起こることがわかる。このことから共存する錯化剤は明らかに次亜リン酸の酸化反応に影響を及ぼし、ある電位域においては酸化反応を抑制する働きがあるものと考えられる。こうした電流低下についてはいくつかの理由が考えられるが、サイクリックボルタンメトリー及びインピーダンス測定の解析結果より、この電流低下の起こる電位において電極表面に吸着種が存在することがわかった。また、錯化剤が存在する際には次亜リン酸の酸化反応機構は、電位域により異なるものと考えられ、詳細については現在検討中である。

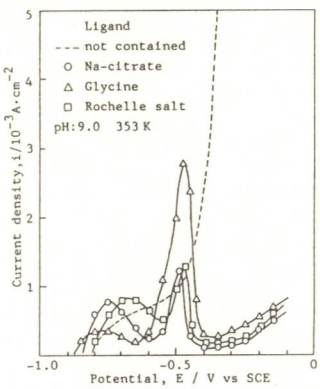


Fig.1　Ligand effects in anodic oxidation of hypophosphite.

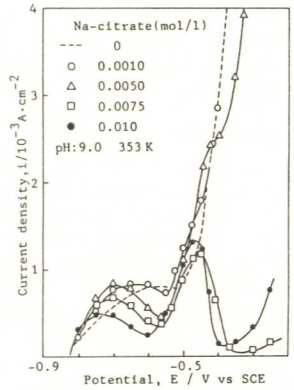


Fig.2　Effect of Na-citrate concentration on anodic oxidation of hypophosphite.

1) I.Ohno et al.,J.Electrochemical.Soc.,132,2323(1985).

S. Toshima,　I. Ohno,　S. Haruyama

E 104　コバルト－モリブデンの誘起共析

東京工業大学総合理工学研究科　○常光幸美、大野　潔、春山志郎

1．目　的　近年、レーザー処理、イオン注入法などによる金属表面の非晶質化が表面処理法として注目されている。著者らは、パルスめっきに関する一連の研究成果に基づき、パルスめっきは非晶質合金の電析に有利であることを見出し、前報においては、Co－Mo合金の直流およびパルス電析を行い、析出膜の合金組成、結晶構造に及ぼす電解条件の効果について考察するとともに、非晶質Co－Mo合金表面の電気化学的諸特性について検討した。本研究では、非晶質合金電析機構解明の一助として、酸性クエン酸塩浴におけるCo－Mo合金電析挙動に関して詳細に検討し、Mo誘起共析機構について若干の検討を試みた。

2．方　法　電解液は、酸性クエン酸塩Co－Mo合金浴（基本浴組成：MoO_4^{2-}0.12M、Co^{2+}0.14M、クエン酸ナトリウム0.26M、pH4.0 、298K）を用いた。試料極には白金板を使用し、電位規制下において定電気量電解を行い、吸光光度法によりMoを定量し電析合金組成を決定し、Co、Mo析出の部分電流密度－電位曲線を測定した。また、合金の結晶構造はX線回折により行った。

3．結　果　酸性クエン酸塩浴における合金電析の際の特徴的な分極曲線をFig.１に示す。合金浴においては、Co単独浴の場合のCo析出による第１段波(-0.9 ～-1.1Vの電位域）に前段波が生じ、水素発生による第２段波の電流の立ち上がりも貴な電位域に移行する。これらは複雑なMo共析機構が反映されたものであると考えられ、さらに、酸性クエン酸浴におけるモリブデン酸イオンの還元反応の異常に大きいTafel 勾配（約0.250V/decade)は、合金電析過程におけるMo低級酸化物の生成を示唆しており、この点に関しては現在検討中である。

Fig.２は、合金析出の部分電流密度－電位曲線の一例である。Moのみならず Co析出もその単独析出に比べ大きな復極現象を伴い、Co－Mo共析により水素発生は著しく抑制され、Co、Moの析出が大きく促進されていることが分かる。また、図中には、非晶質相の生成電位域も示したが、Mo共析機構については電析合金の構造の観点からもさらに検討する必要がある。

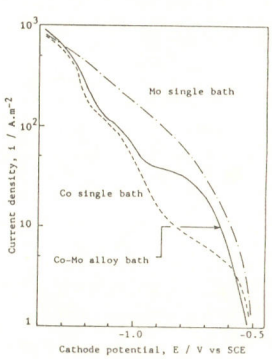


Fig.1　Polarization curves for Co-Mo alloy electrodeposition from acid citrate electrolytes.

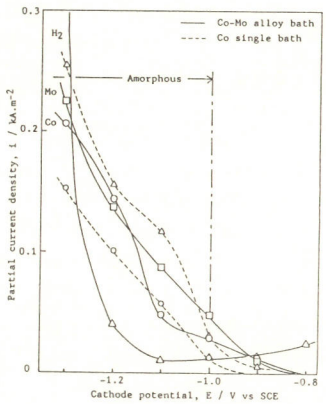


Fig.2　Partial current density－cathode potential curves for Co-Mo alloy electrodeposition from acid citrate electrolytes.

Y. Jyoko,　I. Ohno,　S. Haruyama

E 105

無電解めっき法によるＮｉ合金薄膜の熱的安定性

早稲田大学理工学部　小岩一郎，○山田恵三，　臼田雅彦，　舘石淳，　逢坂哲彌

1　目的

無電解ＮｉＭｏＰ合金皮膜が比較的簡単なめっき浴から容易に作製でき，しかも熱的に安定な抵抗材料として優れた特性を持っている事は既に報告したが，この合金系においてはＭｏ含有量の多い少ないによって結晶質にも非晶質にもなり得る事が分かっている。よって今回は，その非晶質領域に注目し，皮膜組成の変化とともにどの様に熱的安定性が，変化していくのかを考察する。

2　実験方法

実験に用いた無電解ＮｉＭｏＰ合金めっきの浴組成ならびに操作条件は，前報（１）と同一であり，従来では不可能であったモリブデン酸ナトリウムの直接添加による無電解ＮｉＭｏＰ合金の作製を可能にした浴である。めっき用基板は膜厚５０μｍのポリイミドフィルムを用いそれをアルカリ処理したのちに，通常の塩化スズ，塩化パラジウムによる２液活性処理を施してめっきを行なった。めっき皮膜の膜厚は主に５μｍ程度に調節し皮膜を純水で洗浄後基板から機械的に引きはがしてＤＳＣの試料として用いた。皮膜の組成はプラズマ発光分光分析により分析し，皮膜構造はＸ線及び電子線回折により決定し，電気抵抗は四探針直流法によって求めた。

3　実験結果及び考察

図１には窒素雰囲気下昇温速度１０℃／ｍｉｎの時に得られた数種のＮｉＭｏＰ合金薄膜のＤＳＣ曲線を示した。この系では皮膜の結晶化過程でみられる顕著な反応は１段の発熱ピークであった。浴中Ｍｏイオン濃度を増加するとしだいにピークは高温側に移動していくのが観察された。又ピーク面積が少し小さくなる傾向が見られた。図２には共析された皮膜中Ｍｏ含有量に対する結晶化のピーク温度の関係を示した。ピークの位置は皮膜中Ｍｏ含有量の増加とともに徐々に高温側にシフトしていき飽和する傾向がみられる。ところが，キッシンジャープロットにより結晶化のみかけの活性化エネルギーを算出した結果，約58Kcal/molが得られＮｉＰの場合とほぼ同じであった。従って，ＮｉＭｏＰの結晶化過程はＮｉＰと類似していると推測されるが，みかけの結晶化温度がＮｉＰに比べてかなり高い事実は，共析Ｍｏが直接熱力学的に系を安定化すると言うよりも，むしろ他の因子，たとえばＭｏＮｉ固溶体形成に伴うのＰ含有量の偏析状態の変化などを考察する必要があると思われる。

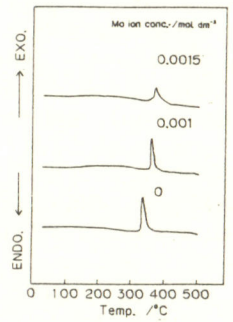


Fig.1 Typical DSC curves of various Ni-Mo-P films scanned at 10°C/min .

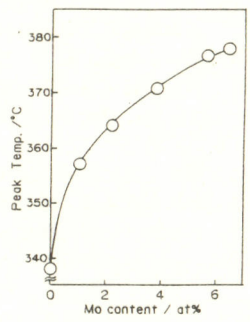


Fig.2 Effect of Mo content on phase transition temperature.

参考文献

1）I.Koiwa ,K.Yamada ,M.Usuda and T.Osaka DENKI KAGAKU 54,514 (1986)

I.Koiwa,K.Yamada,M.Usuda,J.Tateishi,T.Osaka

E 107

銅錯体浴における銅電析のインピーダンス解析

関東学院大学工学部　○伊藤政昭　山下嗣人

1．目的

インピーダンス法は電極界面における多くの情報を得ることができるので、近年電極反応の解析に数多く用いられている。演者らは単純浴およびEDTA銅錯体からの銅電析に対しこの手法を用いた解析を行いすでに報告している[1)2)]。本報ではエチレンジアミン銅錯体からの銅電析を調査し興味あるインピーダンス特性が得られたので報告する。

2．方法

電解液は$CuSO_4$;0.05～0.15mol/l これに対し 4倍mol のエチレンジアミンを添加しpHはNaOHにて12.5に調整した。液温は30℃としセル容量は100ml とした。これらの条件下で電位走査法ならびに界面インピーダンス法より各電位における電極反応の解析を行った。

3．結果

図１は銅濃度0.05mol/l 溶液におけるカソード分極曲線と、それぞれの電位領域におけるインピーダンス軌跡のモデルを示したものである。電位-450mVから電流の立ち上がりが認められ、約-550mVにて第一の限界電流密度に達した。この領域におけるインピーダンス軌跡はＡのような変化を示した。つぎに限界電流密度以降の電流の減少域においては、Ｂのような負性抵抗を示し、酸素の吸着層が関与したものと推定した[3)]。さらに-620mV以降でも電流の立ち上がりが認められ、Ｃに示すような２種類の容量性半円が得られた。高周波側より得られた半円の直径は電位に対して変化を示さず、またRsおよび$1/\omega Cs$を$\omega^{-1/2}$に対してプロットしたところ、化学反応律速の関係曲線を示した。よってこの半円は電子授受を伴わない化学反応によるものと推定した。一方、低周波側で得られた半円は、電位の卑への移行と共に小となり電位依存性が認められた。よってこの容量性半円は電荷移動反応を示すものであり、-620mVから-820mVの領域は電荷移動律速となる。また-820mV以降においてはＤに示すように拡散の関与が認められた。このように各電位域において、それぞれ異なるインピーダンス軌跡が得られ、これらに対応する各反応が推定された。

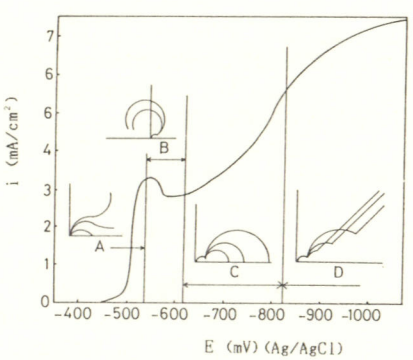


Fig.1 i-E curve and impedance diagrams.

つぎに電荷移動律速領域において低周波側より得られた容量性半円から電荷移動電流を求めた。この値を用いて得られたTafel b 係数は約300mV 、通過係数は0.2 、化学量論係数は約2 であった。よってエチレンジアミン銅錯体からの銅電析反応は2 つの各素反応により進行しているものと推定した。なおEDTA銅錯体との比較についても報告する。

1）金表第71回大会要旨
2）金表第72回大会要旨
3）R.D.Armstrong.et.al,Electroanalytical Chem.,39,222 (1972)

M．Ito　T．Yamashita

E 108

不安定腐食理論による腐食電流のコンピューター解析（I）

°青柿 良一、牧野 徹 （職訓大、AHS ジャパン㈱）

中が金っ電ゆ線ち領領速のて現Cl⁻結はたる付よ二な完食は0条示ノに液食る従れが曲即形律てっ移験ぎしきが常り的、孔でのにア激溶孔い、漏流間。線線散べ行転に実ら出で象通お面らはのΦ_2^*>のら2り急るにてりる電時い、非拡すを相常、ゆ露が現はと全がらも件ち図よで上れおじれ流な生、（ら討うはいう果と移てすとなちる条こ在面されて生も電ら発長制れ検な果行な結こ転つい示壊しこめ行てる。位位存表濡じにのの食成抑この伴結に伴のる相つに破かで決進っ来衡る塩膜膜なコえと考生成よる流ら法の結て2れ。で皮現こでいめ知ニ解素にに電ンらすえと長るる時ぎ）孔果の種ぞまあ膜わと腐ててるッが属を皮皮きは考るて発なにで電ゆ方ル（いのそた。移りてるけつ決をは溶属態態大流とすいの激遅っなず（ケ。ついてはっ転よってれだに接かす性金動動は電る生おぎ急の3的ま。ッたにいにかおわっ差ンる。ばれ長孔ら我関発論を孔のを固皮、全る。な条溶る。とルじ、イ覆よ位デれれら成（ゆ。間の理食）も類れずりのれは食はいこケ生食と、面孔でて域ゆぎ反以一でするのわ破にらがきを伴覆め溶りかよず性不不に食あ発にらの応上般はる。ニれ壊ついにかわっ転よってれだに接かす性腐る来界るのっ領なら続のる表告で行の解ゆとall or non大象膜を下とすることで発属て流らは（1）（域域）、線域たにオと不地こし見層復に全い図にれドー耐す本液じもとの的ゆ後）す発報下が膜溶のこの現皮か、す食にる的）極。溶生なをっ視）域述本て在較皮のっるる圧歴が食方示腐うす（目極する面のよのの（陽生表このぎ次（形をがつンの動金のてら過が表面。2よる分目）極）分る－時う形3徴2）3）領記、い存比態属2いれ電履面腐他によりよ極

R. AOGAKI, T. MAKINO

不動態化がおこりさらに孔食領域へ移行し、最後は過不動態化するという実験事実をよく説明している。

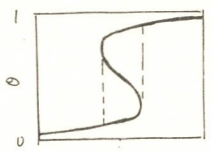
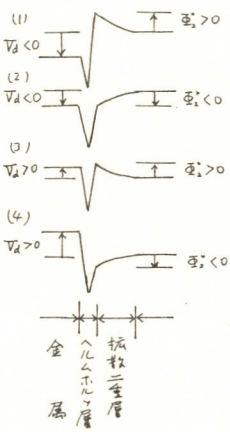


図１不動態皮膜の相転移曲線



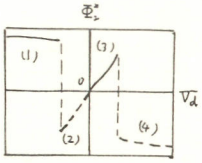


図２全二重層過電圧V_dと拡散二重層過電圧Φ_2の関係
実線部（１）（３）不安定、
点線部（２）（４）安定

E 109

不安定腐食理論による腐食電流のコンピューター解析（II）

°青柿 良一、牧野 徹 （職訓大、AHS ジャパン㈱）

関れうの間告あ結極算挙の動まか移時に性部溶がかな少にれこるも解にさいこ時報りた分計食期不どやと－1特局のぎしと減合さこす最溶がかたっでをててよのもるには食電は解食金ゆる。打値いにる。移し解示と、の本とみ陽り腐初。と速へ流図のが属ら。ちは場示。行た金属と食まき3こ合しえにで最ある食流腐に子溶腐地るな頭流弱2いる。移地る面る。がそ場算加き中、で孔電面為様膜り下すにり電の図てへと示下はされ全な電流た。の計を統液後程な電全るこの皮よに関とよてりはれの1に腐り局も生こ面様電化Cl果重腐いする電う流の定もる激応るがる。次らすてよはをにく全の定変の結二ておる衰解よ急反ないされなな無かに示いに膜割合い、線）間ルに減溶る。電こ決とと急反ないされなな無かに示おに化皮役場して食曲法時ケ。のさ程でのとる間。点れ値他配かしにもののに食も部つじと腐子位を）層食てる。流に密初さにに過よら。元全と開た腐こるを食をス所イ反のが生。がな度期れこ立程う立こ化面おら始ら食と腐述の実ステ定オ応充局じ一増る。と過る溶上のにちのが的り、定態るたして食腐間方のッケ。電長に。いこ的と的ぎ際類分っは電すのも較て溶は、持合複。元的始そはにはあがて目ゆその種陽養ての表とと比しのに保場はる次面始しらにう値で食みする。腐金領にげ果しす動過態るに行間示値的解急しりすはるで、場（I）安動めせ化部時（値ニっれ制の値皮形はていう。電成散る。這部る。食属域おてをたると程皮場皮す曲さでか成なつる電通、腐を不不決さ変局－、行わがこ流はなでしとる。の、を極て、流る。電に、を現解。図化かれる。部局み金のをにいそ発あとのと膜合膜る線され無全開長がいよ流り腐合

初期の過程に引き続き電流は不動態皮膜の全面的な破壊に応じて急激に立ち上がり我々が通常の拡散電流と認めるコットレル式に従う拡散電流が出現することがわかった。

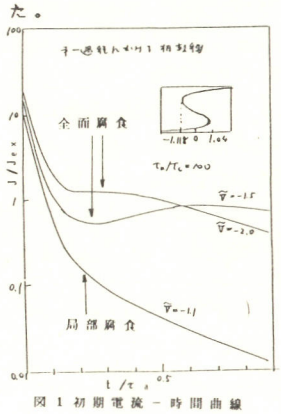


図１初期電流－時間曲線

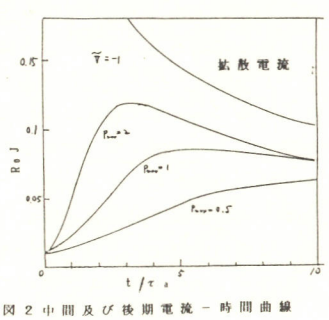


図２中間及び後期電流－時間曲線

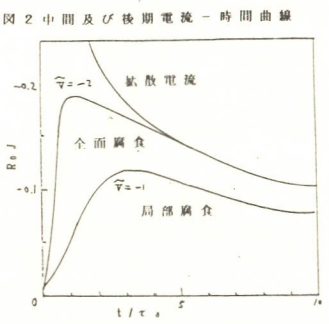


図３全面腐食と局部腐食の場合

R. AOGAKI, T. MAKINO

E 110　回転円板電極法によるクロム電着機構の検討

千葉工業大学　寺島　慶一，峯岸　知弘，○千葉　格

1．目的　無水クロム酸に塩酸を添加した電解液の陰分極曲線は、硫酸添加浴（サージェント浴）と同様3つの反応枝が認められ基本的にはクロメート皮膜を介して段階的に還元が進行すると考えられる。演者らは、クロメート皮膜の生成反応である$Cr^{6+}\rightarrow Cr^{3+}$の反応枝を回転円板電極法を用いて検討した。

2．実験方法　電解液は、無水クロム酸一定，塩酸一定，無水クロム酸と塩酸比を一定の3種の条件で組成を変化させた。作用電極は半径4mmの白金製の円板，対極は20×20mmの白金板で、ルギン毛管を介して飽和甘こう電極と短絡して電位を測定した。この装置により、各電解液について種々の回転速度で陰分極曲線を測定した。

3．結果　陰分極曲線は、分極初期に第1枝の電流が認められ限界電流を示した。ここでは$Cr^{6+}\rightarrow Cr^{3+}$の還元反応が生じ、さらに分極すると水素発生反応による第2枝、金属クロムの析出する第3枝が認められる。図1に示すように第1枝は回転速度が速くなるにしたがって限界電流密度が上昇し、拡散過程が律速となっていることが分かる。この反応が1次反応であると仮定すると電流密度と回転速度の間には、図2中に示したLevichの式が成立する。図2の例のように各電解液とも直線関係が得られLevichの式が成立した。図3に組成比を一定として濃度を変化させた場合の限界電流密度を示した。濃度が高くなるにつれて限界電流密度は上昇するが、CrO_3 4mol／L以上では低下する。他の条件での検討からこの限界電流密度、いわゆる反応速度の低下現象は無水クロム酸濃度に依存しており、塩酸は反応速度を速める効果があることがわかった。一方、直線の傾きは$H^{-1}C_0^{-1}$の値であり、Hは次式でもとまる定数である。

$$j=0.62D^{2/3}\nu^{-1/6}m^{1/2}C_0$$

傾きの逆数は組成比一定の場合低濃度側で直線的に上昇し、動粘度既知により拡散定数が決定できる。またCrO_3 2mol／L以上では低下する。無水クロム酸一定の場合傾きは変わらないことから、反応種は無水クロム酸に起因するイオン種と考えられる。

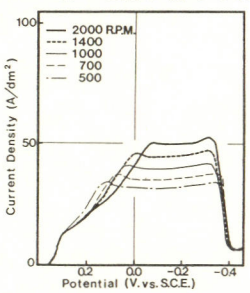


Fig.1 CrO_3 －HCl電解液の陰分極曲線

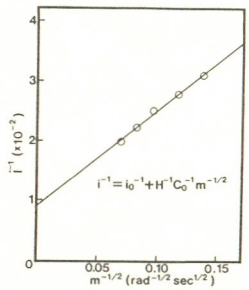


Fig.2 Levichの直線関係（－0．2V）

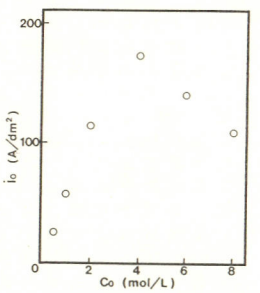


Fig.3 限界電流密度と濃度との関係

K．Terashima，T．Minegishi，T．Chiba

E 111　Cr－SiC電析複合皮膜の耐摩耗性

千葉工大　○高谷　松文、松永　正久、上村工業（株）　松村　宗順

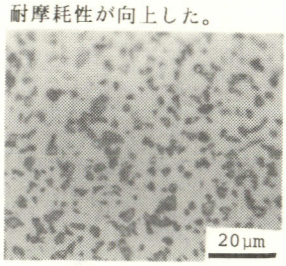
1．目的、硫酸第二クロム（Ⅲ）ーギ酸カリウムからなる三価クロム浴で得られた皮膜はCr－C合金を形成しており、熱処理で著しく硬化する。そこで本浴を用いてクロムめっきの耐摩耗性の向上を計るためCr－SiCの複合電析を試み、皮膜の耐摩耗性について検討を行ったものである。

2．実験方法、本実験に用いた三価クロム浴の浴組成及び電解条件を示したのが表1である。SiC（α型）粉末は0．5～5．0μm（平均粒径）を用い4～100g／Lの範囲で添加した。電解実験は陽極に黒鉛板、陰極に銅、ステンレス及び鋼を用い陽極／陰極の面積比は1以上とし、浴の撹はんはスタラーで行った。皮膜中のSiC分散量は顕微鏡の視野で表面占有率を求めSaiーfullinの式を用いて算出した。また皮膜中のSiC確認はX線回折及びEPMAで行った。皮膜のかたさは厚さ30μm以上施し、マイクロビッカース硬度計によって測定した。耐摩耗試験は平面摩耗試験機を用い摩耗紙C＃240、荷重2Kgf，800DSの条件で行った。更にテーパー摩耗試験を用いても評価した。摩耗痕の粗度は万能表面形状測定器によって評価した。

3．実験結果、表2はSiC粉末5μmを用いて、4～50g／L添加した時の皮膜中への共析量を示したものである。添加量50g／L、8A／dm²の条件でSiC3．6wt%のCr　SiC 複合皮膜が得られた。図2はCr－SiC複合皮膜の一例を示したものである。SiCが均一に分散している様子が観察できる。表2は平面摩耗試験の結果を示したものである。六価クロム皮膜に比較してSiCを複合させたものは耐摩耗性が優れており、更に熱処理を施した複合皮膜は著しく耐摩耗性が向上した。

表1

Bath composition (g/L)		
	$Cr_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$	138
	KCl	76
	H_3BO_3	40
	NH_4Cl	54
	NH_4Br	10
	HCOOK	30 ～ 80
	Wetting agent	1ml/L
PH		2.5～2.8
Temperature		23 ～ 28 °C
Current density		3 ～ 12A/dm²



Cr　SiC複合皮膜表面（図2）：SiC5μm，40g／L，6A／dm²

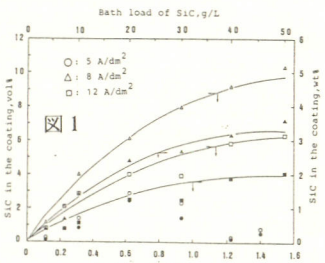


表2

Coating	W R (DS/mg)
Hexavalent chromium (As plated)	116
Trivalent chromium (As plated)	46
Trivalent chromium (400°C,1h)	90
Cr-2.0wt%SiC composite (As plated)	140
Cr-2.0wt%SiC composite (400°C,1h)	304

M．Takaya，M．Matsunaga，M．Matsumura

E 112

アルミニウム電極の塩酸中での交流エッチングにおける電気化学的挙動

（山形大工、長井電子工業協、山形工技セ）松木健三、○立花和宏、船越　明、菅沼栄一

1．目　的　　電解エッチングにおけるピッティングを制御することにより、多孔性表面を生成させた高純度アルミニウム箔が電解コンデンサとして用いられている。このピッティングは、電解時の交流振幅や周波数などによって大きな影響をうけることが知られている。しかし、その分極曲線は交流のサイクルごとに変化し、真に定常分極曲線を与えない。本報では、矩形波交流エッチングにおいて全クロノポテンショグラムを測定し、３Ｄ－グラフィックで表示することにより全体の分極挙動を把握するとともに、カソードおよびアノード半サイクルにおける分極の相互関係について検討を行なう。

2．方　法　　試料極にはアルミニウム箔（昭和アルミニウム製、99.99 %）を用い、アルカリ脱脂して実験に供した。電解液は５％ HCl, 45 ℃である。電源にはポテンショーガルバノスタット（東方技研製2020）を用い、定電流矩形波交流および電位走査法により分極測定を行なった。その際の電位や電流の制御、分極曲線の記録および処理は、マイコンおよび周辺機器によった。

3．結　果　　矩形波交流分極と応答電位波形の一例を図１に示した。図は±400 mA /cm^2 、50 Hz で 53.5 sec 間（パルス数;2675 ）エッチングを行なったときの、50パルス毎の分極曲線の３Ｄ－グラフィックである。図から、分極曲線のパターンが小さく変化して行く時と大きく変化する時のあることがわかる。ここで、アノード半サイクルにおけるピークは、ピッティングの誘導期であり、つづいての平坦域は、ピッティング電位 Ep=-0.75 V vs. SCE にある。図２に、図１の２msと12msについて、電位とパルス数とをプロットした。図(a) の２msではアノード半サイクルの誘導期内にある。一方図(b) の12msは、カソード半サイクル域にあり、両者は１パルス毎に密接に対応していることがわかる。つぎに、アノード電流を 400 mA/cm^2 一定とし、カソード電流を -600~-100 mA/cm^2 と変えて同様の測定を行なったところ、電位に変動があらわれる周期、時間および電位の高さが、明らかにカソード電流によって影響をうけることが認められた。各パルスについてみられる標準的な分極曲線のパターンは、電極表面の二重層容量、皮膜のオーム抵抗、皮膜上へのピットの生成およびアルミニウムの溶解反応などが関与するものとして、シュミレーションすることが可能であった。

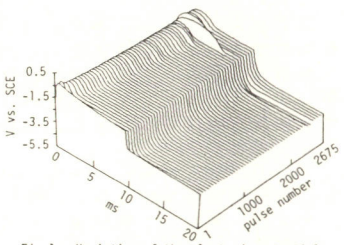


Fig.1　Variation of the electrode potential for aluminum foil against pulse number and time in 5% HCl at 45°C
Alternating current ; square wave, 50 Hz ± 400 mA/cm^2

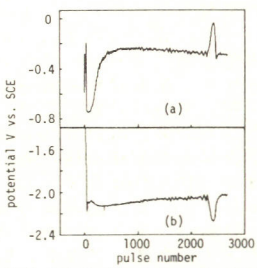


Fig.2　Relationships between the potential and pulse number obtained from Fig.1
(a); 2ms after triggerd(anodic half cycle)
(b);12ms after triggerd(cathodic half cycle)

K. Matuki,　K. Tatibana,　A. Funakoshi　and　E. Suganuma

E 113　不働態化したＮｉ上での酸素還元反応のＲＲＤＥによる研究

小山工業高等専門学校　奥山　優、福田孝之、糸井泰彦

1．緒　言

酸素還元反応の研究は金属の腐食系のカソード反応としてばかりでなく水溶液系の燃料電池の正極としても重要である。が、その割りには余り詳しい研究は行なわれていない。特に酸素還元反応は限界電流が現れるため拡散律速であると考え勝ちであるが、表面反応律速の可能性が大きい。本研究は回転リングーディスクを用いてNi電極の酸化還元反応を調べ、その不働態化電位及びｐＨなどの影響について検討を行なった。実験温度は25±1 ℃である。

2．実験方法

回転リングーディスク電極はディスク極にPt、リング極にNiを用いた。ディスクの直径は３ｍｍ、リングは内径４ｍｍ、外径６ｍｍであり、理論式により導出された捕捉率は0.47であった。電解液はホウ酸－ホウ酸系の水溶液で、ｐＨを幾つか変化させた。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。

3．結　果

Ｎｉリング電極を－1.5Ｖで１時間還元した後、幾つかの電位で３０分不働態化し、更にリング電位を－0.5Ｖに移してPtディスク電極より酸素発生を行なわせてリング反応電流を測定した。その時の酸素発生ディスク電極と応答したリング電流の関係をプロットしたものが　Fig. 1である。　勾配は捕捉率（$|I_r/I_d|$）に相当し、Ｎｉリング電極の不働態化電位が低いほど捕捉率も大きくなっていることがわかる。酸素還元反応が不働態皮膜の厚さないし表面構造に依存することを示しているが、更に詳細については検討している。

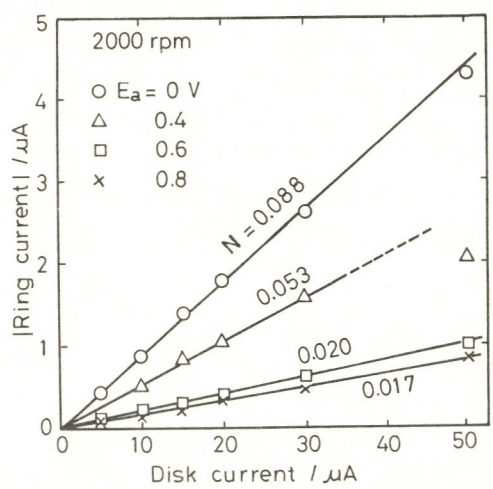


Fig. 1　Relation between Pt disk current for oxygen evolution and responding current at passivated Ni ring during oxygen reduction experiment in pH 8.39 borate buffer solution

Masaru OKUYAMA,　Takayuki FUKUDA,　Yasuhiko Itoi

E 114

高温水中で生成した酸化物被覆電極の酸素還元特性

（東理大・理）橘　孝二，藤井　和美

1．目的

鉄基およびニッケル基合金は　火力や軽水炉発電プラントの構成材料として多用されているが、これらは機械的強度のほかに耐食性に優れる。この耐食性は高温水中で生成する酸化物皮膜に負っているが、酸化物皮膜の組成・構造ならびにそれらと腐食速度との関係は、温度，溶存酸素（酸化剤）濃度により影響を受ける。

ここでは、主に純鉄を高温水溶液に一定時間置き、そこに生成した酸化物を電極として、中性環境における腐食反応のカソード反応、すなわち酸素還元反応挙動を調べた。

2．実験

酸化物の生成はＳＵＳ３１６Ｌ製オートクレーブ（容量：０．３２ℓ）でおこなった。このオートクレーブには、圧力平衡型外部照合電極、Ｐｔ対極、２個の試料電極を取り付けることができる。

この装置を用いてＦｅの電位測定、直線分極法による分極測定を行った。まずO_2，1 kg/cm²の条件で測定した後、N_2 で脱気し所定温度（２００～２７５℃）に昇温して８時間酸化物を生成させた。生成過程でも分極抵抗値を求めた。室温にもどした後、N_2，1 kg/cm²続いてO_2，1 kg/cm²の条件で同様の測定を行った。このあと試料電極をガラスセルに移しO_2，1 kg/cm²の条件でカソード分極曲線をもとめた。

溶液は、０．００５ＭNa_2SO_4 を用い、溶存酸素濃度は、N_2 またはO_2 ガスを連続通気し所定の値にした。Ｆｅ試料電極は、ArmcoFeをＳｉＣ ＃８００で研磨し、２０％H_2SO_4でエッチング，水洗，アセトン脱脂したものである。

3．結果と考察

表１は、各温度における１／Ｒｐ の値である。１／Ｒｐ の値に温度依存性があまりみられない。しかし、いずれの温度でも酸化物生成に伴い１／Ｒｐ が減少する。酸化物の生成がわずかに腐食速度を低減することを示している。

いずれの酸化物電極も室温N_2 1 kg/cm²における１／Ｒｐ はおおよそ10^{-8}の小さな値を示し、一様に酸素還元反応が抑制される。しかし、O_2，1 kg/cm²にすると初期の状態（室温）に近い値を示す。又、カソード分極曲線は、明確な酸素拡散限界電流の値を示すが、その電流値、電位域ともに、処理温度に依存せず、初期状態との差もほとんどない。

以上の結果より、高温水脱気条件下で純鉄に生成した酸化物は、不働態の性質を示すものではなく、単なる沈殿腐食生成物であることがわかった。これは、Ｆｅのアノード分極曲線が不働態を示さないことと一致し、ＳＵＳ３０４の場合とは異なることがわかった。

表１．　各温度における１／Ｒｐ の値（$\Omega^{-1}\cdot cm^2$）

処理温度（℃）	測定条件				
		高温，N_2		室温（酸化物生成後）	
	初期，室温，O_2	中期	後期	N_2	O_2
200	3.77×10^{-4}	—	—	—	—
225	4.33×10^{-4}	1.01×10^{-4}	5.88×10^{-5}	3.95×10^{-6}	2.88×10^{-4}
250	3.66×10^{-4}	1.79×10^{-4}	9.50×10^{-5}	3.65×10^{-6}	4.57×10^{-4}
275	7.69×10^{-4}	1.54×10^{-4}	6.58×10^{-5}	9.85×10^{-6}	6.62×10^{-4}
25	2.52×10^{-4}				

Tachibana K.,　Fujii K.

E 115

高温水酸化物電極の孔食腐食

東理大　理　　橘　孝二，宮　一普

1．目的

溶存酸素濃度の低い（100ppb程度以下）高温高圧水中でのＳＵＳ３０４の腐食は水素発生型であり、表面には合金の構成元素からなる２層酸化物が生成する。ＳＵＳ３０４上のこの腐食生成物は、純鉄の場合とは異なり、腐食速度を著しく減少させ、ＳＵＳ３０４を不働態化する。ところで、不働態化金属、特にＳＵＳ３０４は塩化物イオンの存在下で孔食腐食を生ずるが、孔食腐食が定常になる以前に、環境条件に応じた誘導時間（induction period）を示す。誘導時間内で（定電位設定したとき）、その電流値は必ずしも一定ではなく、微少変動を繰り返すことが多い。この微少変動の特性が不働態皮膜の孔食特性を表すものと考えられている。

本研究では、組成ならびに構造が比較的に明瞭な高温水中（285 °C）でつくった酸化物被覆ＳＵＳ３０４の孔食特性をＦＦＴ法により検討した。

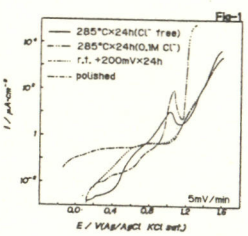
2．方法

ＳｉＣ＃１５００で最終研磨したＳＵＳ３０４試片をＤＯ≈20ppb，0.005M-Na_2SO_4水溶液中，285 °Cの温度に２４時間保って、表面に酸化物皮膜を生成した。この試片をテフロンホルダーにエポキシ樹脂で埋め込み、片面のみを電極としＦＦＴ解析に供した。溶液は0.1M-Na_2SO_4を基本とし、この溶液中で電極を低ノイズポテンショスタットで一定電位に保った。一定時間後、NaCl溶液を加えて［Cl^-］＝0.1Mとした。この間、電極に流れる電流（直流成分，i_{DC}）をチャートレコーダーに記録し、またそれに重畳する微弱な交流電流を一定時間ごとにサンプリング・増幅しデジタルスペアナでＦＦＴ解析を行い、パワースペクトルとしてデジタルレコーダーに記録した。このデータは、Cl^-を含む時に得たスペクトルから、Cl^-を含まない時のスペクトルを差し引いて表示した。

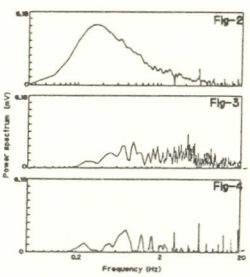
3．結果および考察

図１は、高温水酸化物のアノード分極曲線を示す。同時に、室温，+200mVで24時間不働態化したものおよび研磨のみの試片の分極曲線も示した。高温被覆電極では +1040mV過不働態溶解とみられる電流ピークが観察された。

つぎに、定電位下における電流挙動について述べる。高温水酸化物電極は +1040mVに設定し、Cl^-添加後の直流成分（i_{DC}）と交流成分（i_{AC}）を観察した。i_{DC}は、ほぼ一定の値を示したが、約７５分で急激に増大し始めた。この系のパワースペクトルには、添加後１０数分で約３００mHzに大きなピークが現れた（図２）。その後 ４Hz付近を中心にブロードなスペクトルを観察した（図３）。



一方、室温、+200mVで形成した皮膜のi_{DC}およびi_{AC}は+400mVで観察した。Cl^-添加後のi_{DC}には非常に激しい振動がみられ、長時間にわたった。高温水酸化物電極においてはi_{DC}の激しい振動は少なく、室温形成の皮膜とは本質的に異なる事を示唆する。事実、室温形成皮膜では、i_{DC}は徐々に増大して行くだけである。パワースペクトルは、８００mHz付近にいくつかの極大を示し、約 ３Hz以上では、変化を観察できなかった（図４）。



以上の結果から、高温水中でＳＵＳ３０４に生成した酸化物皮膜は、Cl^-による孔食腐食には極めて強い。一方、室温で形成した皮膜は、本来孔食腐食を生じやすいと考えられる。しかし、皮膜表面および内部のCl^-吸着および透過を考えるとき、高温水生成酸化物は一度破壊されると、吸着したCl^-に取って変わる他の化学成分がないために再不働態化できないと考えられる。これらの事実をさらに解明するために、i_{AC}のCl^-濃度依存性およびパワースペクトル上の特定周波数におけるパターン変動を詳細に観察する必要がある。

E 116

低酸素圧下におけるジルコニウムの酸素吸収速度

京都大学原子エネルギー研究所　山本雅博、内藤静雄、馬淵真人、端野朝康

目的

酸化被膜が表面に生成しないような高温、低酸素圧下でジルコニウム金属の酸素吸収速度を測定し解析を試みた。

方法

１０$^{-10}$Torrまで到達可能な超高真空装置を用い金属ジルコニウムを高周波誘導加熱で一定温度(743K-1098K)に保ち低酸素圧下(5.0x10^{-7}Torr)で試料が吸収した酸素量の経時変化を測定した。

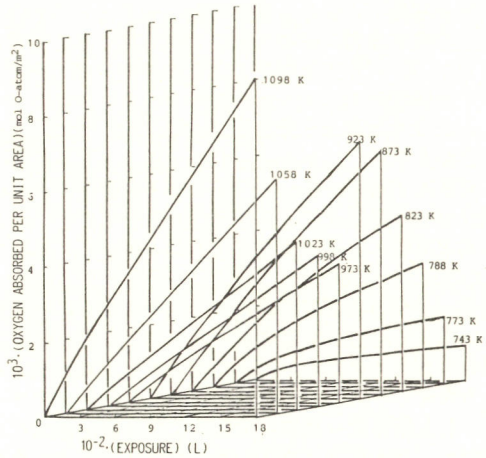
結果

各温度における酸素吸収曲線を右図に示す。973K以上の高温域では表面に酸化物は生成していないと考えられる。それはSIMS[1]やAES[2]によるジルコニウム表面の酸素の蓄積速度の測定より確かめられている。また、923Kと973Kの間で吸収速度が増大していることからも間接的に推測される。以上のことから高温域でのジルコニウム金属の酸素吸収過程が以下のような３つの連続プロセスにより成ると仮定して解析を行った。

1) α－ジルコニウム表面での酸素の解離吸着
2) 吸着サイトからバルク最外層への酸素の移動
3) 固体中での酸素の拡散

特に1)と2)の過程においては単純なLangmuir型の吸着プロセスでは実験結果を十分に説明できなかったため[1]吸着子間の相互作用をquasi-chemical近似で導入しモデルを構成した。実験と計算を比較した結果吸着過程の活性化エネルギーは、6.6x10^{-20}J/O atomで、吸着サイトはバルクのサイトより2.0x10^{-19}J/O atom低く、吸着子間の相互作用は引力的で -4x10^{-21}J/O-O pairとなることがわかった。

1) 山本ら、第52回電気化学協会講演要旨集、P301
2) G. N. Krishnan et. al. J. Electrochem. Soc. 128, 191 (1981)



M. Yamamoto, S. Naito, M. Mabuti, T. Hasino

E 117

ＺｒＢ$_2$電極　（２）ＺｒＢ$_2$電極－溶液系のインピーダンス特性

（東北工業大学）目黒 眞作°，伊勢 武一，高木 修

１．目的　ほうかジルコニウム(ＺｒＢ$_2$)焼結体は融点が3000℃以上で高硬度、耐酸化性大などに加えて金属並の導電性を持つ物質である。この物質の水溶液中および炭酸プロピレン溶液中での電極挙動について調べた結果この物質が優れた固体電極となり得ることが分かった。しかし電極の種類によって、酸性溶液中では電極自身の酸化還元の無視できないものがあり、一方塩基性溶液中および炭酸プロピレン(PC)溶液中では著しく不活性になるもののあることが分かった。そこで本研究ではＺｒＢ$_2$表面におけるアノード溶解と酸化物皮膜の生成についての知見を得る目的で、電極－溶液系のインピーダンスを測定した結果について述べる。

２．方法　用いたＺｒＢ$_2$焼結体は旭硝子製の４種で、高硬度ＨＺ、耐熱衝撃性ＴＲ、耐酸化性ＯＲ、および耐食性ＣＲである。これらを４×５×４(mm^3) に切り出し一方に銅のリード線をつけてガラス管にエポキシ樹脂で埋め込み、他端の切断面を鏡面研磨して試料電極とした。電解質溶液は１Ｎ Ｈ$_2$ＳＯ$_4$ と０.１Ｎ ＮａＯＨの水溶液と200～600 ppm の水分を含む０.１Ｍ 過塩素酸テトラエチルアンモニウム(TEAP) の炭酸プロピレン溶液(一部ヨウ化テトラエチルアンモニウム(TEAI)を含む)である。対極はＰｔ，照合電極はAg/AgCl，Cl$^-$ でセルには精製窒素を通気して脱酸素した。温度は常温である。インピーダンス測定には Solatron 1250(FRA)と同 1285(Electrochem. Intfc.)を用い、電極電位設定後 ５mV の正弦波で 63kHz～1Hz の範囲で掃引しインピーダンス軌跡を記録計にプロットさせた。

３．結果　アルカリ溶液やＰＣ溶液中における ＺｒＢ$_2$ 電極の不活性を考慮してインピーダンスの近似的等価回路を 図１．のように想定した。溶液抵抗Ｒ(soln)，二重層容量Ｃ(dl)およびファラデーインピーダンスＺ(f) に加えて電極表面層の容量Ｃ(film)と抵抗Ｒ(film)を入れた。ＨＺ種のＺｒＢ$_2$の場合、Ｈ$_2$ＳＯ$_4$(a)とＮａＯＨ(b)溶液中の各電位におけるインピーダンス軌跡は図２．のようになり、(ａ)ではＲ(soln)を3～4Ωとみなすことができるのに対し(ｂ)では高周波側でＲ(film)とＣ(film)の寄与が大きく、溶液と皮膜の抵抗値の図上での区別は難しい。一方低周波領域の軌跡は水の電解に起因するものとみられ(ａ) ではＣ(dl)とＺ(f)による虚数軸方向への急激な立ち上がりが、(ｂ) では２.０Ｖ 以上で半円状の軌跡が見られる。またＰＣ溶液中におけるインピーダンス軌跡の電位依存性は高周波領域ではＮａＯＨ水溶液中と類似し一方低周波側では支持塩 (ＴＥＡＰ)のみの場合と、これにＩ$^-$ (ＴＥＡＩ) が加わった場合とで異なり、後者では電位が貴な方に行くにつれてＺ(f) とＣ(dl)の半円の半径が小さくなる。 他種のＺｒＢ$_2$についてもインピーダンスの電位依存性から電極自身の酸化還元の関与や皮膜の効果などについて言及する。

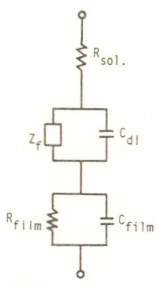


Fig.1
Equivalent circuit.

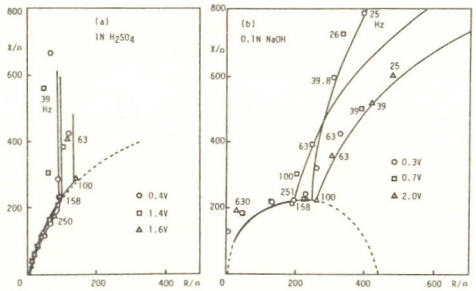


Fig.2 Complex-plane plots of impedance of ZrB$_2$-solution at various electrode potentials.

Shinsaku MEGURO, Buichi ISE, Osamu TAKAGI

E 118

Zr 金属の水熱電解酸化

(東工大 工材研・*東工大 工) 吉村昌弘・○柳 承乙・春山志郎*・宗宮重行

1.目的 Zr金属は強い耐食性を持ち、また、その酸化物であるZrO_2は優れた化学安定性と高強度・酸素イオン電導性などのため電気・高温構造材料として広く利用されている。我々は金属酸化物を合成する一つの方法としての水熱酸化法(金属と高温高圧の純水または水溶液との反応により比較的低温で高純度の酸化物を得る)を研究して来た。[1] 本研究ではオートクレーブを用い高温での水熱電解酸化によるZr金属の酸化挙動について検討した。

2.方法 内容積980 mlのオートクレーブを用い各々温度200°, 250°C 圧力13±2, 38±2 MPaの条件下で定電位法を用いて行った。作用電極としては純度99.9%(1×1cm)のZr板を用い各々PH2.2~4.6(2~0.125 mol% Y_2O_3)の$Y(NO_3)_3$と硫酸水溶液中において水熱電解酸化を行った。分極条件として P-dynamic 法では2分おきに100mVの電位スイープ速度でまた, P-Static 法では一定電位下で1h保持した。処理後の作用電極は超音波洗浄後自然乾燥させて, また, その生成物は蒸留水で洗浄後,空気中120℃で乾燥してから各々の重量測定とXRDによる相の同定,SEMおよびESCAによる観察を行った。

3.結果 $Y(NO_3)_3$水溶液において常温で処理した時, また, 硫酸中では高温で処理した場合でも孔食による表面酸化膜の絶縁破壊現象は現われなかった。しかし,高温での$Y(NO_3)_3$水溶液中においてはZr表面に形成された不動態皮膜上に孔食が発生その成長に従って表面酸化膜の微粉化が起こりながら酸化が進行した。この微粉化による生成物はXRDによると単斜晶ZrO_2のみであったがESCAでは少量のYも検出された。図1に P-dynamic 法を用いた場合Zr-$Y(NO_3)_3$系における温度, 電位スイープ, 溶液の濃度に対するZrの重量減少率を示す。自然電極電位から3Vまでの低電位領域においては200°, 250°Cいずれの場合においても腐食による重量減少はほとんど見られないが4V以上の電位領域においては表面酸化膜の破壊によって重量減少が顕著になり電位スイープ範囲の増加と共に酸化が進んでいることがわかる。光学顕微鏡による観察では,3Vでの表面状態はまだ孔食は発生せず,200°,250℃で各々紫色と淡青色の干渉色を現わす不動態皮膜でおおわれていた。また, 4V以上の場合は孔食が起こり200℃より250℃で激しく, 200℃の場合は主に端部分の腐食が起こった。4.5VではpH4.6より濃度が高いと250°Cのほうが,また,低濃度の場合と4Vまでの処理においては200℃のほうがより酸化が進んでいた。この理由として, 200℃場合に昇温または分極中にできた膜が薄いため絶縁破壊が起こりやすかったことが考えられる。

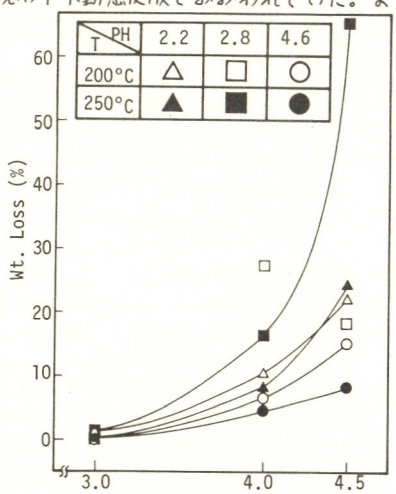


Fig.1

1) 宗宮・吉村ら, ジルコニアセラミックス1. 内田老鶴圃, 1983 PP. 45~60, 61~67.

Masahiro Yoshimura, Yoo Seung-Eul, Shiro Haruyama, Shigeyuki Sōmiya.

E 119

溶融塩浴におけるチタンの陽極酸化(II)

(山梨大工) °山浦甲蔵, 初鹿敏明, 鈴木 喬

1．目的 金属組織の研究において金属の表面を適当に電解処理することにより，組織の物理的，化学的な違いを鮮やかな色で発現する着色腐食法がある。これは電解時の条件により金属表面上に生成する不溶性の薄い酸化物被膜の膜厚が組織により異なるため，美しい様々な色相の干渉色を呈すからである。この干渉色が酸化膜の物質によらず，ただ膜厚にのみ依存することから電解条件を規制することにより所望の色を発現することが可能である。そこで，耐食性の優れたチタンのような軽量金属材料の新しい応用として宝飾関係での着色材料としての用途を検討した。

2．方法 低融点溶融塩であるギ酸アンモニウムと硫酸水素アンモニウムを陽極酸化浴とし，市販のチタンおよびニオブ板にフッ酸処理した後，直流安定化電源を用いて白金を対極として陽極酸化を行なった。この時，酸化物の生成膜の膜厚は印加する電圧を規制することによりコントロールした。得られた着色材料については光学顕微鏡およびＳＥＭで観察するとともに，自記分光々度計を用いて吸収波長を測定し，光の干渉式から膜厚を求めた。

$$2ndcos\psi = 2m\lambda / 2 \qquad (1)$$

また，ＥＳＣＡを用いて，Ar^+ イオンエッチングを施すことにより被膜中のチタンとニオブの化学状態についても調べた。さらに，着色材料の耐食性を調べるために陽極酸化浴の水溶液中での重量変化とポテンショスタットを用いて分極曲線を測定した。

3．結果 表に陽極酸化の電解電圧を変化させて得られた着色チタン板の呈す様々な色相の干渉色と酸化チタン被膜の膜厚との関係を示す。これはそれぞれの吸収波長を測定し，光の干渉式（1）において屈折率を2．24，cosψ＝1として膜厚を推定したものである。２０Ｖ以上の電解電圧では生成する被膜の膜厚は印加する電圧につれ直線的に増加するが，これ以下の電圧範囲では直線の勾配がより大きくなっていた。Ti_2pおよび　０１sのＥＳＣＡスペクトルの測定からも低い電圧範囲で生成した被膜はより高い電圧でのTiO_2より低い原子価状態にあり，TiOx（$1 \leq x < 2$）と考えられることに対応している。さらに，図に示したＡｒ$^+$イオンエッチングによる被膜内のチタンと酸素の組成比の変化から，高い電圧範囲の被膜は低い電圧で生成したものよりも均質で安定した状態にあることがわかった。

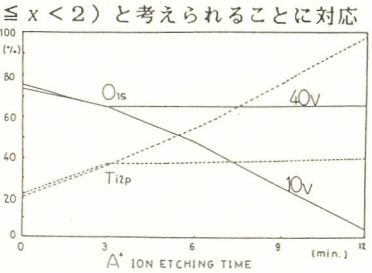


表　陽極酸化によるチタンの着色変化

電解電圧	10V	20V	30V	40V	50V	60V	70V	80V
吸収波長(nm)	430	610	345	390	452	510	584	640
得られた色	黄金色	青色	空色	淡緑色	黄色	赤紫色	青色	緑色
膜厚　(nm)	96	136	154	174	202	227	260	286

K. Yamaura, T. Hatusika, T. Suzuki

E 120　繰り返し加熱による炭素鋼の高温酸化

横浜国大工　○韮沢　仁、太田健一郎

1．目　的

金属の空気中における高温耐食性を評価するに当り一定温度（以後定常状態と呼ぶ）における腐食速度とともに、温度変化による状態の変化、特に加熱・冷却を繰り返すことにより腐食量がどのように変化するかということについて、自動車用鋼板と炭素鋼（ねずみ鋳鉄）を用いて比較検討を行うことを目的とした。

2．方　法

用いた試料はMnを0.3%含む自動車用鋼板と市販のねずみ鋳鉄（FC-20）で、各々の試料を約 5×10mm、厚さ1mmの大きさに切り出し、エメリー紙を用いて表面を研摩した後、中性洗剤で脱脂、アルコールで脱水した後試験に用いた。反応温度は６００～９００℃空気中で反応させた。腐食量は酸化反応による重量増加量で評価し、熱天秤を用いて連続的に測定を行った。試験後の試料は、金属顕微鏡ならびにＳＥＭを用いて断面の観察も行った。

3．結　果

Fig. 1の放物線則速度定数k_pのアレニウスプロットからもわかるように、自動車用鋼板は定常試験よりも繰り返し試験の方がk_pの値が大きくなり、酸化反応量は繰り返し試験のものが大きくなっていることがわかる。この差は反応温度が上昇するに従って著しくなっている。これに対し、ねずみ鋳鉄の場合には定常試験の方が繰り返し試験よりもk_pの値が大きくなっており自動車用鋼板とは逆の結果が得られた。この腐食速度の減少の原因としては鋼中の鉄以外の成分、すなはち、炭素あるいは珪素の影響があるものと考えられる。Fig. 2には試験後の試料、ねずみ鋳鉄の断面写真を示す。定常試験の試料の酸化層は２層構造をとり、内層には著しい珪素の集積が認められたが、外層には酸化鉄だけで珪素の存在は認められなかった。繰り返し試験のものは写真では単一層に見えるがＥＰＭＡの結果からやはり金属基体近傍に珪素の集積が認められた。これらは珪素を含む鉄には現われる現象ではあるが、この内層の珪素の分布状態により腐食速度が変化するものと考えられる。すなわち繰り返し加熱を行った場合には内層の珪素の分布がより均一で、このために腐食速度が減少したものと思われる。

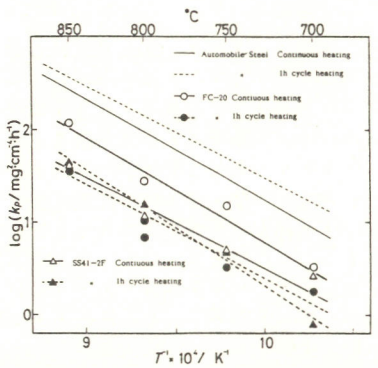


Fig.1 Arrhenius plots of k_p for oxidized specimens

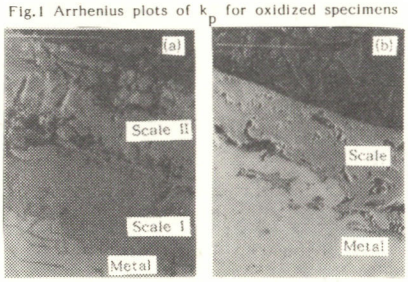


Fig.2 Cross section oxidized mild steel in air (SEM)
(a) 800°C 15h continuous heating
(b) 800°C 1h cycle after 9 cycles
100μm

H．Ｎｉｒａｓａｗａ，Ｋ．Ｏｔａ

E 121　鋼の湿性炭酸ガス腐食

姫路工業大学　大西　益弘　杉江　他曽宏　坂本　千秋　藤井　知

1)　現在油田の開発は、エネルギー問題の深刻化にともない、より悪条件の下で行なわれるようになった。その環境は、高温・高圧下で炭酸ガス、硫化水素、塩化ナトリウム等を含んでおり、油井管用材にとって極めて腐食性の厳しいものとなっている。そこで本研究は、主として炭酸ガス存在下での腐食機構を明らかにするため、種々の鉄鋼材料を用い高温、高圧下での電位走査法による分極曲線の測定、及び交流法によるインピーダンス測定を行ない検討した。

2)　供試材は、N-80,2Cr,5Cr,13Cr,SUS304,KCR-D183,KCR-D283で、Ｃｒ含有量の異なる７種の材料を用いた。所定の形状に加工した後、＃600 までのエメリー紙で研摩し、アセトン脱脂、水洗後使用した。試験液は1/20mol/dm³の Na_2SO_4溶液を窒素で脱気後、窒素もしくは炭酸ガスを24時間以上通したものを、流速0.05dm³/min で循環させた。実験条件は圧力50kg/cm²で一定とし、温度は室温、100℃、150℃、200℃ で行った。分極曲線の測定は、圧力平衡型 Ag/AgCl 外部参照電極を用い，20mV/minの電位走査速度で動電位分極曲線を測定した。インピーダンスの測定は、ＦＦＴアナライザーを用い、30mV_{p-p}の交流電圧を加え、0.01～10kHzの範囲で測定を行った。

3)　分極曲線の測定結果から、Cr含有量の違いによって、分極曲線の形状に顕著な差が認められた。即ち、Cr含有量 5%までは CO_2雰囲気中では不働態領域はみられず、またN_2中でもわずかに不働態領域が認められる程度であった。Cr含有量が20％以上の材料になると、 200℃の高温域でも明確な不働態域が現われ、不働態保持電流も10μA/cm²と小さくなった。しかし、13％Cr鋼では、不働態域は現われるが、不働態保持電流は非常に高く不安定なことを示していた。そこで13％Cr鋼の分極曲線の温度依存性を検討した結果、いずれも温度の上昇とともに不働態保持電流は増加し、不働態領域は減少した。また 150℃まではCO_2 雰囲気中の方がN_2と比べて不働態保持電流は小さかった。この13Cr鋼について、インピーダンス測定を行った。測定は、各温度における不働態、過不働態領域の電位で行った。得られた結果を複素平面上にプロットし、皮膜の抵抗成分(Rf)及び容量成分(Cf)を得た。その結果、過不働態領域では全ての試料に関して複素平面上に２つの半円が観察された。また、これらは全てほぼ同じ電流密度で測定を行ったにもかかわらず、そこから得られたRf値、Cf値はN_2、CO_2 ともに温度によって異なっていた。次に不働態域のRf値に関しては、過不働態比べ大きな値となった。このことは不働態保持電流が、過不働態領域に比べ非常に小さいことと一致している。また不働態領域の各温度におけるRf値を比較すると、高温になるほど、その値は小さくなった。このことは不働態保持電流が、温度とともに上昇することと一致した。これは各温度条件によって、生成する酸化皮膜の化学構造が異なるためであると考えられる。

Ｍ．ＯＯＮＩＳＨＩ　Ｙ．ＳＵＧＩＥ　Ｔ．ＳＡＫＡＭＯＴＯ　Ｓ．ＦＵＪＩＩ

E 201 ポリピロール－ポリビニルアルコール担体を利用したグルコースセンサー

（繊維高分子材料研究所）○水谷 文雄，津田 圭四郎

1．目的

グルコースオキシダーゼ（GOD）などの酸化酵素と水素受容体（フェリシニウムイオンなど）とを固定化した膜をセンサーに利用すると，酸素を水素受容体とする通常の形のセンサーに比べて，高濃度の基質を酸素の存在しない条件下で測定できるという利点を生じる。この場合，酵素の補因子FADと水素受容体との間の電子授受速度を向上させる必要がある。固定化担体の導電性を向上させると上記目的に適うものと思われる。そこでGODとフェロセン（Fc）とを固定化したポリビニルアルコール系（PVA）担体[1]をポリピロール（PPy）と複合化させてセンサーを構成し，その特性をPVA担体のものと比較した。

2．実験

GOD，Fc，及び8%光架橋性PVA水溶液を重量比1:3:10で混合し，テフロン板上へのキャスティング，風乾，光照射の手順でGOD-Fc固定化PVA膜を得た。次いで，この膜を隔膜として[2]一方のセルに0.2Mピロールを含む0.2Mリン酸緩衝液，もう一方のセルに0.5M $K_2S_2O_8$ を含む0.2Mリン酸緩衝液（緩衝液のpH 7.0）を加え，室温で10分間隔膜を介するピロールの化学酸化重合を行わせてPVA-PPy複合化膜を得た。上記のようにして得たPVA膜及びPVA-PPy膜をそれぞれ白金ディスク（5mmφ）表面に取り付けて酵素電極とした。

3．結果

TableにPVA膜及びPVA-PPy膜の特性を要約して示す。これからわかる通り，酵素活性はPPyとの複合化によって変化せず，かつ電導度は著しく向上する。いずれの膜も0.1Mリン酸緩衝液（pH 7.0，30℃，Ar通気）中で+0.25 V（vs. SCE）にFc→フェリシニウムイオンの酸化波が観測された。そこで電極電位を+0.25 Vに設定し，かつ電極を1,200rpmで回転させつつグルコースに対する校正曲線を得た。Fig.に示すようにPVA-PPy膜を用いるとPVA膜を用いた場合に比べてグルコース添加に対する信号は大きく，かつ高濃度域に至るまで出力は飽和しなかった。以上のようにPPyの導入によりセンサー特性の一応の向上が認められた。今後PPyの導入条件，水素受容体の選択などの検討を行う予定である。

Table. 固定化膜の特性

	PVA膜	PVA-PPy膜
酵素活性	135 U/g-PVA	125 U/g-PVA
グルコースの拡散定数	4×10^{-7} cm^{2}s^{-1}	$<10^{-7}$ cm^{2}s^{-1}
導電率	$<10^{-8}$ S cm^{-1}	10^{-4}~10^{-5} S cm^{-1}

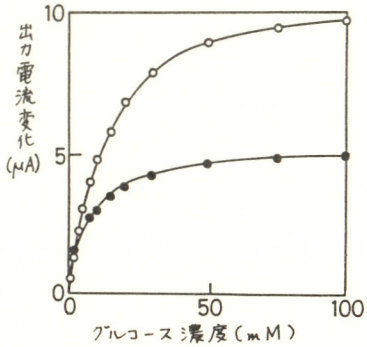


Fig. 校正曲線（-●- PVA膜，-○- PVA-PPy膜）

1) K. Ichimura, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 2817 (1984).
2) 大谷彰他，Polym. Prep. Jpn. 35, 603 (1986).

Fumio MIZUTANI, Keishiro TSUDA

E 202 好熱菌のピルビン酸キナーゼを用いるISFET型ADPセンサとその応用

（埼玉大学工学部） ○川辺 健，飯田武揚，勝部昭明，三田村 孝

1．目的 中等度好熱性細菌（Bacillus stearothermophilus）の酵素ピルビン酸キナーゼを用い、これとSOS（Silicon on Sapphire）ウェハー利用のイオン感応性電界効果トランジスタ（ISFET）とを組合わせたISFET型ADPセンサを試作し、その特性について検討した。

$$\text{ADP} + \text{ホスホエノールピルビン酸} + \text{H}^+ \xrightarrow[Mg^{2+}]{\text{Pyruvate kinase}} \text{ピルビン酸} + \text{ATP}$$

2．方法 酵素の固定化膜は、ピルビン酸キナーゼ、牛血清アルブミン及びグルタルアルデヒドを含む溶液をISFETのゲート上に滴下し、4℃で一昼夜反応させて形成した。また、測定はソースフォロワー回路を用い、酵素を固定化していないISFETと酵素を固定化したISFETの差動出力をレコーダーにより記録した。

3．結果 5.6mM ホスホエノールピルビン酸、16mM $MgCl_2$ 及び75mM KClを含む20mM HEPES-NaOH緩衝液（pH7.0，30℃）を用い、この測定溶液に所定濃度となるようにADP溶液を加え、ADP濃度に対するセンサの応答を測定した。各ADP濃度で得られた応答曲線を図1に示す。図1より、ADP添加後出力は変化し、応答時間は約5～9分であった。図2にADP濃度に対する検量線を示す。図2より、ADP濃度0.5～10mMの範囲でADPの定量が可能であることが示唆され、特にADP濃度2～10mMの範囲でADP濃度の対数と出力との間に直線関係が得られた。以上のことから、ピルビン酸キナーゼを用いた本センサにおいてADPの検出定量が可能であることが明らかとなった。次に、本研究の応用として、アデニル酸キナーゼとピルビン酸キナーゼとをカップリングさせたセンサの試作を行った。ここで、アデニル酸キナーゼは次の反応を触媒する。

$$\text{AMP} + \text{ATP} \xrightarrow[Mg^{2+}]{\text{Adenylate kinase}} 2\,\text{ADP}$$

この反応から、アデニル酸キナーゼとピルビン酸キナーゼとをISFETのゲート上に固定化することにより、AMP，ATPを定量することが可能となる。そこで、好熱菌のアデニル酸キナーゼとピルビン酸キナーゼを用いて、このセンサを試作し、その特性についても検討したので、それについても併せて報告する。

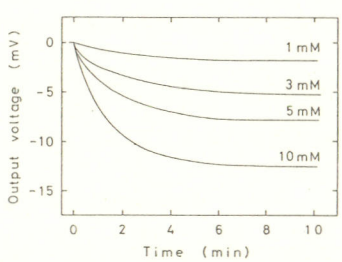


Fig.1 Time response curves for the ADP sensor.

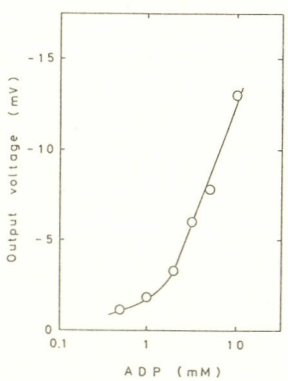


Fig.2 Calibration curve for the ADP sensor.

T. Kawabe, T. Iida, T. Katsube, T. Mitamura

E 203　好熱菌の酵素を用いるグルタミン酸センサとその応用

（埼玉大学工学部 ユニチカ中研*）○久富雅男・飯田武揚・三田村 孝・冨田耕右*・永田和彦*

1.目的 酵素センサの特性は使用する酵素によって大きく影響をうける。好熱菌の酵素は化学的変性剤に対して安定であり、耐熱性と長期安定性にも優れているので、センサに適した酵素であるといえる。グルタミン酸はＧＯＴ及びＧＰＴなどの臨床検査における重要な測定対象物質である。今回は好熱菌のグルタミンシンテターゼ(ＧＳ)が下記の反応によりH^+イオンを生成するので、ｐＨ電極を用いてH^+イオン濃度変化を検出し、グルタミン酸を定量するグルタミン酸センサを構築してその特性を検討した。

$$\text{L-グルタミン酸}+\text{ＡＴＰ}+NH_4^+ \xrightarrow{\text{GS}} \text{L-グルタミン}+\text{ＡＤＰ}+\text{Ｐｉ}+H^+$$

2.方法 中等度好熱性細菌(Bacillus stearothermophilus)をL-グルタミン酸を含む合成培地中で５５℃にて培養しグルタミンシンテターゼを抽出精製した。この酵素２５０unitsを０.２５ｇの多孔性ガラスビーズ(ＣＰＧ－１０)にグルタルアルデヒドを用いて架橋して固定化した。このガラスビーズをカラムに充填しｐＨ電極と組合せて、試料溶液を流通させながらグルタミン酸濃度の変化をＧＳの酵素反応によるｐＨ変化として測定するフロー型のグルタミン酸センサを試作した。

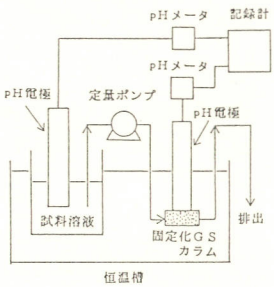


Fig.1 Schematic diagram of the L-glutamic acid sensor.

3.結果 好熱菌のＧＳは、トリス緩衝液中で４℃で保存した結果、１年間経過しても約５０％の活性を保持しており、長期にわたって安定であることがわかった。また５５℃の９０分間の加熱処理に対しても１００％の活性を保持しており、尿素、ＳＤＳに対しても安定性が優れていた。そこで図１に示すようにこの固定化ＧＳをカラムに充填し、１０ｍＭのイミダゾール緩衝液を用いた反応混合液を４ｍｌ／ｈの流速で流し、酵素反応によって生じるｐＨ変化を電位変化として検出したところ、グルタミン酸濃度に依存した電位変化が観測された。このセンサの感度はｐＨ７.５で最大となり、温度に対しては４０℃で最適となったが、５５℃まで測定が可能であることがわかった。３０℃、ｐＨ７.５の条件でグルタミン酸を定量したときの応答曲線を図２に示す。得られた定常電位は５ｍＭ～３０ｍＭのグルタミン酸濃度範囲において濃度に依存して変化している(図３)。以上のことより、ＧＳの反応によって生ずるH^+イオンにより、グルタミン酸の定量が可能であることが明らかになった。

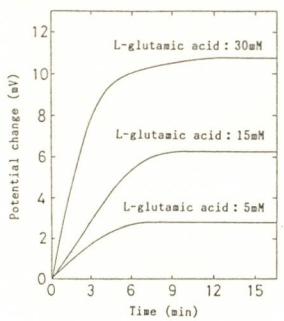


Fig.2 Response curves for the L-glutamic acid sensor.

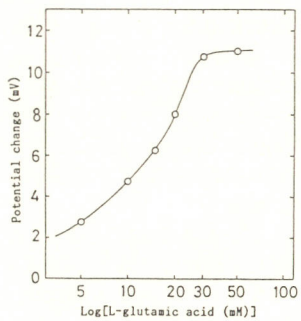


Fig.3 Calibration curve for the L-glutamic acid sensor.

M.Hisatomi, T.Iida, M.Mitamura, K.Tomita, K.Nagata

E 204　ポリン含有膜の各種イオンに対する応答性

(株)山本製作所技研 ○阿部秀夫,竹沢進,　東京農工大学工学部 朝倉良夫,松永 是

1. 目的 微生物の細胞表層には糖抗原，ポリン，膜結合タンパク質などの選択的識別を行う生体識別素子が局在している。E. coli ではOmp F, Omp C, Pho E, Protein 2, Protein K, Nmp C等のポリンが細胞表層に存在する。ここでOmp FおよびOmp Cは陽イオン選択性であり，Pho Eポリンはりん酸イオンおよびりん酸化合物選択性のタンパク質である。演者らの研究室では既にChlorella vulgarisを利用した微生物電極により，りん酸イオンの定量が可能であることを示した。[1]今回は，りん酸イオンおよびりん酸化合物の高感度バイオセンサの作製を目的として，Pho Eポリンを含有する膜を調製し，各種イオンやりん酸化合物に対する応答性の検討を行った。

2. 方法 E. coli K-12, C 600 株を用いてL-Brothで12時間，好気的に培養を行った。ポリンの抽出，精製，電気的性質の測定はR. Benzらの方法により行った。まず，得られた表層タンパク質を外壁に組み込んだベシクルを作製した。この内部にＦＭＮ(H_2)，ＦＡＤ(H_2)，ＮＡＤ(Ｈ)，CoA，システイン等を閉じ込め，ベシクル外部への拡散状況を比色法およびサイクリックボルタメトリーで検討した。次に，Pho Eポリンをレシチン膜に組み込み，このポリン含有膜をB.P.G.(Basal Plane Pyrolitic Graphite)電極表面に被覆し，上記物質に対する応答性をサイクリックボルタメトリーで検討した。

3. 結果 抽出した表層タンパク質はＳＤＳ－ポリアクリルアミドゲル電気泳動を行った結果，分子量約37,000付近に明瞭なバンドが得られた。次に10^{-2} ＭK_2HPO_4-KH_2PO_4(pH 6.0)をＨ型セル中に入れ，伝導度を測定し，表層タンパク質を測定液中に添加し，再度伝導度を測定した。この結果，表層タンパク質添加後では若干の伝導度の増加が見られた。これは表層タンパク質がレシチン膜に組み込まれ，りん酸イオンが通過する割合が増大したことに起因するものと考えられる。この他，塩素イオンでも応答が見られた。しかし，陽イオンについては応答が見られなかった。次に，りん酸イオン化合物に対する応答性を明らかにするため，5×10^{-2} ＭＦＭＮを含むレシチンのベシクルを作製し，50mM Tris·HCl を用いて約1.6×10^{8}個/mlに懸濁した。この系のサイクリックボルタメトリーを行い，ベシクル内部の物質の外部への拡散の経時変化を調べた。この結果，ベシクル壁にPho Eポリンが含まれる場合は，酸化ピーク(−0.34，−0.56 V vs. SCE)が放置後約15分で観察されるようになり，また還元ピーク(−0.61 V vs. SCE)が約40分で観察された。これらの観察された時間はベシクル壁にPho Eポリンが無い場合よりいずれも短時間であった。このことから，ポリン含有膜がりん酸化合物であるＦＭＮも透過することが明らかになった。そこで，Pho Eポリン含有膜を修飾したB.P.G.電極でＦＭＮの応答を見ると，−0.45 V(vs. SCE)に酸化波，−0.50 V(vs. SCE)に還元波が観察された。しかし，Pho Eポリンを含有しない膜では応答が見られなかった。以上のことから，Pho E.ポリン含有膜を被覆した電極がポリン透過性の電極活物質に選択的に応答することが明らかにされた。

1). T. Matsunaga et al., Enzyme Microb. Technol., 6 (1984) 355.

H. Abe, S. Takezawa, Y. Asakura, T. Matsunaga

E 205

高感度イメージバイオセンサーの応用

(東京工業大学資源化学研究所・国立予防衛生研究所*) ○鈴木正康・民谷栄一・軽部征夫・片岡哲朗*・徳永徹*

1. 目的：最近，細胞レベルでの臨床診断が注目されている。例えば癌の診断は体液中に現われる特定のタンパク質を測定することにより行われているが，これらは癌がある程度進行しなければ検出することが出来ず，早期診断を行うには細胞レベルでの診断が不可欠である。細胞の診断は検査技師による肉眼観察や自動識別装置により行われているが時間を要する欠点がある。一方，セルソーターは処理速度は速いが測定試料が限定される。演者らは，モノクローナル抗体を用いた補体結合細胞障害反応と，位相差顕微鏡と組合せた画像処理システムとを利用して，簡便・迅速な，特異細胞検知システムの開発を行なった。しかし検出限界が不充分であったので，本研究では，蛍光標識を利用した高感度特異細胞検知システムを検討した。

2. 方法：モルモット肝癌細胞L－10及び非特異細胞を含む混合細胞懸濁液をL－10と特異的な抗体と反応させたのち，FITCで標識した二次抗体と反応させてL－10のみを標識した。これを蛍光顕微鏡，超高感度テレビカメラ（SIT管），パソコン，イメージメモリーボードから構成される高感度イメージセンサーシステムを用いて，ある閾値以上の輝度を示す画素の数を求めることにより，測定した。

3. 結果

FITC標識細胞数と画素数の相関：FITC標識したL－10細胞を希釈して種々の濃度の試料を作り，画素数との関係を調べたところ，両者の間には10^4～10^7 cells·ml^{-1} の広い範囲において相関関係が認められた（Fig.1）。

混合細胞懸濁液中の特異細胞の検知：L－10細胞とL－10特異抗体とは非特異的な細胞とを混合し，混合細胞懸濁液中の特異細胞の検知を行なった。その結果，L－10の存在比3－100％の範囲で検出可能であった（Fig.2）。これ以上の高感度化には試料中に2～3％含まれる死細胞（2次抗体で非特異染色される）を除外する必要があると考えられた。

DNA蛍光プローブを用いた高感度化とその応用：そこで死細胞のみが選択的に染色されやすいDNA蛍光プローブ（PI及びHO 342）を併用して死細胞数を差し引くことにより，さらに高感度化を図った。またこの色素の性質を利用して，補体結合細胞障害反応の検出を行なった。これにより簡便・迅速に特異細胞の検知が出来たので併せて報告する。

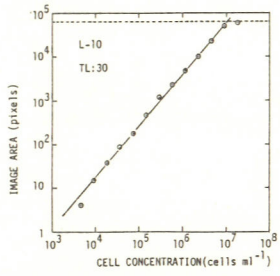


FIG.1 RELATIONSHIP BETWEEN FITC-LABELLED CELL NUMBER AND IMAGE AREA

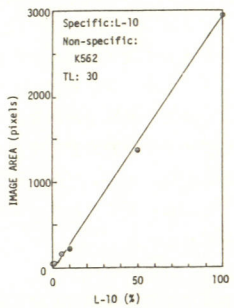


FIG.2 DETERMINATION OF L-10 IN MIXED CELL SUSPENSION

M. Suzuki, E. Tamiya, I. Karube, T. Kataoka, T. Tokunaga

E 206

植物の葉による悪臭の測定

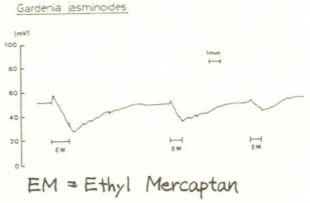
(東京農工大学工学部工業化学科) ○本間知夫，武川征弘，松岡英明

1. 目的：演者らは，植物の葉に種々のガス分子をあてると電気化学的に応答することを見い出し，この知見に基いて植物ガスセンサーの開発に関する一連の研究を行なっている。本研究は，悪臭成分の一つであるエチルメルカプタンを選び，これを測定するセンサーとして最適な植物の検索を行なうため，種々の植物についてエチルメルカプタンに対する応答特性を比較検討することを目的としている。

2. 方法：クチナシ（Gardenia jasminoides），ツユクサ（Commelina communis），ジシバリ（Lactuca stolonifera）など15種類の植物の葉を採取し，顕微鏡下に固定し，マイクロエレクトロード法により細胞内電位を測定した。炭酸ガス100％に対する応答を葉の細胞活性の指標として，センサー用植物の一次スクリーニングを行なった。比較的応答の大きいものについてエチルメルカプタンに対する直接応答，炭酸ガス応答に対する影響，炭酸ガス共存下における応答を調べた。さらに植物細胞に活性な揮発性成分を多量に含んでいると推定される，植物磨砕物由来のガス分子の影響も併せて調べた。

3. 結果：15種類中4種類の植物がエチルメルカプタンに応答した。しかしその応答パターンは様々で，1)定常電位が変化するもの，2)電位が細かく振動するようになるもの，3)エチルメルカプタンを移送後，定常電位が大きく変わるだけでなく，電位自体が極めて不安定になるもの，などが認められた。定常電位が変化する場合はほとんどが負側への変化で，特にクチナシ，ツユクサ，ベンジャミンゴムノキにおいてその変化幅が大きかった（図1）。しかもこれらの応答パターンは，シトロネロール，カンファーなど他の匂い物質では得られないことから，少なくともエチルメルカプタンを識別して応答しているのではないかと考えられた。また1)のような応答ではほとんどが2)を伴っていた。また，2)のみの場合もあり，これは定常電位を中心に±1～2mVで振動していた。3)のような応答はベンジャミンゴムノキでみられ，定常電位が44mVから－2mVになり，その後2)を伴いながら不安定となった。エチルメルカプタンによる定常電位の不安定化は，植物細胞が部分的に損傷されたことを反映しているものと思われた。一方ベンジャミンゴムノキにおいては，それ自身の磨砕物の揮発性成分を移送したところ定常電位の安定化が認められた。今回の実験で用いた悪臭成分は比較的高濃度（2500ppm程度）のエチルメルカプタンであり，これに対する応答は植物により多様であるが最も顕著な応答を示したものはクチナシ，ベンジャミンゴムノキであった。これらの植物は他のいくつかの匂い成分に対しては全く別の応答パターンを示し，エチルメルカプタンに対してある程度特異的に反応しているものと推察された。

以上により，エチルメルカプタン用植物センサーとしては，クチナシが有望であることが明らかとなった。



EM = Ethyl Mercaptan

図1 クチナシの応答電位

T. Homma, Y. Takekawa, H. Matsuoka

E 207

液膜型バイオリセプターモデル

（東京農工大学工学部工業化学科）○武川征弘　須藤彰孝　松岡英明

1．目的：演者らは化学受容器をモデルとしたバイオセンサーの開発を究極の目的としてバイオリセプターモデルの概念を提唱している。本研究は、特に嗅覚モデルの一例としてオリーブ油液膜と湿度センサーを組み合わせた新しいガス検知系の開発を目的としている。すなわち水面上に形成させた液膜にガス分子が吸着ないし溶解すると、液膜の表面圧あるいは粘度が変化し、それに伴なつて液膜の水透過性が変化するものと予想される。従って、液膜表面からの水の蒸発速度を湿度センサーで測定することによってガス分子の検出ができるものと考えられる。今回は、オリーブ油液膜の水透過性に関する基本的特性を調べた結果を報告する。

2．方法：既にオリーブ油液膜0.1～1.0mmの範囲で水透過性を顕著に変化し得ることを報告してきた。しかし、液膜は不安定で、水位を変化させるなどの機械的振動などで容易に破壊した。そこで今回は、図1に示すように、前回報告したバイオリセプターセルシステムに、数々の改良を施した。すなわち粘性の高いオリーブ油を正確に滴下するためのマイクロディスペンサーの導入、移送空気の脈動を防ぐためのバッファータンクの設置、水位計の取り付け、入力側への湿度センサーの増設、石油エーテル注入ラインの設置、移送空気温度測定系の設置などである。さらに全体を恒温室内の防振台上に設置した。

3．結果：水位(a)の位置で石油エーテル300～600μl滴下し、この上にオリーブ油を0.4mmの厚さになるように滴下した。空気(RH22.5%)を移送して石油エーテルを蒸発させたところ図2に示すように、湿度センサーの出力はRH59～61%で定常になった。ここで、石油エーテルの滴下、蒸発を繰り返したところ図に示すように湿度センサー出力は繰り返し同じ値を示した。即ち、石油エーテルを展開剤とする方法によりオリーブ油液膜は再現性良く形成し得ることがわかった。さらに、同様の方法により水位移動に伴って破壊した液膜の再生をも行えることが示された。以上によりオリーブ油液膜の形成法及び可逆的再生法を確立することができ、これを嗅覚モデルに応用するための足掛りが得られた。

《文献》松岡英明，須藤彰孝，武川征弘；電気化学協会第53回大会講演要旨，(1986)E234

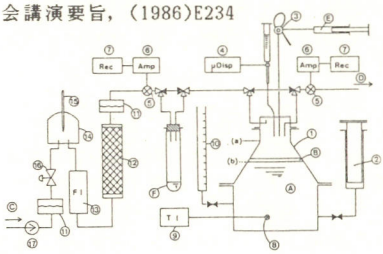


図1．　バイオリセプターセルシステム

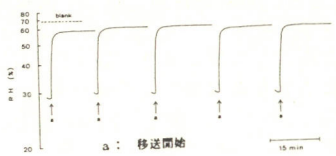


図2．　繰り返し展開に伴うオリーブ油液膜の水透過特性の再現性

H.MATSUOKA　Y.TAKEKAWA　A.SUDOH

E 208

電気化学的ＤＮＡの切断とその制御

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．ＤＮＡ、染色体の機能を解析するうえで、これらの特定部位を切断する事は、極めて重要である。とくに真核染色体は原核生物と異なり、膨大な量のＤＮＡを有するため、従来の制限酵素等による解析を困難にしている。そこで新たなＤＮＡ切断技術の開発が要望されている。演者らは既に高電圧電気パルスによりＤＮＡが切断されることを報告してきた[1)2)]。今回は特に電気化学的手法によるＤＮＡの切断を試みたので、これについて報告する。

2．試料ＤＮＡとしてはλファージＤＮＡ(宝酒造)を用いた。このＤＮＡを10mMトリス塩酸緩衝液に、20μg/mlになるように溶解させ、その試料溶液とＫＣｌ飽和溶液を塩橋を用いて連絡した。作用極、対極とも白金電極を用い、参照電極としては銀-塩化銀電極を、対極側にいれて用いた。所定電位で所定時間電解したのち、ＤＮＡをエタノールで沈殿させた。乾燥後、10mMトリス-塩酸／1mMＥＤＴＡ緩衝液に再溶解し、0.5%アガロース電気泳動法によりＤＮＡを評価した。ＤＮＡと相互作用する試薬として、ブレオマイシン-鉄(Ⅲ)錯体を用い、この試薬の共存下におけるＤＮＡの切断について検討した。また、ラジカル捕捉剤(カタラーゼ、ＳＯＤ、マンニトール)を用い、これらのＤＮＡ切断阻害効果について調べた。

3．まずＤＮＡのみの溶液を-0.5v～+0.5vの間の一定電位で電解したところＤＮＡの切断は観察されなかった。そこで、60nMのブレオマイシンを共存させたところ、-1.0v～+0.0vの間では切断は起こらなかったが、0.5v～+1.0vでＤＮＡが切断され、ＤＮＡは低分子量になった(図1)。また電位印加時間を長くするのにともなってＤＮＡ切断が進行した(図2)。ブレオマイシン単独でも、ＤＮＡ切断作用を有するが、今回使用した60nM以下の希薄濃度では、切断効果は観測されなかった。これらの結果から電気化学的な作用がＤＮＡ切断に関与していることが考えられた。そこで、切断に関与する因子を検討する目的で、ラジカル捕捉剤を用いて、ブレオマイシンのＤＮＡ切断の阻害効果を調べた。すなわち、カタラーゼ(500mg/ml)、ＳＯＤ(200μg/ml)、マンニトール(100mM)を各々添加して切断効果を調べた。その結果、マンニトールを用いると切断が阻害された。即ち電極反応により生成したヒドロキシラジカルがＤＮＡ切断に関与しているものと推定された。またこの手法により切断されたＤＮＡの形質転換活性についても検討したので、これについてもあわせて報告する。

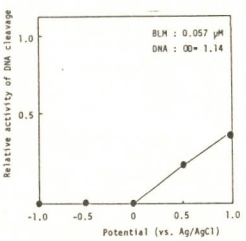


図1.DNA切断における電位の効果

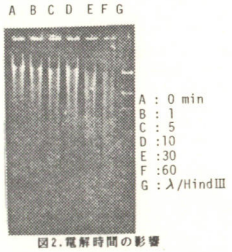


図2.電解時間の影響

参考文献）1) 軽部ら、日本化学会第52回春季年会予稿集p1117(1986)
2) 軽部ら、電気化学協会第53回大会要旨集p121(1986)

E.Tamiya, Y.Nakajima, I.Karube

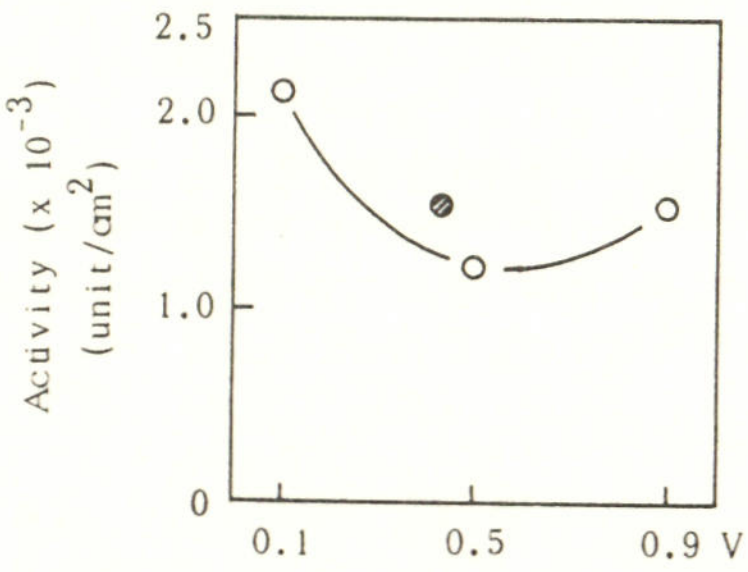
E209　電気化学吸着法によるタンパク薄膜の形成

東京工業大学工学部　相澤　益男、○千葉　恒雄、篠原　寛明

1、演者らは、これまで酵素とピロール、あるいはアニリンなどの芳香族化合物を電気化学重合し、酵素固定化膜を合成する方法を提案した。この研究途上、酵素のみを含む溶液に通電すると電極表面に酵素が析出することを見いだした。そこで本報告ではこの現象を利用してタンパク質薄膜を形成し、その特性を検討した。タンパク質として、２種類の酵素、グルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ　EC1､1､3､4）およびカタラーゼ（EC1､11､1､6）を用いた。その結果、電気化学吸着法によって、以上の酵素薄膜を白金あるいはIn_2O_3などの電極表面に形成できることが明かとなった。

2、電気化学的にタンパク薄膜を形成させる基板として、白金電極（0.5cm^2）を用いた。対極には白金、Ag AgCl電極を参照電極としたガラス製電解セルを用いた。硫酸およびリン酸緩衝溶液中に，ＧＯＤをとかし、定電位において所定時間電気化学吸着を行った。得られた膜についてペルオキシダーゼ、４ーアミノアンチピリン系によって酵素活性を測定した。また作用極としてIn_2O_3ガラス透明電極、対極に白金を用いて同様に電気化学吸着を行った。カタラーゼについては、In_2O_3ガラス透明電極を作用極、白金を対極とし同様の条件で膜を形成した。また、その活性は、過酸化水素を基質として吸光光度法によって測定した。

3、ＧＯＤの硫酸酸性溶液（6mg.ml^{-1}、ｐＨ4.9）を電解セルにいれ、定電位における電気化学吸着を行った。電極表面におけるＧＯＤの吸着量は、酵素活性によって推定した。ＧＯＤの電気化学吸着は経時的に増大したが、以後の測定においては、電位設定後１０分間の吸着量で比較した。設定電位が0.1,0.5,および 0.9 Vvs.Ag AgClにおける単位面積当りのＧＯＤの酵素活性を図に示す。この電位領域においては、白金表面にＧＯＤが吸着し、しかも酵素活性を保持していることが明かとなった。酵素活性の電位依存性から示されるように吸着量は 0.5 V vs. Ag AgCl付近で極小となった。ちなみにこの電極の自然電極電位は、0.43 V vs. Ag AgClであった。またＧＯＤの等電点は、4.2 であった。すなわちこの実験条件では、ＧＯＤはわずかに負電化を保持していると考えられ、これらを考慮して、吸着量の電位依存性を考察した。なお異なったｐＨの溶液も同様に電気化学吸着を行ったところ、吸着量のｐＨ依存性が顕著に認められた。さらにカタラーゼについても同様の電気化学吸着を行ったところ、白金やIn_2O_3表面に電気化学吸着して、活性を保持していることが示された。



M. Aizawa, T. Chiba, H. Shinohara

E210　ＳＥＲＳ法によるｃ型チトクロムの研究

（横浜国大・工）丹羽一明，飯山知之，神原憲裕，仁木克己

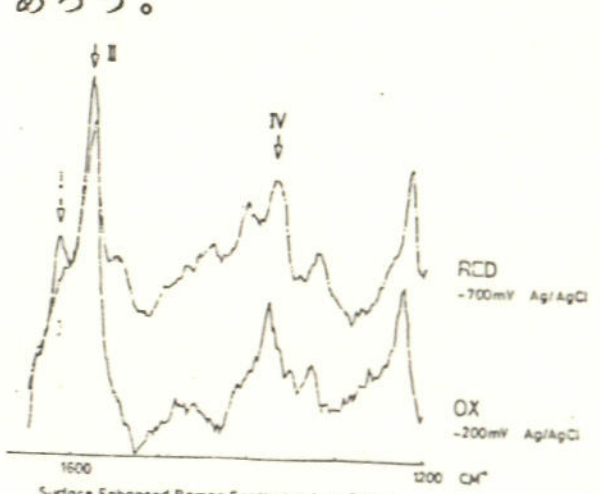
１．　<u>緒言</u>

硫酸塩呼吸系において、電子伝達に重要な役割を果たすチトクロム　c_3　（ｃｙｔ．c_3　）は、電子伝達の役割を果たすヘム鉄を４つ含み、これら４つのヘム鉄はそれぞれ異なる、しかし非常に近い酸化還元電位を有し／１／、また非常に速い電子伝達を示す。　この電気化学的に非常に興味深い蛋白質であるｃｙｔ．c_3 の銀電極上での吸着挙動をＳＥＲＳ法を用いて観察を行なった。　過去に当研究室では励起光にＡｒ$^+$ レーザー（514.5nm ）を用いた結果を報告しましたが、今回は　けい光の影響を小さくするために、488nmを励起光として用い、ＳＥＲＳスペクトルについて一層の解析を行ないました。

２．　<u>結果および考察</u>

最初に1.0mM ｃｙｔ．c_3 溶液の共鳴ラマンスペクトルを測定し、酸化・還元体における各ピークを高波数側よりBandⅠ－Ⅳでアサイメントした／２／。　一方、0.5 μＭｃｙｔ．c_3 の銀電極上に吸着したＳＥＲＳスペクトルをFig.1 に示す。　ここでｃｙｔ．c_3 の酸化・還元は電気化学的に行ない、表示した電極電位で酸化・還元されたｃｙｔ．c_3 のＳＥＲＳスペクトルが得られた。　Band ⅣはOxidation state maker Bandと呼ばれ、ヘム鉄の原子価を反映している。　共鳴ラマン／ＳＥＲＳの結果共にｃｙｔ．c_3 の還元体では、このピークは低波数側へ明らかにシフトしているのがわかる。　ここで酸化還元電位付近では、Band Ⅳ のピークは明らかにＣｙｔ．c_3 の酸化・還元体の両者のピークの混合体となっているわけである。　そこで、このピークを酸化型と還元型の２つのピークに分離することによって酸化体と還元体との比が求まり、これを電位に対して、Nernst Plot を行なったのがFig.2 である。　なおBand Ⅳ のピークの分離は、酸化型・還元型のピークをそれぞれガウス曲線で近似し、最小二乗法により近似して行なった。

ＳＥＲＳにより得られた銀電極上でのｃｙｔ．c_3 の酸化還元電位は、Fig.2 より　-0.35 Ｖ（Ag/Agcl　以下同様）である。　この値は、電気化学測定により得られたｃｙｔ．c_3 の酸化還元電位　$E^{\circ\prime}$ ＝-0.5Ｖと比較して大きく正方向にシフトしている。　この酸化還元電位の違いは、ＳＥＲＳで観測されたヘムが４つの平均でなく、最もプラス側の酸化還元電位をもつヘムⅠであろうと思われる。　この理由は、ＳＥＲＳでは電極近傍（－５Å）　／３／の極めて限られた情報しか得られず、ヘム間が１０Å以上離れている４つのヘムは同時には観測されないためであろう。　さらに構造的に考えると、ヘムⅠの付近には、リジン残基が８個と他のヘムに比べ最も多く存在している。　このリジン残基がpH=7では－NH_4^+ となって電極に吸着していると考えられる。　また、他のヘムに比べヘムⅠは比較的外側へ露出している事もこの考えを支持している。　ｃｙｔ．c_3 の電極上への吸着は、特異吸着でｃｙｔ．c_3 は単分子で完全に電極を覆ってしまい、このｃｙｔ．c_3 の単分子膜を通して溶液中のｃｙｔ．c_3 は電極と電子の授受を行なう。　この単分子層のｃｙｔ．c_3 の酸化還元電位も溶液中のｃｙｔ．c_3 の酸化還元電位にほぼ等しいことは、電気化学的な測定により確認されている。　この事より、吸着しているｃｙｔ．c_3 の酸化還元挙動は溶液中のｃｙｔ．c_3 の酸化還元挙動に等しいとすると、水銀電極上で求めたヘムⅠのミクロスコピックな酸化還元電位は e_1=-0.44 Ｖ／１／であり、この e_1 の値に比べて、0.09Ｖのシフトを ＳＥＲＳの結果は示している。　この点については、一層の考慮が必要であろう。



Surface Enhanced Raman Scattering from D.V.M. Cytochrom C_3 absorbed on Ag Electrode

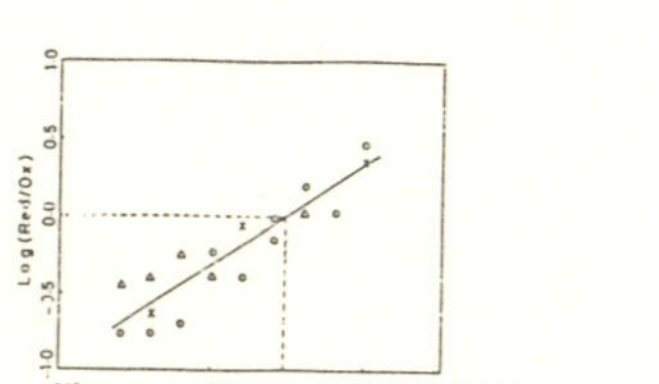


Fig.2 Nernst plot of SERS results

Reference

1) K.Niki et al., J.Electroanal.Chem. <u>168</u>, 275 (1984)
2) T.Kitagawa et al., J.Am.Chem.Soc. <u>98</u>, 5169 (1976)
3) E.Koglin et al, Surf.Sci. <u>158</u>, 370 (1985)

Niwa Kazuaki, Iiyama Tomoyuki, Kanbara Norihiro, Niki Katsumi

E211 チトクロムCに応答するチオセミカルバゾン修飾電極の SERS 測定

（熊本大・工）谷口　功・○肥後信弘・栗原寛文・安河内 一夫

1．Cytochrome c(Cyt.c)のような金属蛋白質の電気化学的挙動は、今日、Promoter修飾電極の開発などにより通常の電気化学的手法で容易に検討できるようになった。しかし、Promoterの Cyt.cとの相互作用については不明な点が数多く残されている。一方、Hillらは、一連の (pyridylmethylene) hydrazine-carbothioamide(PMHC)修飾電極を用いると 正に荷電したCyt.cだけでなく Plastocyaninのような負電荷をもつ金属蛋白質の電気化学的挙動も検討できることを報告し、PMHCとCyt.cとの相互作用について言及している[1]。そこで本研究では、PMHC修飾電極の作用を分子レベルで理解するため SERS 法を用いて検討した。

2．測定は、B&R及びリン酸緩衝液中で行った。Au,Ag電極は既報の方法[2]で作製し、ORC処理をしたものを用いた。光源には主にHe-Neレーザー(40mW at cell)を用いた。各 PMHC は所定の方法[3]に従って合成、精製した。

3．PMHC修飾 Au電極では、Cyt.cの良好なCyclic Voltammogramが得られるが、ピリジン環をベンゼン環に置換したBMHC修飾 Au電極では Cyt.cの挙動をとらえられない。Hillら[1]は、この理由として、PMHCは電極にピリジン環のN原子とC=SのS原子で吸着してC=NのN原子とCyt.cが相互作用するが、BMHC は電極に flatに吸着するため相互作用できないと提案した。しかし、各 PMHC及びBMHC修飾 Au電極の SERS測定を行った(Fig.1)ところ、どの化合物の場合も類似のスペクトルとなり、1620cm^{-1}付近にC=Nの伸縮振動、1010cm^{-1}付近にベンゼン環及びピリジン環の呼吸振動に起因するシグナルが得られている。SERSスペクトルは、電極に垂直な振動モードが enhance されることから、BMHC が電極に flat に吸着しているとは考えにくい。また、SERSスペクトルには、カルバゾール部分の強いシグナルが見られないことから、この部分は電極と強い相互作用をもたないと考えられ、Promoterの吸着配向性及び Cyt.c との相互作用は、Hillらの提案の様には考えにくい。本実験結果より、Promoterの別の吸着配向が提案される。

1)H.A.O.Hill et al.,J.Electroanal.Chem., 187(1985)315.
2)I.Taniguchi et al., J.Electroanal. Chem., 175(1984)341; 186(1985)299.
3)J.Bernstein et al., J.Am.Chem.Soc., 73(1951)906.

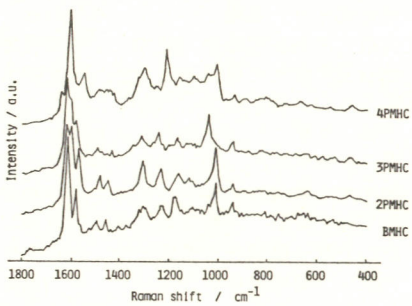


Fig.1 SERS spectra of various modified Au electrodes in a phosphate buffer solution (pH 7)

I. Taniguchi, N. Higo, H. Kurihara, K. Yasukouchi

E212 機能性修飾電極とＯＴＴＬＥ法を用いたチトクロムｃの酸化還元挙動の比較

（熊本大・工）○ 谷口　功 ・ 小四郎丸 敦 ・ 遠藤 英樹 ・ 安河内 一夫

1．一般に金属蛋白質は電極反応不活性で、その酸化還元挙動の検討には Mediator を用いた間接電解法、特にスペクトル測定と組合せたいわゆる OTTLE法が有力な手法となっている。一方、近年、金属蛋白質の中でチトクロムｃ(Cyt.c) などは電極表面にある種の処理を施した機能性電極を用いて容易にその酸化還元挙動が検討できるようになった。しかし、これらの二つの方法で得られた結果は、前者は溶液バルクの性質が、後者は電極表面の性質が強く反映されるとの考えから、同じようには考えられないとする見解もある。Cyt.c の分子サイズを考えれば、この考え方は妥当ではないと思われるが、この点を確かめるため、機能性電極法とOTTLE法の二つの方法を用いて Cyt.c の酸化還元挙動を比較検討した。

2．機能性電極[1]には Cyt.c に応答する PySSPy-Au, PuSH-Au, Pyrolytic Graphite(edge) 電極を用いた。OTTLE cell はポリエステル系高分子フィルム上に金を蒸着した透明電極を用いて作製した。

3．本実験で作製した OTTLE cell を用い、2,6-dichlorophenolindophenol(DCIP) を Mediator として測定した Cyt.c の各電位におけるスペクトル変化とその解析結果を Fig.1,2に示した。 Fig.2 は、傾き約 60mVの良好な直線となり、Nernst 式が成立している。即ち、この OTTLE cell が機能している。Cyt.c の酸化体と還元体の比が１の切片より、この系での Cyt.cの formal potential($E^{\circ\prime}$) が得られる。$E^{\circ\prime}$ は、支持電解質に依って変化した。例えば、NaCl を支持電解質にした時の $E^{\circ\prime}$ (see Fig.2) は、$NaClO_4$ を用いた時の値より約 10mV 陽電位シフトした。このような $E^{\circ\prime}$ の支持電解質依存性は種々の機能性電極を用いた時にも認められ、各々の方法で得られた $E^{\circ\prime}$ の値は、互いに良く一致した。さらに、6-メルカプトプリン (PuSH) 修飾電極を用いた測定で、Cyt.c の $E^{\circ\prime}$ が pH 4 以下の領域で陰電位シフトすることを報告した[2]が、OTTLE法によっても同様の傾向が認められた。機能性電極の種類によって、同じ溶液条件下でも Cyt.c の $E^{\circ\prime}$ は数 mV 異なることから Cyt.c の酸化還元挙動に電極表面の特性が微妙に影響することがわかるが、本実験結果は、機能性電極を用いた場合とOTTLE法で得られる結果には本質的な相違はないことを示している。

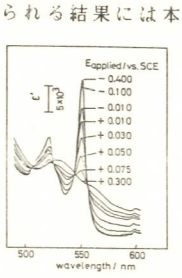


Fig. 1. Spectra of Cyt. c as a function of applied potential obtained using a OTTLE cell in a phosphate buffer solution with 0.1 M NaCl.

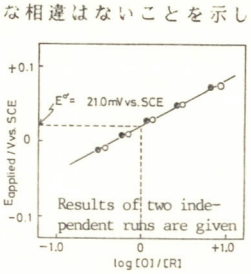


Fig. 2. Nernst plot for Cyt. c. [O]/[R] obtained at 550 nm from the spectra.

1) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 199(1986)455.
2) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 206(1986)341.

I. Taniguchi, A. Koshiroumaru, H. Endo, K. Yasukouchi

E 213

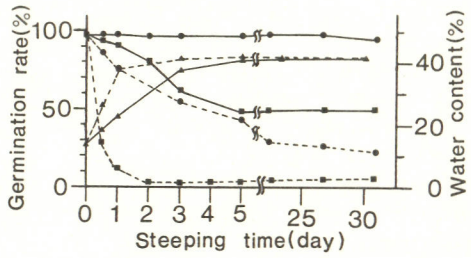
低温下で発芽抑制した休種子に印加した高圧電場が発芽に及ぼす影響

郡山女子大学短期大学部・近藤栄昭，東北大学 農学部・星川清親、

目的　植物種子の発芽に与える高圧電場の影響について、11品種の玄米を30℃の水に浸漬した後、低温水中下でパルス状高圧電場を印加したところ発芽阻止作用を受けた。発芽阻止作用は、電圧・印加回数・電気容量により影響を受け、印加する電気エネルギーが増すと強く発芽阻止作用を受けた。特にササニシキの籾と玄米について検討したところ、浸漬時間の経過とともに、電場に対して発芽が強く阻止される電場感受性点が見い出された。そして、この電場感受性点の出現および発芽率の回復を種子の発芽作用によるものと考えた。この事から、今回は発芽作用の起らない状態、つまり、5℃の水に浸漬し、充分吸水させた後、低温下で電場を印加し、電場感受性点の発現およびその後の発芽率の回復が起るかどうかを観察し、これらの現象が発芽作用によるものかどうかを明らかにする事を試みた。

方法　ササニシキの籾とそれを脱穀した玄米を試料とした。これらの試料を100粒づつテフロン製の網に入れて、5℃に保ったイオン交換水に浸漬した。また、電源から入力した電力をトランスで昇圧し、整流器で直流に変換した後蓄電器に蓄積し、パルス状の電場を1回毎印加した。今回の印加条件は、電圧；1000V，電気容量；294μF，印加回数；3回である。試料を入れる印加用セルは、各々の電極面積が5cm²、電極間の間隔が1cmになるようにアクリル樹脂の枠を作り、電極として白金板を装置して使用した。冷水に浸漬した試料を直接セル内に投入し、5℃の低温下で印加した。発芽は播種7日後幼芽が5mm以上に伸長した個体を発芽とした。

結果　実験結果を下図に示す。ササニシキの籾および玄米を5℃のイオン交換水に浸漬して、吸水は充分したが発芽生長は起っていない状態を作り、経時的にパルス状高圧電場を5℃の低温下で印加した。その結果、籾および玄米とも発芽率は低下し、充分吸水した後は一定となり、「電場感受性点」は認められなかった。この事から、胚が発芽生長に進むと、電場印加に対して、発芽率の抑制障害が軽減するという推定が確かめられた。



——, unhulled rice. ---- , hulled rice. ▲ , water content. ● , germination rates of control kernels. ■ , germination rates of kernels which have been added the high electric fields.

E. Kondo, K. Hoshikawa.

E 214

細胞分裂過程に及ぼす磁場効果の解析

(東京農工大学工学部工業化学科)○松岡英明・小野彰一・武川征弘

1.目的：生体に及ぼす電磁場効果についての定量的解析が強く要望されている。演者らは特に細胞構築，細胞内高次構造などの幾何学的形状や配置に関連した現象に着目し，これに及ぼす効果の解析を進めている。本研究はパルス磁場の下で酵母の出芽方向が磁場に垂直な方向に偏る現象を見い出したことに基き，その原因の一つと考えられる力学的作用の方向依存性について理論的および実験的に解析することを目的としている。

2.理論的解析：酵母細胞を半径 r = 2μm，膜厚 t = 100Åの球殻モデルとし，図1のようにZ軸方向からパルス磁場(B)が印加されるものと仮定する。dB/dtによる誘導電場(E)はYZ平面に平行な面(S_{yz})内に生じる。細胞質，細胞膜，細胞外液の導電率は各々10^{-3}，10^{-7}~10^{-11}，10^{-3} $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$と見積られることから，導体に内外を囲まれた絶縁体球殻とみなすことができる。従って，Eによって誘起される渦電流はS_{yz}内で球殻内外壁に沿って反対方向に流れることになる。殻壁に沿った内外の誘導電場E_i，E_oは各々$E_i = -(r/2)\,dB/dt$，$-(r_o/2)\,dB/dt$となり，最大半径の面内(磁場に垂直な方向の細胞膜に沿った周囲)で最大値を示す。細胞膜はE_i，E_oによって流動するイオン，あるいは細胞膜を構成する分子の面内運動などにより，ずり応力を受けるものと考えられる。パルス磁場の実測値をもとにE_i，E_oの値を計算したところ，最大 0.17 mV·cm⁻¹ ($E_i \simeq -E_o$)となった。

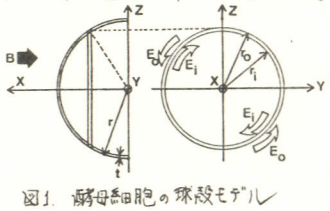


図1. 酵母細胞の球殻モデル

3.実験的解析：上述の方向依存性の力学的作用の可能性を調べるために，酵母のプロトプラストの破裂方向に及ぼすパルス磁場の影響を調べた。顕微鏡下に設置した恒温セル(30℃)に，チモリアーゼ(14u·ml⁻¹)，2-メルカプトエタノール(2.9μl·ml⁻¹)，ソルビトール(4.5mg·ml⁻¹)，グルコース(2mg·ml⁻¹)を含むリン酸緩衝液(0.1M, pH7.0)を満たし，これに酵母(Saccharomyces. cerevisiae)懸濁液を滴下し，細胞一個をキャピラリーに固定した。同時にパルス磁場(ピーク値 695G)を印加し，細胞のプロトプラスト化，さらに細胞破裂に至る過程をビデオに記録し，破裂方向を測定した。プロトプラスト化に伴う外観上の変化はそれ程顕著ではないが，破裂直前に細胞外縁が急にぼやけた状態になり，やがて細胞の一箇所が破裂して萎縮した。破裂箇所は三次元的に分布しているがここでは顕微鏡視野に投影された位置で方向を決定した。磁場を印加しない条体では図2に示すように0~180°に亘って分散した。これに対して磁場下では破裂方向が約100°の方向に集中した。このことからパルス磁場はプロトプラストの細胞膜のうちで，特に磁場に垂直な方向に力学的歪を誘起していると推察された。

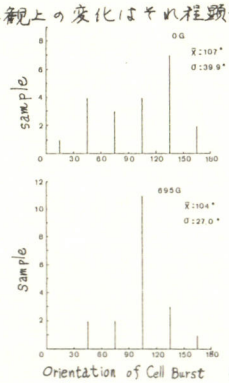


図2. 磁場下での細胞破裂方向

H. Matsuoka, S. Ono, Y. Takekawa

E215　微小電極を用いた細胞破壊

（東工大工，慈恵医）　相澤益男，○矢尾板仁，山下孝，早川幸子

1、細胞工学の進展にともない、多くの新しい細胞操作技術が提案されている。特に細胞融合やクローニングに関連して、細胞を個別的に操作する技術の開発が重要となってきた。一方、演者らは細胞におよぼす電気的効果について一連の研究を行なってきた。その結果、±1Vvs. AgAgCl程度の電位で電極近傍の細胞の形態や特性を電気的に変化させることが可能であることを明らかにした。細胞の個別的操作を行うためには、微小電極における細胞の挙動を検討する必要がある。本報では直径50μの微小白金電極を用い、その先端における細胞の電気的効果を検討した。その結果、-0.6Vvs. AgAgCl出細胞の電気的な破壊現象を見出した。そこでこの現象の特性について調べ細胞操作技術への応用の可能性を検討した。

2、図1に示す様に、シャーレ中に電極を設置しポテンシオスタットで電位を設定した。参照極は銀線、対極は白金板電極を用いた。実験は、0.9%w/vNaCl液中にHeLa細胞を懸濁して行った。直径50μの微小白金線電極にHeLa細胞を接触させ、倒立顕微鏡上で観察した。ビデオカメラを通してTVモニターで観察、同時にビデオテープに記録した。

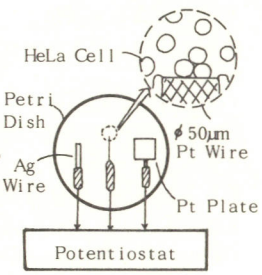


図1　実験装置

3、電極電位を-0.6Vにすると約8分後に細胞の膨潤が始まり径が大きくなった。細胞が破壊されるのに要する時間は約12分であった。死細胞をもちいた場合には上記の条件で直ちに細胞破壊が認められた（図2）。

一方、+0.6Vと-0.6Vとの電位を交互に変化する矩形波を印加すると、周期に依存して著しく異なった効果が細胞に現れることが明らかとなった。それぞれの電位を保持する時間が1分程度になると、細胞の膨潤が電位印加とともに認められ、約4分後には細胞が破壊された。すなわち矩形波の周期を短くすることによって細胞破壊の加速効果が顕著となった。矩形波の周期を長くし、各電位保持時間を5分程度にすると、-0.6Vと+0.6Vの効果が明瞭に判別できる現象が示された。以上の現象を考察し、細胞操作技術への展開を示す。

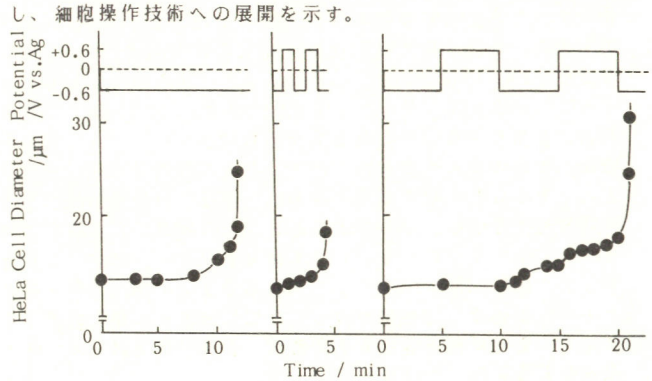


図2　HeLa細胞径の経時変化

M. Aizawa, M. Yaoita, T. Yamashita, Y. Hayakawa

E216　導電性高分子膜表面における赤血球の電位制御破壊

東工大・工　○篠原寛明、小島淳一郎、矢尾板仁、相澤益男

1．演者らは既にIn_2O_3蒸着ガラス電極など固体電極を赤血球懸濁水溶液中に浸漬し、電位設定することにより電極表面上の赤血球の吸着数を制御したり、またある設定電位以上では細胞膜を破壊できることを報告した。一方、導電性高分子膜は電位制御により表面電荷が著しく変化し、イオン移動を引き起こすことのできる新しい電極材料である。本報では導電性高分子膜表面上で細胞の状態を電位制御することを目的として、赤血球懸濁水溶液中にポリピロール膜電極を浸漬し、電位設定にともなう赤血球の状態変化を観察した。その結果-0.6Vから0.4Vvs.Ag/AgCl程度への電位シフトにより赤血球膜が破壊されることが見出された。導電性高分子膜表面上における赤血球の電気化学破壊現象の特性を明らかにする。

2．基板電極としてIn_2O_3蒸着ガラス板（In_2O_3 OTE、2cm×1cm）を用い、0.1Mのピロールと KClを含む水溶液中で定電位酸化を行い、ポリピロール膜を合成した。膜厚は重合電気量により制御した。赤血球はDodge の方法に従いヒツジ保存血より分離した。シャーレ底部にポリピロール膜および対極を固定し、赤血球懸濁水溶液を満たし、三電極法により電位制御した。倒立型顕微鏡とテレビカメラシステムを用いて、膜上の赤血球の状態を直接観察、計数した。

3．重合電気量を80mC・cm^{-2}とし、約200nmの厚みのポリピロール膜をIn_2O_3 OTE 上に合成した。十分に洗浄後、赤血球を懸濁した0.9%NaCl水溶液中に浸漬し、電位制御を行った。ボルタモグラムと膜のエレクトロクロミズムから-0.5V vs.Ag/AgClより負電位では膜は中性状態であり、より正の電位では正に荷電した状態となり、Cl^- のドーピングが進行することが示された。まずポリピロール膜の電位を-0.6V に設定した。膜上の赤血球は微小運動を行うが形態変化は認められなかった。次に-0.6Vから0Vあるいは0.2Vに電位をステップしたが、細胞の形態は変化しなかった。しかし0.4Vにステップすると赤血球膜が破壊される現象が観察された。0.6Vあるいは0.8Vに電位をステップしたところ、破壊速度が増大した。Fig. 1に電位ステップから一定時間後の膜上の赤血球の破壊された割合を、ステップ電位に対してプロットした。ポリピロール膜被覆されていないIn_2O_3 OTE では、赤血球の破壊開始電位は1.4V vs.Ag/AgCl であった。

このような低電位での細胞膜破壊現象はポリピロール膜の電気化学ドーピング現象と関連あるものと考え、重合電気量が40、80、および120mC・cm^{-2}であり、ドーピング容量が異なる膜を合成し、これらの膜上での-0.6V から0.4Vへの電位ステップによる赤血球の破壊を観察した。表面積が一定にもかかわらず、膜厚の増大にともない膜上での赤血球の破壊速度が増大することが明らかとなった。

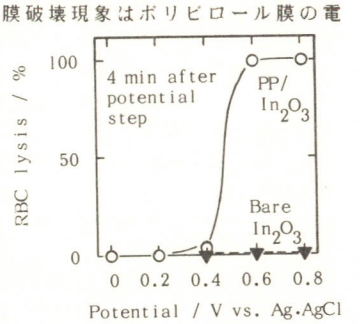


Fig.1 RBC lysis on a polypyrrole film at varied potentials.

Hiroaki Sinohara, Jun-ichirou kojima, Masashi Yaoita, Masuo Aizawa

E217

走磁性細菌の培養条件と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　°鈴木秀喜，神谷晋司，橋本幸二，松永是

1．走磁性細菌の合成する磁気微粒子は単磁区の構造をとるため、医療や磁気記録材料など、幅広い分野への応用が期待されている．演者らは淡水性走磁性細菌の生育条件、走磁性細菌から分離した磁気微粒子への酵素および抗体の固定化[1]、動物細胞への磁気微粒子の導入についてすでに報告した．今回は新たに発見された海洋性走磁性細菌の培養条件と分離した磁気微粒子のキャラクタリゼーションについて報告する．

2．海洋性走磁性細菌は沈殿物50mlと海水200mlを円柱状容器に入れ、約30日間放置することで前培養を行った。人工培養の条件を設定するために、この前培養によって得られた走磁性細菌を用いて最適生存条件を検討した．培地にはフィルター滅菌海水を用い気相の酸素濃度を0～20％（V/V）、pHを6.0～9.0、塩濃度を0.5～5.0wt％に変化させた。また、窒素源として硝酸ナトリウム、塩化アンモニウムを0.005～0.5wt％加えた。炭素源および抗生物質は前培養容器中に数種のアルコール、糖、有機酸、抗生物質の溶液を加えた．これらの各種培地に、磁石によって集菌した走磁性細菌を植菌し、走磁性細菌数の経時変化を顕微鏡に直結したVTRと磁石を用いて測定した．磁気微粒子のキャラクタリゼーションは集菌装置によって沈より直接集菌した走磁性細菌を0.2％リゾチーム溶液で1時間、5M水酸化ナトリウム溶液で12時間処理し、走磁性細菌から磁気微粒子を分離し、高分解能透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、電子線回折装置を用いて分析した．

3．海洋性走磁性細菌の最適生存条件を検討したところ、気相の酸素濃度は0.5～5.0％（V/V）が最適であり、5％（V/V）以上、または0％（V/V）では走磁性細菌は生存できなかった。また、塩濃度が2.0～4.0wt％の範囲では生存できるが、1wt％以下になると生存率は極めて低くなった．pHは7.5～8.0の範囲が生存に適しており、淡水性走磁性細菌のpH6.0～6.5と比較すると高かった．窒素源はアンモニウムイオンよりも、硝酸イオンを加えた培地のほうが生存時間が長かった．硝酸イオンの濃度は0.1～0.5wt％が最適であった。炭素源はギ酸、コハク酸、マルトースが生育を促進した．次に抗生物質の影響を調べた．走磁性細菌の菌数はペニシリンG、アンピシリンを加えると減少した．一方、セファロリジン、ナリジックスは走磁性細菌に作用しなかった．走磁性細菌より分離した磁気微粒子を高分解能透過形電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡で観察したところ、磁気微粒子は有機薄膜に包まれていることがわかった。この膜は厚さが17～33Åで、磁気微粒子を均一に覆っており、水酸化ナトリウム処理した後においても残っていた．このことより、この膜はタンパク質の他に多糖類も含んでいるものと推定された。また、透過型電子顕微鏡による観察で、磁気微粒子の形状は90％以上が六角柱であることがわかった．さらに、マグネトソームの両端のものには成長段階の磁気微粒子と思われる六角柱の上下の角を切り落とした20面体の微粒子が存在していた．さらに、磁気微粒子の電子線回折を行ったところ、純粋なFe_3O_4（マグネタイト）単結晶の散乱パターンと一致した．

1）T. Matsunaga, S. Kamiya, FEBS Lett. (in press)

H. Suzuki, S. Kamiya, K. Hashimoto, T. Matsunaga

E218

半導体微粒子の防かび効果

東京農工大学工学部資源応用化学科　°友田隆造，松永是

1．かびの繁殖は食品・建材などの分野において大きな問題である。かびの繁殖力は他の微生物を越え、またかび毒は人体に深刻な影響を与えることもある。このため、従来から抗かび剤の研究は広く行われてきたが、散布型のものが多く毒性と安定性の点で問題が多い。演者らは、大腸菌や酵母などの微生物について、光半導体微粒子による温和な殺菌法が有効であることを示してきた[1]。そこで、安全性の高い酸化チタン微粒子を用いて、光照射下でかびの生育防止を検討した。さらに、酸化チタンを表面に含有する建材・タイルなどを用いての防かび効果も検討した。

2．黒かび（こうじかび）のAspergillus nigerの胞子をMY培地で9時間振盪培養し、菌子懸濁液3.5mlに酸化チタン（TiO_2）微粒子7mgを加えて、300Wキセノンランプで光照射した。生菌数は、一定時間光照射後に懸濁液を採取し、コロニー計数法で測定した。また、TiO_2を表面に含む建材（TiO_2 10％および50％を含有するもの，各2種類），タイルも使用した。A. nigerを11時間培養後，菌子懸濁液0.3mlずつをサンプル板上に滴下した。4種類の建材各2枚およびタイル1枚について光照射を行った。湿気をもたせるために滅菌水道水を霧吹きした。かびの生育は同様にコロニー数により判定した。

3．A. nigerはTiO_2微粒子（粒子径12μm以下）混合系では，24時間後には，TiO_2を加えて暗状態に置いたときコロニーは1.7×10^2個／ml，TiO_2を加えずに光照射（$10^4\mu E/m^2\cdot sec$）したときは6.8×10個／ml，TiO_2を加えて光照射したときは1.2×10個／mlであった。つまり，TiO_2を加えて光照射した場合はTiO_2を加えない場合の1/5以下，暗状態の場合の1/10以下のコロニー数を示した。TiO_2微粒子を加えて光照射したときは，かびの菌子数は初期の状態以下に抑えられた。また，かびのみの場合には菌子の凝集する傾向が見られたが，TiO_2を加えて光照射した場合には凝集は認められなかった。このことから，TiO_2微粒子はかびの生育抑制に有効であることが示唆された。次に，建材およびタイル表面上でのA. nigerの生育を検討したところ，5種類のサンプル板について4日後までで，光照射によるかびの生育の抑制が認められた。タイルについては，光照射（$700\mu E/m^2\cdot sec$）したときは4日後にコロニー数が0.7個／cm^2で暗状態の1.4個／cm^2の半分となった。建材については，光強度を$400\mu E/m^2\cdot sec$と$700\mu E/m^2\cdot sec$の2種類で光照射を行ったところ，いずれも光照射によるコロニー数の減少が認められた。4日後では，光照射下ではコロニー数が0.9個／cm^2で暗状態の2.1個／cm^2の半分以下であるものから，光照射下で0.5個／cm^2，暗状態で0.6個／cm^2と変化がわずかなものまであった。光照射下でのコロニー数は光強度が$700\mu E/m^2\cdot sec$の方が低く抑えられ，強光の方が生育抑制効果が大きいことが示された。また，TiO_2含有量の影響については，10％含有の方が50％含有より比較的抑制効果が大きかった。A. niger以外のかびについてもTiO_2による防かび効果が認められた。さらに，TiO_2によるかびの生育抑制機構について，大腸菌や酵母の場合と比較検討した。

1）T. Matsunaga et al., FEMS Microbiol. Lett., 29, 211 (1985)

R. Tomoda, T. Matsunaga

E219

電極を用いる連続殺菌リアクター

東京農工大学工学部資源応用化学科・東海大学工学部工業化学科* ○高橋俊浩*、重松明典、平山達*、松永是

1．現在、用いられている殺菌法としては加熱、紫外線照射、酸化剤などがある。わが国では水道水の殺菌法としてはすでに知られているように塩素消毒が主流であり、この殺菌法ではトリハロメタンの生成が問題となっている。そこでこれらの殺菌法にかわる新しい方法の開発が強く望まれている。著者らは、これらの殺菌法とは全く異った殺菌法として、電極や半導体微粒子を用いた殺菌が可能であることを示した。今回は炭素電極を用いた連続殺菌リアクターで大腸菌の殺菌を試みた。

2．電極としてカーボンホイル（ユニオンカーボン社）またはカーボンクロス（ナショナルカーボン社）を用い、ネット（ポリプロピレン）やイオン交換膜を間にはさみ両極が接触しないように電極を渦巻き状にし、ガラス管に挿入し殺菌リアクターを構成した。Escherichia coli をNutrient Broth にて37℃、12時間振盪培養し、培養後、4℃、8000r.p.m.（約8000G）で10分間遠心分離し、集菌後、滅菌水にて1回洗浄後、滅菌水に再懸濁させ、1時間放置したものを試料水として用いた。菌体懸濁液の殺菌前の菌数はヘマサイトメーター及びコロニー計数法を用いて菌数が10^2cells/mlとなるようにした。このようにして調製した試料水を貯液槽に入れて、ペリスタポンプ（アト－社SJ－1211）により殺菌リアクターに物送し殺菌を行った。殺菌後の生菌数は、リアクターを通過した試料水を採取し、コロニー計数法にて測定した。

3．電極にカーボンホイルを用いた場合、電極間距離による影響を見た。電圧1.5V、流速1ml/min、電極面積190cm^2、電極間距離7mmで行った場合、定常時には35%殺菌された。一方、電極間距離が2mmのリアクターでは定常時には45%殺菌された。また両方とも電圧を加えずにリアクター内を通過した液には菌数の減少は見られなかった。次に電極面積の影響を見た。電極面積240cm^2、電圧1.5V、流速1ml/min、電極間距離2mmでのリアクターにおいて定常時には45%殺菌された。これは先の同じ条件で電極面積190cm^2のリアクターを用いた時と殺菌率は変わらなかった。流速と殺菌率についても検討した。カーボンホイルを用いた場合、電圧1.5V、電極間距離2mmのリアクター系において、流速2ml/minでは15%、1ml/minでは45%、0.5ml/minでは55%殺菌された。カーボンクロス電極を用いたリアクターで、試料水を40℃、電圧1.5Vにて反応させた場合、流速2ml/minでは55%、1ml/minでは75%、0.5ml/minでは80%殺菌された。またカーボンクロス電極を用いたリアクターで40℃、電圧1.5V、流速1ml/min、リアクター容量10mlで反応させる循環式リアクターを構成し行った場合、10分後には80%、20分後には90%、30分後には100%殺菌された（Fig.）

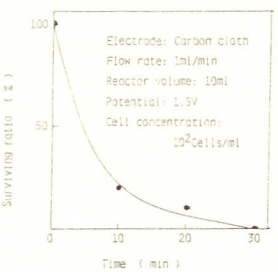


Fig. Time-coouse of surviving ratio in circulating sterilization reactor.

1) T. Matsunaga et al, Bioelectrochem Bioeneng 13 393（1984）
2) T. Matsunaga et al, FEMS Microbiol Left 29 211（1985）

T. Takamuku, A. Sigematsu, T. Hirayama, T. Matsunaga

F 会 場

光電気化学

F 104～F 121
F 204～F 219



F 104　導電性高分子をもちいたショトキーバリア型乾式太陽電池

早稲田大学理工学部　逢坂　哲彌、○船岡　英彦、山崎　英男

1、目的

湿式太陽電池はｐｎ接合を用いず安価に太陽電池を製造する方法として多くの研究がされてきたが、電極の耐久性の改良が必要な現状である。従って耐久性の点で有利と思われるショトキーバリアを利用した乾式太陽電池について、ｐ－Ｓｉ半導体と導電性高分子の組み合わせで検討を行なった。

2、実験方法

基板となる単結晶ｐ型シリコンは、抵抗率　3.75Ω・cmのものを用いた。まずｐ－Ｓｉ上にＩＴＯ(Indium Tin Oxide)を電子ビーム法により1000Å真空蒸着を行なった。蒸着は、350 ℃の基板加熱と10^{-3} Torr程度の酸素導入で行なった。この上にポリアニリンを重合被覆したが重合溶液に0.05 mol・dm^{-3} アニリンと0.1mol・dm^{-3} $HClO_4$ を含む水溶液を用い、定電位酸化重合法によって成膜を行なった。ポリアニリン膜厚は重合通電量で制御した。さらにポリアニリン上に反射防止膜と集電膜としてＩＴＯを被覆した。光源には500 Wのキセノンランプを用い、アクションスペクトルの測定は干渉フィルターを用いて行なった。

3、結果

ＩＴＯ／ｐ－Ｓｉ電極で電池を組んだ場合、光電流、光電圧ともに非常に小さい値である。　しかし、その上にポリアニリンを被覆することによって光電流、光電圧ともに大きな値が得られた。　ポリアニリンの膜厚を、1 mC・cm^{-2} から37mC・cm^{-2} まで制御してその電極の電池特性を調べた結果、膜厚が厚くなるに従い、膜自身による光の吸収の増加とポリアニリン膜の直列抵抗の増加によりエネルギー変換効率に減少がみられた。ポリアニリン膜はショトキーバリアを形成するために必要な条件であるが、膜厚はできるだけ薄い方が良好な結果が得られることがわかった。

図は効率の良好であった1 mC・cm^{-2} のポリアニリンを被覆した電極の電池特性を示す。短絡光電流　14.7 mA・cm^{-2}、開放電圧 210 mV でエネルギー変換効率1.85％を得た。この電極を用い、最大効率となる抵抗において電池を組み、その長期安定性を調べたところ、100時間後でも光電流値はほぼ初期値に近い値であった。ポリアニリン被覆、ショトキーバリア型乾式太陽電池は、膜厚が薄い程効率が良く、その電極の耐久性はすぐれていることが確認できた。また、電極の耐久性試験は現在でも計測中である。

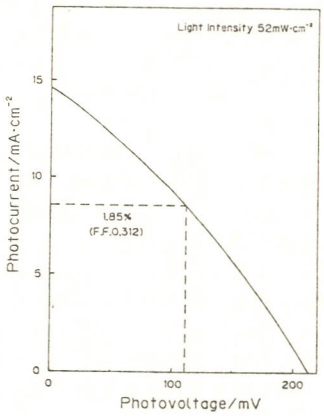


Fig. Photocurrent-voltage curve for ITO/PA(1mC)/ITO/p-Si electrode.

T. Osaka, H. Funaoka, H. Yamazaki

F 105　LB膜中における $Ru[bpy]_3^{2+}$ の蛍光挙動

東京工業大学工学部　青木克徳，西山勝彦，藤平正道

1．目的　半導体に吸着した色素の励起によって起こる界面での電子移動は，写真の増感や光エネルギー変換の研究において重要である。本研究では色素分子の配向を制御できるLB法を用いて，$Ru[bpy]_3^{2+}$ 誘導体のLB膜中における蛍光挙動を定常光と1ns パルスレーザーにより検討した。

2．方法　C_9 のアルキル基を2本持つ $Ru[bpy]_3^{2+}$ 誘導体を用い，石英または半導体基板上にLB膜を積層した。必要に応じて，アラキン酸との混合膜を用いた。基板と色素分子間のスペーサーとしてはアラキン酸またはそのCa塩，あるいはシラン化剤を用いた。定常光の蛍光スペクトルは，日立850型分光蛍光光度計にて測定した。蛍光減衰曲線はナノ秒のNdレーザー励起色素レーザーを用いて測定した。

3．結果　(1)定常光　Ru濃度30 mol％（Ruとアラキン酸の混合比3：7）におけるLB膜 $Ru[bpy]_3^{2+}$ の定常光蛍光強度Iと色素分子ー半導体基板（SnO_2）間距離との関係を，Fig.1に示す。蛍光強度は620 nmにおける値であり，膜を累積しない基板のIを差し引いてある。アラキン酸を1層積層した場合のIは1層以上のアラキン酸を累積した場合のIとほぼ同じであり，SnO_2 基板からおよそ50Å離れた励起状態にある $Ru[bpy]_3^{2+}$ では，半導体への電子移動が起らないことを，示している。

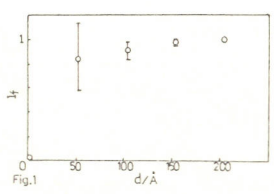


Fig.1

(2)ns パルスレーザー

Fig.2は Ru濃度を変化させた時の，石英基板上の Ru単分子膜の蛍光減衰曲線を示す。Ru濃度の増加に従って速い成分が増加していくことがわかる。この濃度消光は Ru錯体間の相互作用を表わすと考えられる。基板表面における Ru濃度は，基板に膜を移し取る時の膜圧を変化させることによっても変えることができる。Fig.3は Ru濃度 100 mol％における石英基板上の Ru単分子膜の蛍光減衰曲線の表面圧依存性を示す。表面圧の増加に従って，速い成分が増加していくことがわかる。この結果から，Ru膜は水面上で，膜圧の増加に従って，徐々に分子配向を密に充てんしてゆくと考えられる。

Fig.4は，SnO_2 基板上においてアラキン酸を1層，Ru濃度5 mol％の Ru膜を2層積層した場合の蛍光減衰曲線を示す。石英基板上の同濃度の Ru膜と比較するとやや短い蛍光寿命が得られた。Ru膜を直接 SnO_2 に累積した場合の蛍光減衰曲線は，測定できなかった。

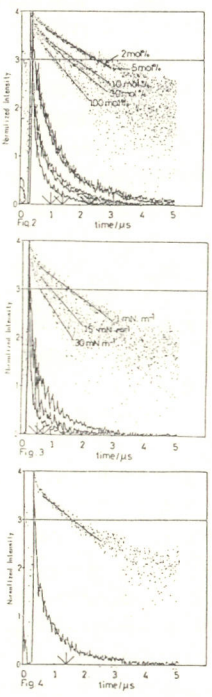


Fig.2　Fig.3　Fig.4

K. Aoki, K. Nishiyama, M. Fujihira

F 106

Decatungstoeuropate イオンの光酸化還元反応

（東工大資源研）　山瀬利博　○成毛治朗

1．Eu^{3+} をヘテロ原子として含むポリ酸イオン $EuW_{10}O_{36}^{9-}$（以下 EuW_{10} と略記）は、固体および溶液において、光励起による Eu^{3+} のケイ光が見られることが知られている。例えば、10^{-4} M $Na_9EuW_{10}O_{36}$ の D_2O 溶液は 0.2～0.5 の高い発光効率を持っている[1]。このポリ酸イオンの励起スペクトルは、Eu^{3+} の直接励起帯と、ポリ酸イオンの O→W　LMCT 励起帯からなり、後者の場合、LMCT 励起エネルギーが Eu^{3+} に分子内移動することにより発光する。一方、ポリ酸イオンは、O→W　LMCT 励起により、例えばメタノールを酸化しポリ酸イオン自身は還元される光酸化還元反応が起こることが知られている。従って EuW_{10} の光反応を考えた場合、LMCT 励起エネルギーは、①Eu^{3+} への移動と発光　②他物質との酸化還元反応　の2つの競争的過程をたどることが考えられる。そこで我々は EuW_{10} の光反応について、LMCT 励起エネルギーの Eu^{3+} への分子内移動が、アルコールとの光酸化還元反応により、どのように影響を受けるかについて類似の構造を持つ $W_{10}O_{32}^{4-}$ の光反応と比較しつつ考察することを試みた。

2．反応溶液は 0.5～10 mM $Na_9EuW_{10}O_{36}$ の 10% CH_3OH 水溶液を用い、光源として超高圧水銀ランプの全光を用いた。光反応により生成した HCHO，W^V，H_2 は、それぞれ既報の方法により定量された[2]。

3．1mM EuW_{10} と 10% CH_3OH との光酸化還元反応により生成した HCHO，W^V，H_2 量の光照射時間による変化を Fig.1 に示す．HCHO に対して、W^V 生成量は化学量論的な値（$W^V/HCHO=2$）に対して 1/5～1/10 と小さく、また H_2 発生も非常に少なかった．EuW_{10} 濃度を 5～10 mM とすると量論値の 1/2 程度にまで増加したが、依然一致しなかった。光反応に伴い、吸収スペクトルは 630 nm，1100 nm 付近に吸収極大が現れた（Fig.2）。5～10 mM EuW_{10} ではこれらの吸収とともに～500 nm 以下にブロードな吸収帯が見られた。また 1100 nm～の極大は 0.5 mM EuW_{10} において 1040 nm にシフトした（Fig.2）。Eu^{3+} の f→f による発光スペクトル強度は光反応とともに減少したがスペクトルの形に変化はなかった。HCHO 生成の量子収率は $\Phi_{HCHO}\approx10^{-3}$（$[CH_3OH]=2.5$ M）であり、$W_{10}O_{32}^{4-}$ での $\Phi_{HCHO}=0.1$（$[CH_3OH]=2.5$ M，PH=2）に比べ非常に小さい。これは O→W LMCT 励起エネルギーの大部分が Eu^{3+} へ分子内移動あるいは別の経路で失活していると考えられる。特に HCHO/W^V 比が化学量論からずれることから別の酸化還元反応の存在が示唆された。これは還元種として $E_{\frac{1}{2}}=-0.43$ V vs Ag/AgCl を示す種の存在からも支持され詳細を検討中である。

1) Ballardini, R et al., Inorg. Chem., 23, 300 (1984)　2) T. Yamase et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1986 in press

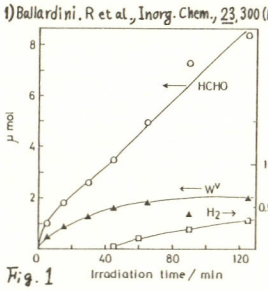


Fig. 1

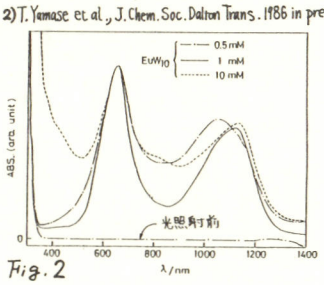


Fig. 2

Yamase Toshihiro　Naruke Haruo

F 107

フォトボルタイック共同分光増感効果を利用するポルフィリン光電池

広島大学総合科学部・山下和男、中谷健二　愛媛大学理学部・鈴木仁美

1．目的　有機太陽電池の高効率化を目指して、亜鉛フタロシアニン（ZnPc）と 5,10,15,20-テトラ(キノキザリル)ポルフィリン［T(quinoxalyl)P］の有機 p－n 接合界面光機能を利用する光電池を作製し、その特性を明らかにする。

2．方法　真空蒸着法により、Au/ZnPc/T(quinoxalyl)P/Al および Au/ZnPc/Al のサンドイッチ型セルを作製した。光電流アクションスペクトルの測定はマイコンにより自動化し、金属／ポルフィリン界面への入射光強度が一定になるように補正した。

3．結果　Al/ZnPc Schottky 界面を利用したサンドイッチ型セルと、T(quinoxalyl)P/ZnPc 界面を利用した p－n 接合型光電池の作用スペクトルを Fig.1 に示す。ここで、光照射は共に Al 側から行い、光電流は Al の透過率を補正した一定光強度（2.70×10^{13} photons cm^{-2} s^{-1}）のもとに規格化されている。p－n 接合型では Schottky 型の光電流にプラスしてポルフィリンの光吸収に起因する、いわゆるフォトボルタイック共同分光増感効果による光電流が発生している。この p－n 接合型電池の膜厚依存性を Fig.2 に示す。約 70 Å のところが光電流に対して最適厚さのようである。この電池の太陽光捕捉率は、ZnPc を用いた Schottky 型のものに比べて約 2.2 倍向上している。また光電流量子収率（φ）は照射光、およびポルフィリン膜の吸収光量に対してそれぞれ 445 nm で 30 %、および 71 %である。これらの値は前回報告した ZnPc/テトラピルジルポルフィリン p－n 接合型電池の値に比べてかなり大きく高効率である。また、太陽高捕捉率を比較すると 1.6倍になっている。光起電力は約 1 V に達し、F.F. を 0.25 とすると、エネルギー変換効率（ψ）は単色光（445 nm）ながら約 2.9% になる。この量子収率の増加が何に起因するのかを酸化還元電位の測定などからも考察し、バンドモデルを推定してみる。

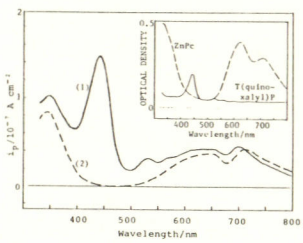


Fig. 1. Photocerrent action spectra of (1) Au/ZnPc(500Å)/T(quinoxalyl)P (70Å)/Al and (2) Au/ZnPc(500Å)/Al cells, where illumination is made through the Al electrodes. The inset shows optical absorption spectra of the ZnPc(500Å) and T(quinoxalyl)P(70Å) films used in the sandwich cells.

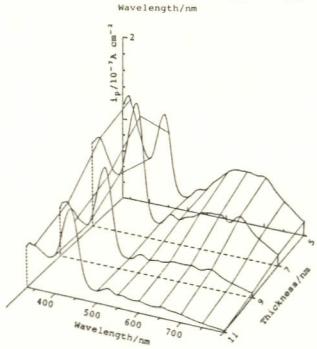


Fig. 2. Dependence of photocurrent action spectra for Au/ZnPc(500Å)/T(quinoxalyl)P/Al cells on thickness of T(quinoxalyl)P film, where illuminayion is carried out through the Al electrode.

Kazuo Yamashita, Kenji Nakatani, Hitomi Suzuki

F 108

catena-μ-ジメチルジチオオキサミダト銅錯体の修飾電極の光応答

徳島大学工学部　宗森延子　○神田精一　金崎英二

目的　光電極には真性あるいは不純物半導体の他に修飾膜が数多く研究されている。それらの第一は、可視光に対する分子吸光係数が大きく、基板上に単分子膜またはそれに近い薄膜を形成し、分光増感作用を示すもので、機構的には電子エネルギーの励起状態が活性種であると推定される。第二には膜を形成する化合物がそれ自体光 redox反応をし、その生成物が基質電極と電子授受をする場合である。この場合、膜内部での電荷の移動は、イオン電導的あるいは redox種間のホッピング的で、半導体的であるとは限らない。

我々は化合物半導体として配位高分子を対象として研究して来たが、[7] 従来それを電気化学的な電極物質とすることは出来なかった。 Padova 大学のグループが最近ジチオオキサミドと銅電極の電気化学的反応で銅電極表面をその半導体膜で修飾することに成功した。[2] しかもそれらは光応答を示した。ただその安定性は大きなものではない。我々は彼らの同意の下にジチオオキサミドのN,N'二置換誘導体群の銅配位高分子膜を銅電極表面に作ることにした。その手始めに表題の誘導体からはじめたので報告する。

方法　N,N'-ジメチルジチオオキサミド溶液は二回蒸留水70%とメチルセロソルブ30%の混合溶媒を用いて調製し、支持電解質として約0.1MLiClを用いた。銅電極(0.3㎠) は修飾前に研磨用アルミナで磨き、2M塩酸で洗った。修飾電極は配位子溶液中でa) 窒素ガス吹き込み下　b) アルカリ性 (pH≒9)　c) 酸素ガス吹き込み下で銅電極を-0.7～-0.9V vs. SCE で電解することにより得られ、各々の電極についてその光電流を測定した。

結果　上記a) b) c) 三法で生じた膜はIRスペクトルよりN,N'-ジメチルジチオオキサミダト銅(II)であることを確認した。これらの膜は電極に密着していてほゞ一様の茶褐色もしくは黒色で一部干渉色を有しており、-0.5～-0.75V vs. SCE で安定で、いずれも光活性でp-型半導体の性質を示し(Fig. 1)、それらの光電流の波長特性は酸化銅付の銅電極のそれとは異なっている (Fig.2)。また、短時間修飾膜を空気中に保持すると、光電流は増大するが、その安定性は改善されず、一回目の掃引の結果光電流値は半減し、それ以後ほぼ一定になる。

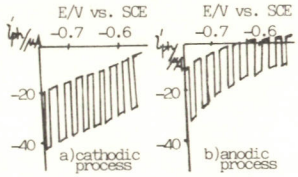


Fig.1 Voltamograms under chopped white light for filmed electrode

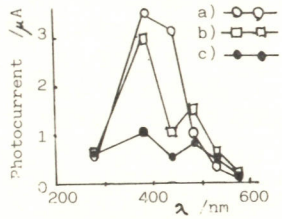


Fig.2　λ-photocurrent
a)"CPMER",2h,in water
b)"CPMER",2h,in air
c)CuO

① S.Kanda, A.Suzuki,and K.Ohkawa, I & EC Product & Development ,12,88(1973).

② F.Decker,M.Fracastro-Decker,G.Zotti and G.Mengoli, Electrochimica Acta ,30,1147(1985)

N. Munemori　S. Kanda　E. Kanezaki

F 109

白金担持酸化チタンによるアルコール類の光触媒反応

京都大学工学部　°大谷文章・柿本正也・西本清一・鍵谷勤

1. 半導体による光触媒反応は、太陽光エネルギーによる水の分解の観点から精力的に研究が行われた結果、ほとんどの報告例が水溶液中の反応であり、有機溶媒中での反応は数少ない。ここでは、白金担持酸化チタンを懸濁させた無水アルコール中における光触媒反応について述べる。

2. 白金黒担持(5wt%)酸化チタン(TiO2/Pt；50mg)を基質(100μmol)を含むアルコール5cm³に懸濁させ、アルゴン下で400W高圧水銀灯の紫外光(>300nm)を20h照射した。

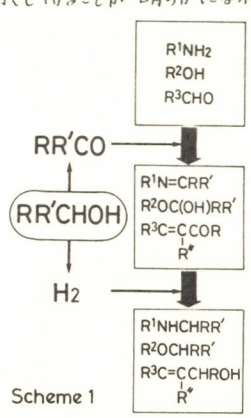
3. アルコール単独系の反応――主反応としてアルコールの脱水素反応が起り、ほぼ等量のH2とカルボニル化合物が生成した。アルコールの脱気が十分でないと、酸素と白金黒の作用により光照射をしなくてもカルボニル化合物が若干量生成した。

アミンあるいはアンモニア添加系の反応――N位にアルコールのアルキル基が置換する反応が起った。アンモニア(ガス)を導入)からは効率よく3級アミンが生成した。Table 1にあげた以外の、2級アルコールや、メトキシ，アリル等の置換基をもつアルコールからも高収率でN-アルキル化物が得られた。

酸性条件下での反応――イソプロピルアルコール，ブタノールに少量の塩酸あるいは硫酸を加えて反応させると、前者からはアセトンとともに対称エーテルが、後者からはアセタールが得られた。対称エーテルはScheme 1に示す中間体ヘミケタールが水素添加分解されて生成したものと考えられる。

塩基性条件下での反応――ベンズアルデヒドを基質としてエタノール中、塩基性条件下で反応させると、ケイ皮アルデヒドと少量のケイ皮アルコールが生成した。エタノールの光触媒反応で生じたアセトアルデヒドがベンズアルデヒドと交差アルドール縮合した結果、ケイ皮アルデヒドが生成し、さらにその一部が水素添加されてケイ皮アルコールが生成したと考えた(Scheme 1)。

以上示したように、アルコールの光触媒反応により活性な中間体を発生させ、これを後続暗反応で利用することで、N, O, C位でのアルキル化を進行させ得ることが明らかになった。



Scheme 1

Table 1　Photocatalytic Alkylation

Substrate	Alcohol	Product	/μmol
			84[a]
			72
	CH_3OH		93
NH_3			25
NH_3			60
NH_3			41
			69
			5
—[b]			25
—[b]			
			-30

[a]5h irradiation. [b]Acidic conditions. [c]In the presence of CH_3CH_2ONa.

B. Ohtani, M. Kakimoto, S. Nishimoto, and T. Kagiya

F 110

TiO_2 光触媒上のクラフトリグニンの挙動

（神奈川大・工，東大・工*）　○小早川紘一，中村茂夫，藤嶋　昭*

1．クラフトパルプ製造時に多量に生じるクラフトリグニン（KL）から有用物質を回収することを目的として、TiO_2 光触媒上のKLの挙動を検討した。

2．東京化成工業のKL（アルカリ）を試料とした。氷中に浸した50mlのビーカーに、KL溶液（0.2g/l）20mlと TiO_2 粉末（フルウチ化学，99.9%，300メッシュ）0.5gを加え、かきまぜながら上方から500W超高圧水銀灯光を照射した。反応生成物はHPLCで分析した（充てん剤：日立3056・シリカODS，カラム：4ϕ×150mm，溶離液：0.05%リン酸〔アセトニトリル－水：15容－85容〕，1ml/分）。気体生成物の検討は閉鎖系で行い（溶液70ml）、生成物はGCで同定、定量した。

3．開放系における実験結果を図1に示した。280nmの吸光度はリグニンの定量のために用いられるが、光照射5時間でKLの光触媒分解が終ったことが示される。溶液に窒素を吹き込んでもpHが少し高くなるだけで、溶液のpH低下は不揮発性の酸性物質の生成によるものであった。HPLCではバニリンのような単純な芳香族化合物の生成は認められず、保持時間60秒と90秒の物質が、光触媒反応の進行とともに急激に生成し、その後急速に消失することが示された。バニリン、プロトカテキュ酸のようなリグニンモデル化合物を、電解酸化あるいは TiO_2 光触媒で酸化すると、生成物は60秒と90秒の付近にHPLCピークを示した。KLの光触媒反応生成物はそのような化合物の二量体類と考えられる。

気体生成物はメタンとエチレンであった（図2）。TiO_2 光電極上のKLの反応でもこれらの気体が生じたことから（生成量，エチレン>メタン）、メタンやエチレンはKLと正孔の反応によって生じたと考えられる．KL溶液に酸素を飽和すると、還元反応剤が促進され、光触媒反応速度が増加し、気体生成量が増大した。メタン生成量の著しい増大は、酸素の還元で生じたヒドロキシルラジカルもメタン生成に関与していることを示唆している。

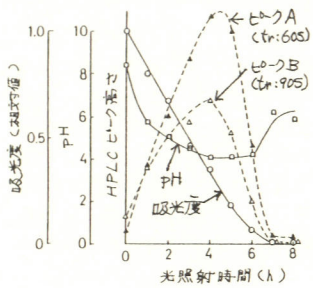


図1　KL溶液の吸光度（280nm）、pH，反応生成物のHPLCピーク高さの光触媒反応時間による変化（開放系）

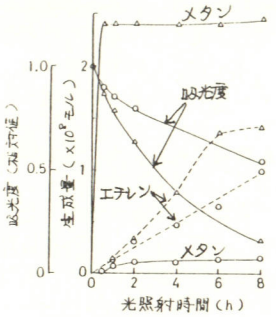


図2．KL溶液の吸光度（280nm）と気体生成物の生成量の光触媒反応時間による変化（閉鎖系）
○：酸素自然溶存量
△：酸素飽和

Koichi KOBAYAKAWA, Shigeo NAKAMURA, Akira FUJISHIMA

F 111

TiO_2 微粒子の発光過程と光触媒作用（II）

（分子科学研究所）　○橋本　和仁、　平本　昌宏、　坂田　忠良

1。　前回我々は、TiO_2 粉末を真空中で光励起すると常温で 500 nm 付近にピークを持発光が観測され、その励起スペクトルは 380 nm 以下のバンドギャップ励起に基ずくものと、 400 nm～ 500 nm の表面準位あるいは不純物準位励起に起因するものからなっており、さらに前者は酸素、水蒸気の導入により著しく消光されることを報告した。　今回は、系に種々の気体を導入し発光の強度変化を調べ、また、発光減衰、時間分解スペクトルの測定等も行い発光の機構について調べた。

2。　TiO_2 粉末は市販のもの（フルウチ化学、ルチル）を用い、必用に応じて空気中 500°C で 90 分間加熱処理した。　発光の測定方法は先に報告したのと同じであり今回は省略する。

3。　可視光励起で観測される発光は熱処理や種々の気体の導入で殆ど影響を受けなかった。　一方、バンドギャップ励起の場合は TiO_2 の熱処理により発光強度は大きく減少した。　これに水蒸気を導入し、その後排気すると強度はほぼ熱処理前に戻った。

このような処理を行った系に種々の気体を導入した時の発光強度の相対値を表1に示す。光励起 TiO_2 に対し良い電子アクセプターとなる酸素で激しく発光強度は減少し、また良い電子ドナーとなる (3)～(6) の気体でも消光された。　しかし、良いドナーであるアルコールでは却て強度は増加した。

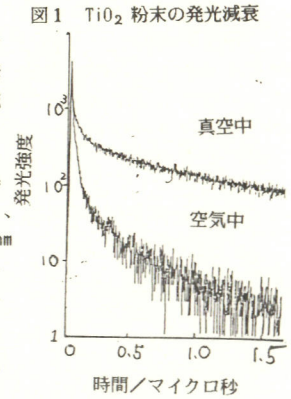
表1　種々の気体存在下での発光強度

気体	相対強度
(1) 真空(*)	1.0
(2) 酸素(**)	0.05
(3) 水 (**)	0.2
(4) 過酸化水素水(**)	0.2
(5) 酢酸 (**)	0.8
(6) TEA(**)	0.5
(7) メタノール(**)	1.5
(8) エタノール(**)	1.5
(9) ベンゼン(**)	1.0

(*) 10 Torr　(**) 室温飽和蒸気圧
励起光 330 nm，観測波長 500 nm

一方、発光減衰は図1に示すように非指数関数的である。　酸素下では初期強度は殆ど変化せず、減衰速度が強度変化に対応して増加した。　また、時間分解スペクトルを測定すると 10 ns から 10 μs の時間領域では単一のスペクトルであり、10 ns 以下の速い領域でのみ約25 nm 短波長シフトが観測された。　これらから、バンドギャップ励起の際に観測される発光は表面現象に基ずくものと考えられる。　以上の結果を説明するため我々は次のようなモデルを考えている。　すなわち、この発光は半導体の光励起により生じた表面に捕捉された電子、あるいはそれが表面のプロトンと反応して生成した表面吸着水素原子と、比較的表面近傍に捕捉された正孔との再結合発光に起因する。　このモデルによると電子アクセプターあるいは水素原子の捕捉剤が表面に存在すると消光が観測されることになる。　表1の (3)～(6) の気体では正孔により酸化されて生成する中間体（CH_3 ，OH・など）がアクセプターとして作用すると考えられる。　アルコールの場合はこのようなアクセプターは存在せず、却て電流2倍効果で知られているように酸化中間体が半導体に電子を注入することに依り、表面にトラップされた電子あるいは表面吸着水素原子の濃度が増加していると考えられる。現在このモデルの妥当性を更に検討中である。

図1　TiO_2 粉末の発光減衰



F 112

半導体上における有機物の光触媒反応

東京大学工学部　°山形　定，藤嶋　昭

1．半導体光触媒を新しい有機合成法として考える場合，その反応機構を明らかにすることは，反応をデザインする上で重要である。我々は既にスピントラップ法を用い，TiO_2上でのアルコールの光触媒反応について検討し，アルコールから生じたラジカルをＥＳＲで検出したと報告した。[1] しかし，アルコールが価電子帯の正孔と直接反応するのか，H_2OやO_2由来のラジカル種を介して反応するのかなどについては明らかでなかった。ここでは，CdS，Si処理TiO_2を用いて有機物からどのようにしてラジカルが生成するかを検討する。

2．光触媒粉末，有機物，スピントラップ剤の混合液をキャビティにセットし，光照射前後のＥＳＲスペクトルを観測した。スピントラップ剤は，5,5dimethylpyrroline-N-oxide (DMPO) を用いた。TiO_2表面のSi処理にはトリクロロメチルシランで表面OH基を置換した。

3．Fig.1に光触媒としてCdS，有機物としてEDTA-$2NH_4$ あるいはメタノールを用いた時，光照射後に得られたＥＳＲスペクトルを示す。Harbour らはCdS-EDTA の系では光照射によって伝導帯へ励起された電子がO_2を還元しO_2^-を生成，このO_2^-がDMPOによってトラップされスピンアダクトを与えると報告している。[2] 有機物としてメタノールを用いた場合にはEDTA の時と異なったスペクトルが得られた。EDTA，メタノールはどちらも光励起によって生じた価電子帯の正孔へ電子を与える犠牲試薬として作用していると考えられるが，両者でトラップされるラジカルが異なるということより，生成したO_2^-はEDTA が存在しても安定であるのに対し，メタノールとは反応し異種のラジカル種を生成している，即ちO_2がメタノールの光触媒反応に関与していると考えることができる。しかし，有機物の光触媒反応がO_2^-を経なくとも起こることはN_2置換した系でも種々の光触媒反応が進むことより明らかである。水溶液中の反応では，H_2O が・OH源となっていることは，有機物水溶液中で・OHがスピントラップされることからも，十分考えられる。

表面OH基を$OSiCH_3Cl_2$基で置換したTiO_2がH_2Oのないt-BuOH中で光照射された場合にも，スピンアダクトが生成することは，価電子帯の正孔が・OH以外のラジカルを介して，あるいは直接有機物と反応することを示唆している。



Fig.1 ESR spectra of spin adducts obtained photocatalytically. (a);CdS-EDTA $2NH_4$-DMPO (b);CdS-MeOH-DMPO

1) 山形，藤嶋，本多，日本化学会57春季年会 2M31 (1986)
2) J.R.Harbour and M.L.Hair, J.Phys.Chem., 81, 1791 (1977)

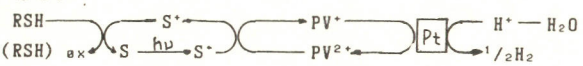
Sadamu Yamagata　Akira Fujishima

F 113

コロイド状ＣｄＳからの光電荷移動反応

○山口　克彦・野坂　芳雄・藤井　信行・三山　創　（長岡技術科学大学）

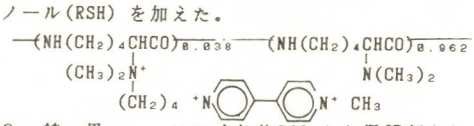
1．目　的　　近年、太陽光エネルギー利用の観点から、光合成系モデルによる高エネルギー物質への変換の研究が盛んに行なわれている。特に水の可視光分解による水素と酸素の生成が注目されている。このようなモデルの一つに下記のスキームがある。



電子ドナー　光増感剤　電子移動媒体　触媒　生成物

我々は上記の光増感剤にコロイド状CdS を用い、その保護剤として電子移動媒体として既に報告した ビオロゲン側鎖を有するナイロン[1]を用いてその光電荷移動反応について調べた。

2．実　験　　コロイド状CdS は保護剤を含む$CdCl_2$ 水溶液に等モルのNa_2S水溶液を加えて調製した。保護剤としては下に示すPV4(3.8)を用いた。また電子ドナーとしてメルカプトエタノール(RSH) を加えた。



3．結　果　　コロイド状CdS から保護剤として用いたポリマー側鎖のビオロゲンに光電荷移動が起こり、このポリマーが電子移動媒体として働くことを確認した。図１に調製したコロイド状CdS の可視紫外吸収スペクトル（破線）とCdS からポリマー側鎖のビオロゲンへの光電荷移動のアクションスペクトル（実線）を示した。　ポリマー濃度の低い場合では、400nm より短波長側で量子収率が減少する傾向を示すが、ポリマー濃度を増すと短波長側での量子収率の減少を示さない。また、定常光照射でのコロイド状CdS からポリマー側鎖のビオロゲンへの光電荷移動と光強度の関係を調べた結果、光強度を増すと量子収率が減少することを確認した。この現象はまたレーザーフラッシュホトリシスによっても確認した。図２にその結果を示す。右図のように、レーザーフラッシュホトリシスにおいても励起光強度の増加および励起光の波長が短くなると量子収率が減少することを確認した。また、この実験結果と反応速度論によるシミュレーションとはよい一致を示した。

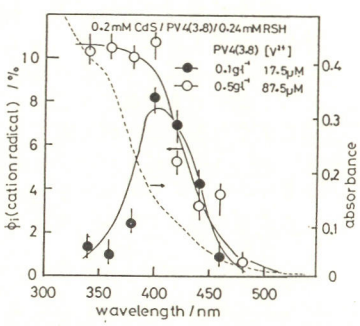


図１

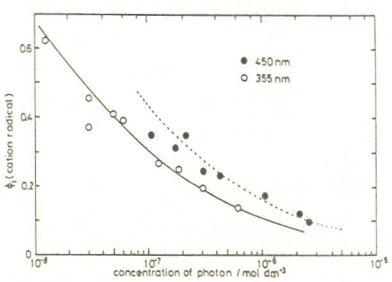


図２

1) H.Miyama, et al., J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed., 21, 945 (1983)

K.Yamaguchi, Y.Nosaka, N.Fujii, H.Miyama

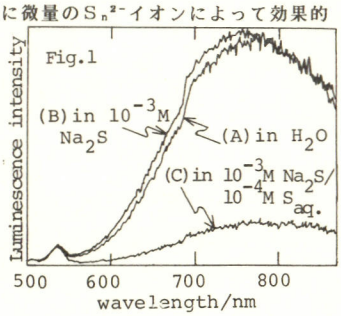
F 114　ＣｄＳ微粒子の発光ダイナミクスと表面電子移動

分子研　　○平本昌宏・橋本和仁・坂田忠良

１．目的　半導体と溶液中のレドックス種との間の電子移動は、光電極・光触媒反応の基本的な過程であり興味深い。半導体の発光の測定は、このような過程を研究する有力な方法である。本講演ではｐｏｒｏｕｓ　ｖｙｃｏｒ　ｇｌａｓｓ　（ＰＶＧ）に担持したＣｄＳ微粒子の発光について、溶液中の種々のレドックス剤による消光と、その時発光減衰が受ける影響について報告し、更に消光と表面電子移動との関係について議論したい。

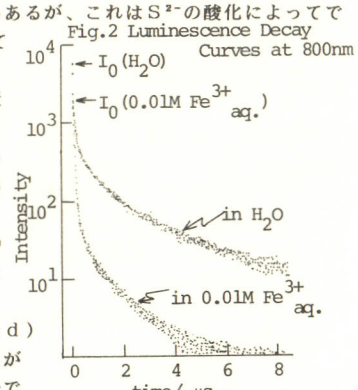
２．方法　ＣｄＳ微粒子は、ＰＶＧを０．１Ｍ酢酸カドミウム水溶液に５分間、次いで０．１Ｍ硫化ナトリウム水溶液に２分間浸して担持した。担持後、Ｈｅ気流中５００°Ｃ３０分熱処理した。定常光励起による発光スペクトルの測定及び、ナノ秒レーザー励起による発光減衰の測定を光子計数法によって行なった。

３．結果と考察　ＣｄＳ／ＰＶＧは、８００ｎｍ付近にピークをもつ赤い発光を示す（図１Ａ）。この発光は溶液中にS^{2-}イオンが微量存在しても消光されないが、さらに微量のS_n^{2-}イオンによって効果的に消光される（図１Ｂ，Ｃ）。S_n^{2-}の他に、Fe^{3+}，メチルビオローゲンなどによっても消光されるが、これらは電子受容体である。一方、乳酸，亜硫酸Fe^{2+}などの電子供与体は、ＣｄＳの価電子帯にできた正孔によって容易に酸化されることが良く知られているが、赤い発光を消光しない。これらの結果から、ＣｄＳの赤い発光は、電子受容体によって消光されることが明らかになった。高濃度では、S^{2-}の様に消光をおこす電子供与体もあるが、これはS^{2-}の酸化によってできたS_n^{2-}が消光の原因になっていると考えれば説明できる。



電子受容体の存在が発光減衰に及ぼす影響をFe^{3+}を例にとり図２に示した。消光は主として初期強度が減少する静的なものであることがわかる。

以上の結果から、赤い発光の発光センターは、$Cd_{vacancy}$とハロゲンが会合したＳＡ（ｓｅｌｆ－ａｃｔｉｖａｔｅｄ）センターとして説明できることがわかった（図３）。このモデルでは、消光は伝導帯の電子がハロゲンドナー準位にトラップされる過程（発光過程）と、ＣｄＳ表面にある電子受容体に移動する過程（界面電子移動）が競争することによっておこる。消光の度合いは、この界面電子移動の速度と関係している。



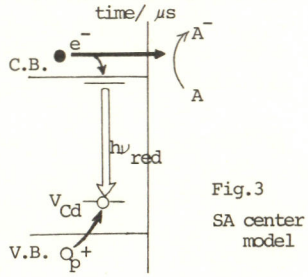


Fig.3 SA center model

Masahiro HIRAMOTO, Kazuhito HASHIMOTO, Tadayoshi SAKATA

F 115　白金担持したCdS及びCdSe粉末上での光触媒反応に対する電気化学的考察

大阪大学 基礎工学部　　○花房幸司・松村道雄・坪村宏

１．白金担持CdS光触媒上で亜硫酸塩水溶液からの水素発生は非常に効率よく起こるが、液中に少量のＥＤＴＡを添加すると光触媒の耐久性が著しく向上することを先に報告した。[1]この際のCdS上での亜硫酸イオン及びＥＤＴＡの反応性の違いをCdS焼結体電極を用いて調べた。また、白金担持CdSe粉末によっては、ふつう光触媒反応による水素発生は起こらないが、液中に少量のＥＤＴＡを添加すると、水素発生が起こるようになった。この原因についてもCdSe電極によって検討した。

２．白金担持CdS光触媒は、CdS粉末を窒素気流中、700℃、2時間熱処理した後白金粉末を加えふりまぜて担持した。白金担持CdSe光触媒はCdSe粉末を窒素気流中、550℃、2時間熱処理した後、同様に白金を担持した。CdS，CdSeそれぞれについて焼結体をつくり電極とした。

３．各種水溶液中でのCdS電極のＩ－Ｖ曲線を図１に示した。CdSの光アノード溶解によるもの(a)と比べて液中にＥＤＴＡ(b)や亜硫酸塩(c)を加えると光電流の立ち上がりが負にシフトしており、CdS上でＥＤＴＡや亜硫酸イオンが正孔によって酸化されやすいことがわかる。なおＥＤＴＡを加えた場合には飽和光電流の増大が認められ、ＥＤＴＡの酸化により光電流倍増効果が生じていることがわかる。亜硫酸塩の水溶液にＥＤＴＡを添加した場合には光電流の立ち上がりがさらに負にシフトすることがわかった(d)。Mott-Schottky-plotを行うとＥＤＴＡの添加によりCdS電極のフラットバンド電位が負にシフトすることが認められ、このことが光電流の立ち上がりのシフトの原因になっていることがわかった。また亜硫酸塩とＥＤＴＡの共存下の飽和光電流には増大が認められない。これは両者の共存状態では亜硫酸イオンの酸化が優先的に起こることを示唆する。

CdSe電極の場合にも亜硫酸塩を加えると光電流の立ち上がりが負にシフトする（図２b）。しかしこの場合には理論的水素発生電位とほとんど同じであり、このことが光触媒系で水素発生が起こらない原因と考えられる。液中に少量のＥＤＴＡを添加すると、この場合にもCdSと同様に光電流の立ち上がりがより負にシフトした。このようなフラットバンド電位のシフトの結果、白金担持CdSe光触媒においても亜硫酸塩水溶液に少量のＥＤＴＡを添加すると500W水銀灯照射下 2.7ml/hの速度で水素発生が起こるようになった。

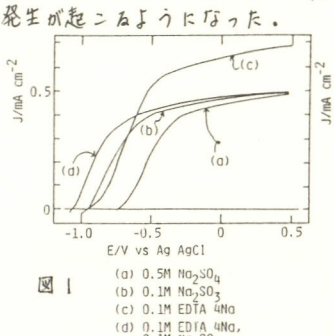


図１
(a) 0.5M Na_2SO_4
(b) 0.1M Na_2SO_3
(c) 0.1M EDTA 4Na
(d) 0.1M EDTA 4Na, 0.1M Na_2SO_3

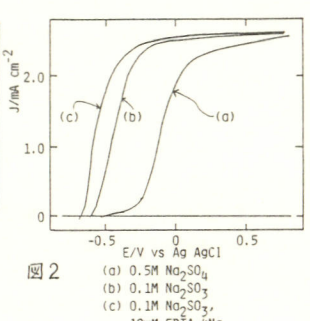


図２
(a) 0.5M Na_2SO_4
(b) 0.1M Na_2SO_3
(c) 0.1M Na_2SO_3, 10mM EDTA 4Na

K. Hanafusa　M. Matsumura　H. Tsubomura

1) 大西ら，第52日本化学会春季年会・2M38

F 116　硫化・酸化処理したLaNi$_5$の光触媒特性

化学技術研究所　○上田 寿・米村道子・関根忠雄

水素を吸蔵する金属間化合物の研究は最近非常に活発に進められており、エネルギー貯蔵、ヒートポンプ、水素精製などへの応用が進行している。金属水素化物のうちでも、LaNi$_5$の水素化物をエネルギー貯蔵合金として実用化する場合の問題点として、水素化物の粉末化現象がある。しかしLaNi$_5$をニッケル系触媒の原料として使用するという見地からすれば、この粉末化現象は必ずしも苦にならないであろう。

本演者等は、酸化物粒子を、硫化・酸化処理することにより、可視光で作用する光触媒を作成する事を試してきた。その際に、ニッケルを酸化ニッケルの形で添加すると、水素の生成が容易になることを見い出した。この事は、大西等によっても指摘されている。また、Laは希土類元素であるので電気陰性度が小さい。このことは水素の発生に好都合な化合物触媒を構成する要素たり得ることを示唆する。従ってLaNi$_5$を酸化、硫化、水素化、等の処理を行なった場合にどんな化合物が生成し、それがどのような触媒作用を発揮するかを知ることは、LaNi$_5$の触媒材料としての潜在価値を知るために有意義なものであろうと考えられる。

LaNi$_5$はエルジェニックスのHY STOR (MPD Tech.Corp.)を使用した。これを酸素中300°C、水素中300°C、酸素中200°C、水素中300°C、酸素中300°C、の順で30分間ずつ加熱した。　酸素中加熱最終回のもの及び水素中可熱最終回のもののX線回折パタンを見ると、酸素処理後のものではLa$_2$NiO$_4$、ニッケル、酸化ニッケル、酸化ランタンなどが存在し、水素処理後のものでも略同様な組成であるが、ニッケルの割合が多少多くなっている。すなはち一度酸化してしまったLaNi$_5$は基本的にLa$_2$NiO$_4$になってしまい、以後300°Cの水素処理ではニッケルへの還元しか起こらないことを示している。これに対してLaNi$_5$をCS$_2$中で500°Cに30分間ずつ加熱したものではLaNi$_5$は安定に残存しており、3回目のCS$_2$中処理後のものでは、ニッケル、酸化ニッケル、La$_2$S$_3$、La$_2$(SO$_4$)$_3$、硫化ニッケルが存在する。これに対 して2回目の酸素中処理後のものではニッケルの量が相対的に減少している。

上記に出てきた四種の触媒状物質による1:1水／メタノール系及び、0.24M Na$_2$S/水系の480nm-730nmの光による光分解(水素発生)を見ると、水/メタノール系に対しては四つの触媒とも同じ位の活性を有している。このことは水素発生に対して活性な部分が(Ni/NiO)部分であることを示しているように見える。またNa$_2$S水溶液の場合には、(Ni/NiS)部分も水素発生に対して寄与しているのではないかと想像される。実際硫化処理したものには硫化ニッケルが見出されており、又硫化ニッケルの方がNa$_2$Sに対して酸化ニッケルよりも反応性が高い事が予想されるからである。

いろいろと助言頂いた化技研の野村　勁氏に感謝します。

H. Ueda, M. Yonemura, T. Sekine

F 117

コロイド光触媒の酸化還元特性

(東大・工) ○馬場 涼，藤嶋 昭

1. 目的　TiO_2などのコロイド半導体を用いた光触媒反応の研究はこれまでにも多く報告されているが、その主な研究手法は分光学的な過渡吸収やマイクロ波分光などである。本報告では、コロイド半導体の分散性に注目して、コロイド光触媒粒子を擬似的なレドックス種と考え、そのdark あるいは光照射下での酸化還元特性を検討することによって、光触媒反応の理解を深めることを目的とした。

2. 方法　TiO_2コロイドは、Ti-テトライソプロポキシドを塩酸酸性水溶液中もしくはアセトニトリル(AN)中で加水分解して調整した。Ptの担持は常法に従った。サイクリックボルタンメトリー(CV)は、3か、栓付きの三電極セルを用い、対極をPt，参照極をAg/AgCl とした。作用極には、主に導電性透明電極(SnO_2)を用いた。水溶液系には特に支持塩は加えなかったが、AN中には、TBAP(=10^{-2}M)を加えた。

3. 結果と考察　図1は、Ptを作用極とした時のTiO_2ゾルのCVであるが、TiO_2ゾルに帰属される酸化還元波は明らかではない。次に、SnO_2電極を用いた結果を図2に示す。+1.5Vから立上がる酸素発生、-0.4Vからの水素発生は各々顕著であるが、やはり、TiO_2ゾルに帰属する波は明らかではない。一方、Pt/TiO_2ゾルを用いると、図3,4に見られる様に、+0.8V付近にピークを持つ還元波と、+1.0V付近で急峻に立上がる酸化波が現われた。これらの波は、サイクルを続けることにより増加した。しかし、0Vよりもアノード な領域でのみサイクルさせるとこれらの波は徐々に消失し、Pt/TiO_2コロイドを光照射すると再び回復した。これらの波は、電位領域から考えて、Pt/TiO_2ゾルのバンドと作用極との間の直接的な電子授受とは考えにくい。むしろ、作用極上での、あるいは光照射下におけるPt/TiO_2上での水素生成に対応していることから、コロイド上の吸着水素原子や、水の光触媒分解で生成が予想される表面過酸化物が寄与している可能性も考えられる。一方、AN中に分散したゾルについても光照射に対応したCVの変化が見られたが、詳細は水溶液系と合わせて検討中である。また、CVとは別に、光照射におけるゾルの誘電応答についても検討を加える予定である。

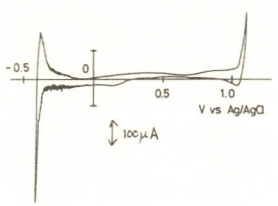


図1. Ptを作用極としたTiO_2ゾルのサイクリックボルタモグラム

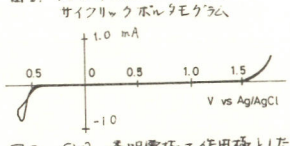


図2. SnO_2透明電極を作用極としたTiO_2ゾルのサイクリックボルタモグラム

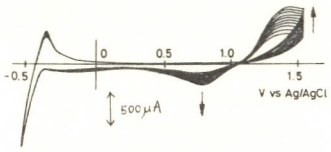


図3. SnO_2透明電極を作用極としたPt/TiO_2ゾルのサイクリックボルタモグラム

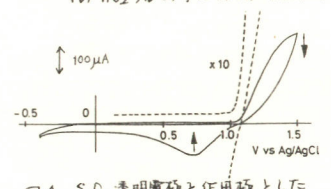


図4. SnO_2透明電極と作用極としたPt/TiO_2ゾルのサイクリックボルタモグラム

Ryo BABA , Akira FUJISHIMA

F 118　光触媒反応による超純水の生成

（阪大産研，野村マイクロサイエンス*）
川合知二，須田一彦*，太田嘉治*，佐藤久雄*

半導体光触媒を用いるとシアン，６価クロム，フェノール，ＰＣＢ等の有害物質を含む排水を処理し無害化できることが今まで示されてきた．本研究は有害な水を単に無害な水に変えるだけでなく，半導体光触媒の強い酸化還元力によってどこまで完全に有機物を分解することができ，どの程度の超純水を作ることができるかを調べたものである．超純水は現在及びこれからの半導体産業に取って必要欠くべからざるものであり，今まで有機物は活性炭吸着，逆浸透膜，ＵＶ酸化法によって除去されてきた．

（実験）

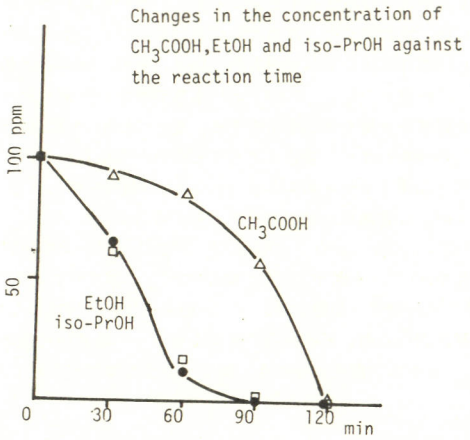
模擬廃水として２種類用いた．１つは比較的濃い廃水で始めにそれぞれ100ppmのメタノール，イソプロパノール，酢酸が含まれている．もう一方は薄い廃水で初めに全有機炭素（ＴＯＣ）として250ppb含まれている．TiO_2微粒子（アナターゼ，関東化学製）に２％白金を担持しこの模擬廃水中に懸濁して空気バブルをしながら５００Ｗ超高圧Ｈｇランプ光を照射した．所定時間光照射後水蒸気ガスクロマトグラフで各成分の減少量および，ＴＯＣメーターで全有機炭素の減少量を測定した．

（結果）

１．各成分100ppm廃水の系：２時間光照射後各成分の和(300ppm)は0.3-0.6ppmにまで減少した．各成分の変化を見ると図に示すように始めにメタノールおよびイソプロパノールが減少しはじめ，遅れて酢酸が減少する．Ｔｉ０2の種類はアナターゼがルチルに較べて活性が高く，また白金担持によって分解活性は著しく増加した．この濃度領域ではイソプロパノールから光触媒的に酢酸を生じこれが再び分解されていくことが分かった．

２．250ppb廃水の系：２時間光照射後にTOCメーターの検出限界のTOC濃度(10ppb)にまで純水化できることが分かった．

以上のようにＴｉＯ2光触媒によって有機物を含む水から超純水を生成できることが分かった．



Kawai Tomoji , Suda Kazuhiko , Ohta Yoshiharu , Sato Hisao

F 119　半導体光触媒による水の光分解，高収率のための反応条件

（北大触研）佐藤真理

はじめに　TiO_2などの半導体粉末に金属を担持した，いわゆる半導体光触媒による水の光分解は，極めて高い量子収率が達成されたという報告もある一方，多くの研究では収率が低いのみならず水素のみが生成して酸素は全く生成しない．このような差異は主として光触媒活性の違いによると考えられるが，反応条件による場合も多いと考えられる．そこで本報では電解質の濃度と種類，溶液量，反応温度などの反応条件が収率に及ぼす影響について検討した．

実験　Pt/TiO_2(メルク) 0.3gを反応器の底にしきつめ，所定量の電解質溶液を加えたのち，閉鎖循環型反応装置に取り付け，凍結・排気によって溶液および触媒の脱ガスを行った．反応後に溶液量を減らす場合は反応系外の冷トラップに水蒸気を凝縮させることによって行った．光源として500W超高圧水銀灯，反応生成物の分析には質量分析計を用いた．

結果と考察　液相の水の光分解の場合，収率は図１に示したように溶液量（触媒上の溶液層の厚さ）に著しく依存する．ここではNaOH水溶液から水を蒸発させることによって溶液量を減らしたときの収率変化を測定しているが，溶液量が約0.2 mlより少なくなると急激に収率が向上することがわかる．これは溶液量が多いと生成物の脱離が妨げられるためであると考えられる．収率はまたNaOH濃度にも依存し，本実験の範囲内では濃度が高いほど収率が高い．

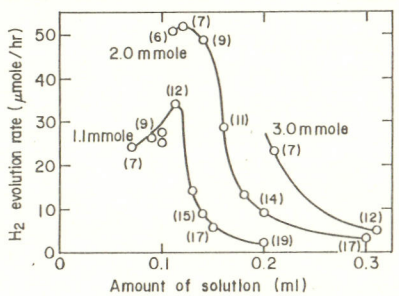


図１．NaOH溶液中における水の分光解反応収率の溶液量依存．

KOHを電解質として用いた場合（図２）にもやはり溶液量を少なくすると収率が上昇するがNaOHの場合ほど顕著ではない．溶液量を0.1 ml以下まで減らしたのち，再び0.3 mlに戻したときの収率が約半分になっていたことから，この間に触媒活性が下がったものと考えられる．LiOHを用いた場合には酸素が全く生成せず，溶液量を減らしても何の変化もみられなかった．NaOH溶液中で効率よく水の光分解が起こっているところに少量のLiOHを加えると収率が著しく減少することから，LiOHは触媒を被毒すると考えられる．H_2SO_4(0.1N)の場合にも水素のみが生成したが，犠牲還元剤としてメタノールを加えると水素が非常に高い（NaOH溶液中と同じ）収率で生成したことから，酸素が生成しない原因は触媒の被毒によるものではないと考えられる．収率はまた温度を上げることによっても上がるが，高い温度では触媒が失活しやすくなる．

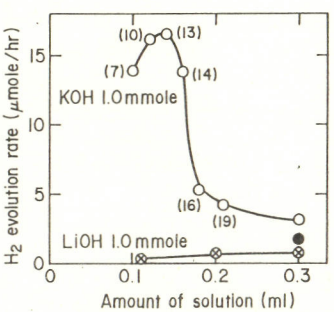


図２．KOHおよびLiOH溶液中の収率の溶液量依存．

以上のように同じ触媒を用いても反応条件によって収率が大きく変わるのは触媒表面上での逆反応の速度の違いによると考えられる．この場合，もっとも可能性の高い逆反応はPt上に吸着した水素のスピルオーバーによるものである．

Shinri Sato

F 120　InSe電極の挙動（２）n-InSeにおける種々のレドックス系の反応

室蘭工業大学　冨士川計吉、○武田義幸、
北海道大学理学部　魚崎浩平、喜多英明

１．　InSeはエネルギーギャップ（約1.2eV）が太陽エネルギーの直接変換に適した半導体である。しかし、その電気化学的特性に関する研究例は少ない。最近、魚崎らはp-InSe上の水の光電解に関する詳細な報告を行った(Bull.Chem.Soc.Japan,59,599(1986))。本報ではn-InSeを用い、種々のレドックス系を含む溶液中での電気化学的測定から半導体のエネルギーバンド構造に及ぼすレドックス系の影響を検討する。

２．　n-InSe(Dr. Chevy より寄贈された、非ドープ型)単結晶は層状構造を有し層間に結合力の弱いいわゆるvan der Waals面を含んでいる。電極表面をvan der Waals面とした。この面に平行な裏面にInを用いてオーミックコンタクトをとった。電極面以外の部分をエポキシ樹脂で覆った。電解液は1N $HClO_4$, H_2SO_4 あるいはNaOHに種々のレドックス剤を溶解したものである。SCEを参照電極とし、室温で測定した。

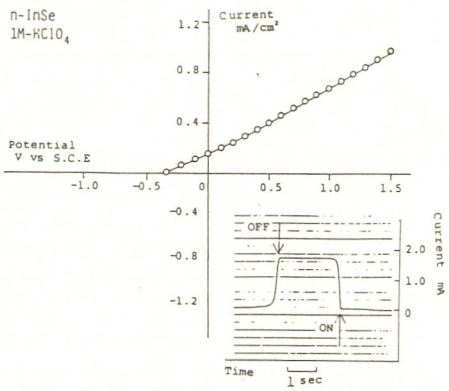


Fig. 1 Current-potential and current-time relations of n-InSe in 1M $HClO_4$ by potentiostatic method.Current in dark is negligible above -0.3V.

３．　電流と電位の関係を図１，２に例示する。光電流がオーミックとなるのは電極の表面処理による電流への影響がほとんどないこと等からInSeの層と垂直方向の電導性が低いことに起因する。

暗および照射時にボルタモグラムが電位軸を切る電位は各々の開回路電位にほぼ一致した。また、照射下の開回路電位は、S^{2-}を添加系を除いてほぼ一定値(-0.3～-0.5V)を示した。しかし、S^{2-}を含む系での照射下の開回路電位は約-1Vと、非常に負の値を示した。

この結果は、フラットバンド電位がシフトしたことを示唆している。この原因として、S^{2-}の吸着による影響が考えられるが、この詳細については現在インピーダンス測定などによって検討中である。

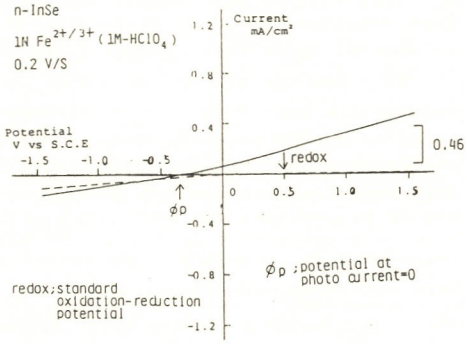


Fig. 2 Voltammogram at n-InSe in Fe^{2+}/Fe^{3+} (1M $HClO_4$).

K.Fujikawa, Y.Takeda, K.Uosaki, H.Kita

F 121　白金担持TiC 電極の触媒作用

山梨大学工学部、無機材質研究所＊　○渡辺政広、本尾　哲、石沢芳夫＊

〔目　的〕TiC は、炭素材以外で注目される導電・耐蝕性触媒担体の一つである。TiC 微粉体に白金担持した多孔質電極は、リン酸型燃料電池用カソードとして、カーボンブラックに白金担持したそれより著しく優れた特性を示すことが報告された。その特性向上がPt-TiC間の相互作用によると考察されている。このような相互作用の有無及び電気化学的耐蝕性を単結晶TiC を用いて明らかにしようとするのが本研究の目的である。

〔実験方法〕$TiC_{0.94}$ (111) 及び$TiC_{0.96}$ (001) 面を研磨、洗浄後、他の部分をテフロンでシールし電極とした。精製した 0.5M H_2SO_4 水溶液を基礎電解液とし、5×10^{-5}M H_2PtCl_6 を溶解したセル中で 0.05V (RHE) で白金を種々の時間析出させる。水素吸脱着ボルタングラムより析出白金の真表面積（S_{Pt}）を測定した。析出量は、$D_{Pt}=S_{Pt}/S_{app}$ で定義した。ただしS_{app} は電極の見掛け表面積である。この後、酸素飽和した他のセル中で、25℃における酸素還元特性を測定した。また一定のD_{Pt}を持つ電極をH_2気流中で加熱処理し、特性への影響も調べた。

〔結　果〕S_{Pt}—析出時間の関係において、S_{Pt}が時間に比例して増大し、$D_{Pt}=1\sim2$において飽和値に到達した。従って、この段階で全TiC 表面はPt原子で被覆され、またこれ以下の領域でPt原子が単原子層吸着していると考えた。図１にD_{Pt}とTiC アノード溶解特性の関係を示した。耐蝕性は、 (001) 面の方が (111) 面に勝ることが分かる。しかしなお、高温リン酸中に比較して緩やかな条件であるにもかかわらず、相当の溶出反応の起こることが分かった。表面に白金が存在しても耐蝕性が変わらない。高電位では、TiC の溶出に伴ってPt原子も脱落すると考えられる。図２にD_{Pt}と酸素還元活性の関係を示した。$D_{Pt}<1.0$ では白金表面積当たり、あるいは白金サイト当たりの活性が低い。近接白金サイトが十分出現する$D_{Pt}>1.0$ 領域でほぼ一定の活性値を示す。 (001) 面に析出した白金の方が (111) 面のそれより活性が高い。しかしそれでもなお金属状白金の活性の約半分であり、TiC 上に単に分散された白金と担体との間には、正の相互作用は認められない。他方、$D_{Pt}\fallingdotseq1.5$ の電極を10分間,300℃のH_2気流中で加熱処理すると、水素吸脱着ボルタンメトリーで見る限り、白金表面積は約1 ／１０に減少する。しかしO_2還元特性は、白金サイト当りにすると4 倍、また金属状白金と比較しても2 倍となった。前述の腐食電流も約１／４に減少した。これらの結果は、比較的低温にもかかわらず容易に、白金原子がTiC 格子間にはいり、化合物を生成したことを強く示唆している。リン酸型燃料電池用ガス拡散電極は、300 ℃以上の温度でテフロンをシンターして作製される。それ故、ここに述べた過程で高活性触媒が生成することが十分可能である。

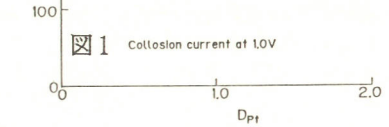


図１

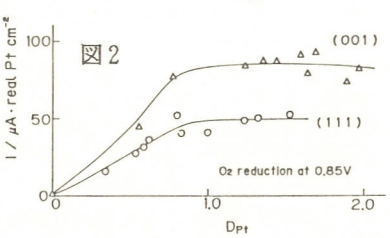


図２

M. Watanabe,　S. Motoo,　Y. Ishizawa

F 204

SEMICONDUCTING METALOXIDE PHOTOANODE - ITS CHARACTERISTICS AND IMPLICATIONS (VII)

SARDAR K. BAHADOR *

Dept.Indus.Chem.,Fac.Eng.,Kyoto Univ., Sakyo-ku,Kyoto-shi,606,JAPAN

Conversion and storage of solar radiant energy for production either of chemical fuels or electrical power via photo-(assisted-)electrolysis of water employing semiconductors as electrode material have been the subject of extensive investigations since around 1960. Good photo- and electrochemical stability, suitable forbidden band gap ($E_g \geq h\nu$),etc. are most important criteria for choosing photoelectrode materials. It appeared from the literature that some characteristics of TiO_2, one of the much studied photocatalyst and photoanode material with its three modifications, i.e. anatase, brookite, and rutile, are worth of studying and consequently, the microstructure, electrical, optical, magnetic, and photoelectrochemical properties were considered.

The following anatase and rutile modifications of TiO_2 were used as starting materil[a] for various investigations:
(a) Single crystals ($C_{\perp}$ & $C_{\parallel}$), Nakazumi crystals. (b) i) TiO_2 rutile, purity 99.999 %,Aldrich gold lable; ii) TiO_2 rutile, high purity 3-N grade 99.98%, Mitsuwa pure chemicals. iii) TiO_2 anatase high purity 99,98% Rare metallic Co.,LTD. (c) Anatase and rutile synthesized from $Ti(OC_3H_7)_4$. (d) Anatase and rutile synthesized by special hydrolytic methode from $Ti(OC_3H_7)_4$ as previously reported.

TiO_2 powders as-received or as-synthesized were utilized for different experimentations: i.e. to study and monitor some effective parameters involved in the sintering processes of the pellet type electrode materials; to verify what happens, if any then, what will be the consequences when these materials , even in the powder form or their sintered bodies , are reduced in vacuu[m], Ar, H_2, and/or Ar-H_2 gas streams or when doped with some transition metal ions alone and doping plus heating in the Ar gas inn[e]rt atmosphere at certain degree[s] of temperature and so on. Extensive studies related to each step of sampling have been conducted using upto date analytical facilities by which very exciting and promissible results have been obtained. A full account of each procedure and investigation will be given in a series of papers to be published elsewhere.

Here only some aspects concerned with XRD,SEM, Laser-Raman and refflection spectroscopy will be discussed.

Ref. S.K.BAHADOR in "Ext.Abst.,Ann.Meet. Electrochem. Soc.,JPN.P. 156" 1986, (53rd),Tokyo

* The author is an Afghan researcher doing all his research and scientific activities by fully self supporting power; and being given the honor of working, as a foreigner, in a uniquely dark and oppressive environment . " TOWARDS THE DAWN AND SUNRISE ! "

F 205

光ZnOアノード上におけるベンゼンのヒドロキシル化

(名古屋工業大学・東京大学工学部・京都大学工学部)°加藤民彦・前川悦朗・藤嶋 昭・本多健一

1 光励起されたZnO電極のアノード反応でベンゼンのヒドロキシル化が起り，フェノールが生成することを観測したので報告する。既に白金担持TiO_2粉末の光触媒反応でベンゼンやトルエンがヒドロキシル化され，フェノールあるいはクレゾールが生成するという報告がある。演者らもアナターゼ型TiO_2粉末を疎水化処理して用いる光触媒反応で，ベンゼンからフェノール生成の効率が向上することを既に報告した。これらの反応は光電気化学過程として意義があることに加えて，ベンゼンを直接ヒドロキシル化するフェノール合成法としても意義がある。

2 市販特級ZnO粉末(半井化学)を用いて多結晶焼結体のZnO電極(面積2.27 cm^2)を作成した。光源に500 W超高圧水銀灯を用い，フィルター(東芝UV-D2)を透過した360 ± 30 nm波長光をZnO電極に照射した。ZnO電極の電位をポテンシオスタットで規制する定電位反応を行った。0.1 mol dm^{-3} KOH水溶液にベンゼンを添加して電解液とした。生成したフェノールはスチームクロマトグラフ装置(大倉理研802)で分析した。

3 ベンゼンを添加した0.1 mol dm^{-3} KOH水溶液中のZnO電極の電流-電位曲線は，ベンゼン無添加の場合と同一の曲線であった。ベンゼン無添加の場合，ZnOが光励起されて生じるホールは，アノード分極されたZnO電極の界面でOH^-と反応してO_2を発生する。反応式(1)~(3)で示される。このO_2発生はベンゼン添加量1×10^{-3} mol dm^{-3}以上で完全に抑制されることが，O_2電極による発生O_2の測定でわかった。このとき電解液中にフェノールが生成することを観測した。反応式(4), (5)で示される。ZnO電極の電位を-0.5または1 V vs. SCE とする定電位光電極反応で生成するフェノール量とベンゼン添加量の関係を図1に示した。ベンゼンを電解液に飽和する(約2×10^{-2} mol dm^{-3})まで添加したときフェノール生成量は最大になると推定される。ベンゼン添加量1×10^{-2} mol dm^{-3}での，フェノール生成量が反応時間経過とともに増加した様子を図2に示す。

$$(ZnO) + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad (1)$$

$$(ZnO)\text{-}OH^- + h^+ \rightarrow \dot{O}H \quad (2)$$

$$\dot{O}H \rightarrow \tfrac{1}{4}O_2 + \tfrac{1}{2}H_2O \quad (3)$$

$$\bigcirc + \dot{O}H \rightarrow \bigcirc\!\!\times^{OH}_{H} \quad (4)$$

$$\bigcirc\!\!\times^{OH}_{H} + \dot{O}H \rightarrow \bigcirc\!\!-OH + H_2O \quad (5)$$

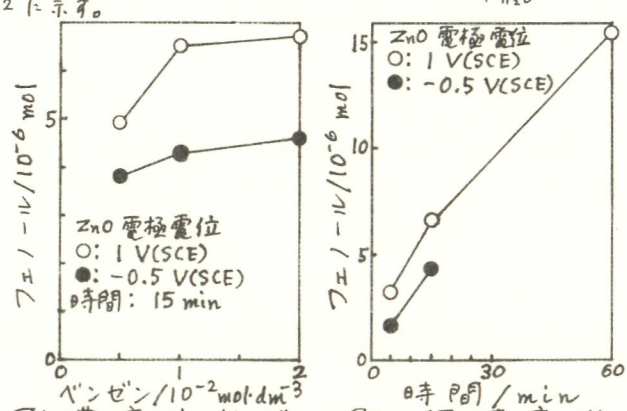


図1 濃度依存性　図2 経時変化

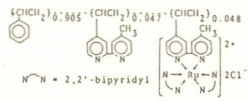
Tamihiko KATO, Etsurô MAEKAWA, Akira FUJISHIMA, and Kenichi HONDA

F 206　液接合型ｎ－ＣｄＳ電極を用いる光蓄電池

（理化学研究所）　金子正夫
（東京学芸大学）○岡田徳男　寺谷敏介　田矢一夫

1.光蓄電池とは、光エネルギーをレドックスエネルギーの形に変換して貯蔵し、随時放電をして電力を得る光エネルギー貯蔵システムである。液接合型半導体n-CdSを高分子$Ru(bpy)_3^{2+}$錯体膜と触媒RuO_2により修飾安定化し[1,2]、この修飾n-CdS電極と二次電池としての活物質特性をもつプルシアンブルー(PB)　を組み合わせ、光蓄電システムを構築した。

2.n-CdS単結晶に高分子$Ru(bpy)_3^{2+}$錯体膜(1)をキャスト法で被覆した後、RuO_4水溶液(20mg/ml)に浸漬し、RuO_2を膜中に析出させた。2室型セルに、PB1mM（鉄単位の濃度）水溶液をそれぞれ0.8ml入れ、Ptを対極とした。予めArガスを吹き込み脱酸素した後、500Wキセノンランプからの可視光(45mW/cm²)を照射して反応させた。



(1)

3.RuO_2を分散させた高分子$Ru(bpy)_3^{2+}$膜を被覆したn-CdSは、電解質水溶液中光照射下で安定であることをサイクリックボルタモグラム及び定電位下での長時間光照射により確認した。PB［Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅲ)混合錯体］は可逆的な二つのレドックス電位をもち、正負電荷の貯蔵体として機能する[3]。可逆的な充放電(Fig.1)が可能で、その起電力は690mVであった。この二次電池系を安定化したn-CdSと組み合わせて次のような光蓄電池を構成した。

n-CdS/Polymer$Ru(bpy)_3^{2+}$-RuO_2 ‖ PB soln ‖ PB soln ‖ Pt

CdS側ではCdSへの光照射によりアノード光電流を生ずるとともにPB溶液の色変化及びベルリングリーン［BG,Fe(Ⅲ)-Fe(Ⅲ)錯体］のCdS上への付着が観察された。 PBのBGへの酸化及び対極ではPBのプルシアンホワイト［PW,Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅱ)錯体］への還元が起ったと考えられる(Fig.2)。 両室水溶液の可視吸収スペクトルからこれが支持された。 光反応後に作用極室側に白金電極を浸漬し、対極間との開放起電力245mVが得られた。PBを全て反応させるのに必要な電荷量(0.0772C)を越した光電流(0.1263C)を流したにも関わらず、光反応の進行は完全ではなく、今後の検討課題であるが、目的とする光蓄電池を構成できた。

文献
1) K.Rajeshwar,M.Kaneko,A.Yamada,R.N.Noufi,J.Phys.Chem., 89,806(1985).
2)金子正夫、岡田徳男、寺谷敏介、田矢一夫、電化秋季大会要旨,P.205 (1985).
3)M.Kaneko,J.Polym.Sci.,Polym. Lett.Ed.,24(1986).In press

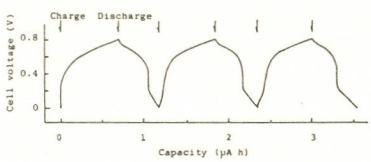


Fig. 1 Charge and discharge curves of PB film battery.

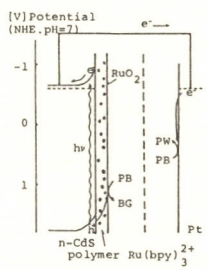


Fig. 2 Potential diagram of the photochargeable battery using modified CdS and PB solution.

MASAO KANEKO,TOKUO OKADA,SYOUSUKE TERATANI,KAZUO TAYA

F 207　n-GaAs/電解質溶液界面における水素発生時の電子の蓄積

（北大理）　○金子　晋　　魚崎 浩平　　喜多 英明

1.序 半導体上での電極反応機構を理解する上で半導体/溶液界面での電位や電荷の分布に関する情報を得ることは重要である。フォトルミネッセンス（ＰＬ）測定は逆バイアス下での半導体内部の電位分布の情報を得る目的でよく用いられているが、今回我々はＰＬ測定をn-GaAs電極上での水素発生反応(順バイアス下の反応)に適用し、水素発生速度が遅いために表面近傍に電荷が蓄積しバイアス電圧の増加と共にＰＬ強度が増加する事を見出したので報告する。

2.実験 用いたn-GaAs単結晶は Laser Diode社製のものでSiが1.5~5.5x10^{18} cm^{-3}及び0.84x$10^{18}$$cm^{-3}$ドープされているものである。オーミックコンタクトは金属Inでとり測定前には HCl-HNO_3 (1:1)溶液でエッチングを行なった。電気化学－ＰＬ測定は窓を持った二極室型セル(参照極:銀/塩化銀電極、対極:白金フォイル)を用い0.5M硫酸中で行なった。ＰＬ測定はチョッパーで変調した25mW He-Neレーザーを光源とし、発光を分光器を通して光電増倍管で検出しロックインアンプで増幅することにより行なった。

3.結果 図1はキャリア濃度の異なるn-GaAs電極で電位を-0.7Vから-1.5Vへ20mVsec^{-1}でスイープした時の電流-電位,ＰＬ強度-電位図である。-1.1Vより負の電位で水素発生による還元電流が大きく流れたが、ＰＬ強度は電位を-0.7Vより負にしていくとわずかに増加し、電流が大きく流れだす電位付近から急激に増加した。また電流及びＰＬ強度には経時変化が見られ、電位を-0.7Vから-1.5Vにするとと ＰＬ強度は増加したが時間が経過すると(10分程度)電流は増加し、一方ＰＬ強度は減少し-0.7Vでの強度に戻った。以上の結果は次のように説明できる。-1.5Vに分極した状態でバンドはかなり曲っており光励起で生成した電子-正孔対はすみやかに分離して本来発光に寄与しないはずである。しかし半導体/溶液界面での電子移行速度(水素発生速度)が遅い為に表面近傍に電子が蓄積し、表面近傍で生成した正孔との再結合確率が増大して発光が増加する。このモデルでは電子移行速度が増大すると表面での電子の蓄積が少なくなりＰＬ強度は減少すると考えられるが、実際陰分極下では時間の経過と共に電流が増加し(電子移行速度が増加)ＰＬ強度が減少した。また水素発生触媒である白金で表面処理することにより電流の増加とＰＬ強度の減少がみられた。 さらに電位-1.5Vで測定したスペクトルは-0.7Vでのものに比べ短波長側が広がっており(図２)-1.5Vでは-0.7Vに比べより表面近くで発光が起こっている事を示しており、この結果も上の結果を支持している。

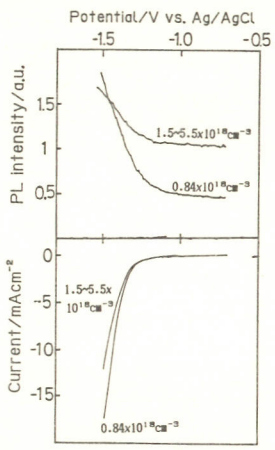


図１．n-GaAs電極の電流-電位、ＰＬ強度-電位図

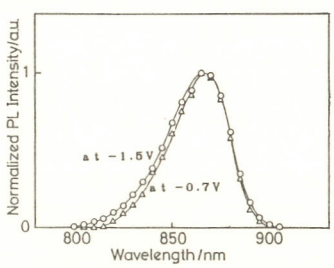


図２．電位-0.7Vおよび-1.5Vでの n-GaAs電極のＰＬスペクトル

かねこ　すすむ、　うおさき　こうへい、　きた　ひであき

F 208 INTERNAL CHARGE FIELDS & DYNAMIC FLATBAND POTENTIALS IN $Bi_{12}GeO_{20}$ PHOTOELEC. MEMORY

UNIVERSITY OF TOKYO - CHRISTIAN M. BRAUN, AKIRA FUJISHIMA

The semi-insulator germanium sillenite $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO) has a wide range of subbandgap absorption, E_G =3.25 eV, and some of the trap levels can act both as donors and acceptors, such that internal space charges of opposed polarity (to each other) can reside in the crystal, whose magnitude and polarity depends on external field and irradiation and which can have relaxation times of several hours. The space charge changes the flatband potential to dynamic values and can be used as information carrier in a photoelectrochemical memory, whose output are photocurrents of different magnitude.

Fig. 1 shows typical cyclic voltammograms at two different scan speeds. The potential of zero current is the flatband potential, two values arising from a space charge with alternating polarity at the interfaces, shifting the quasi-Fermi level to pos. or neg. direction. The onward scan from flatband potential to scan reversal is in the presence of a charge, whose polarity is only metastable to applied field and scan. Upon scan reversal, space charge polarity inverses and becomes stable with respect to applied conditions.

The interesting characteristic of BGO is the possibility to induce two different kinds of space charge with opposed polarity; at 2s/V the stable charge during the return scan lowers the photocurrent and shifts the flatband pot. in direction of applied potential, but at 0.1 s/V the stable charge increases photocurrent and shiftsflatband pot. in opposite direction to applied field. The charge therefore increases the internal field and has the same polarity as the external field !

Fig. 2 shows the energy diagram of the crystal. Two trap levels are present, which can store the charge with opposed polarity to applied field (O) and with the same polarity (C)[1]. The energy of the trap levels was obtained from kinetic experiments on the device by perturbation of irradiation, scan, and applied field and detailed experimental results will be given.

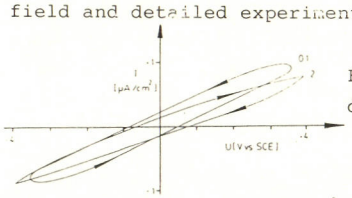


Fig. 1: Voltammogram at 520 nm.

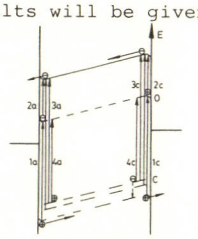


Fig. 2: Energy diagram

1) C.M.Braun, A.Fujishima, in press.

C. M. Braun, A. Fujishima

F 209 異種金属を附与した α-Fe_2O_3 の光アノード挙動

慶応義塾大学理工学部　○在塚　真，美浦　隆，岸　富也

1．目的　α-Fe_2O_3 の光電極挙動は電極バルクよりむしろ電極表面の物性に大きく依存する．光電流の過渡応答は電極表面の Fe^{2+} による表面状態[1]，あるいは中間生成物と禁制帯表面電子との逆反応[2]により説明されている．本研究では電極表面への高酸化数金属酸化物の附与が光電極挙動に与える効果を検討し，光応答の改善を試みた．

2．方法　チタン基体上に鉄硝酸塩水溶液を塗布し，熱分解によりα-Fe_2O_3 薄膜電極を作成した．さらに電極表面にMo(VI)，W(VI)のアンモニウム塩を塗布し，熱分解により附与を行った．光電流測定はレストポテンシャルからアノード方向へ電位走査を行い，光源にはXeランプを用いた．インピーダンス測定はF.R.A.を用い，ACバイアスは $10mV_{p-p}$ 以下とした．電解液はBritton-Robinson広域緩衝溶液もしくは 0.1N KOH 水溶液を用いた．

3．結果，検討　異種金属酸化物を附与していない電極の暗電流は 1.0V vs. SCE 付近より急激に立ち上がり，他の薄膜状 Fe_2O_3 電極[3]と同様の挙動を示した．またMott-Schottkyプロットに折れ曲がり[4]も見られた．光応答はレストポテンシャルから認められたが，光電流の立ち上がりは 0.4V vs. SCE であった．これに対し，W(VI)を附与した電極（以下W電極）ではフラットバンド電位は約 0.2V 正方向にシフトし，これに伴い光電流の立ち上がりもシフトした．いずれの電極も光電流の立ち上がり電位までは光電流密度に差はなかったが，立ち上がりより貴な電位ではおよそ2倍の光電流密度の増加が認められた．光遮断時のカソーディックな過渡電流は光電流の立ち上がり電位付近で極大となり，表面準位の存在が予想された．以上より，立ち上がり電位以前では深いドナー準位により光電流の抑制が起こり[5]，異種金属酸化物附与の効果は認められなかったが，立ち上がり電位以降ではW電極の表面状態密度の減少により，印加電圧がより有効に空間電荷層に及ぶことが予想された．

1) M.P.Dare-Edwards et al., J.Chem.Soc., Faraday Trans 1 79(1983)2027.
2) M.Anderman et al., J.Electrochem.Soc., 131(1984)21.
3) K.L.Hardee et al., ibid., 123(1976)1024.
4) J.H.Kennedy et al., ibid., 125(1978)723.
5) G.Horowitz, J.Electroanal.Chem., 159(1983)421.

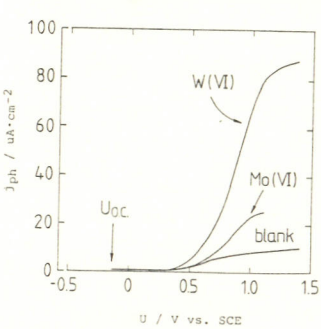


Fig.-1 Steady state photocurrent voltage curve in B.R.buffer pH9.4

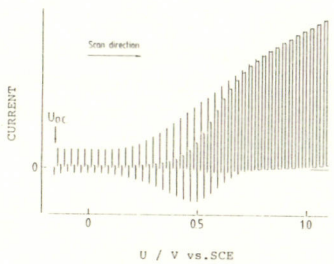


Fig.-2 Transient photocurrent behaviour in B.R. buffer pH9.4

Makoto ARIZUKA, Takashi MIURA, Tomiya KISHI

F 210

半導体電極上での高速電子移動過程の検出法

(理化学研究所) ○中林誠一郎, 吉良爽

1. 目的. 光励起状態での半導体電極反応を理解するためには, (1)電極表面の電子構造, と (2)反応速度 という相補的な2つの測定をおこなう必要がある。本報では, 現在我々がおこなっているこれらの測定について, まだ予備的な段階ではあるが報告したい。

2. 実験. 実験は全て, 600°C 水素気流中で還元した TiO_2 単結晶電極にフリットをおこなった。(1)禁制帯中の電子構造, 1.5 V vs Ag に分極した状態で, 150 W Xe 灯を Jobin-Yvon H-20 で分光し低エネルギー側から照射し接合容量を測定した。(Photo Capacitance) この時, 空乏層容量が大きい ($1\mu F/cm^2$) ため, 差動回路を持つロックイン (Boonton 72B, 50 μsec response) に同じ条件で作った対照セルで差分, 容量の差分を求めた。次に, Xe パルスランプ (EG&G. FX200U, 半値巾 6 μs) からの分光されたパルス光を照射し, 容量の時間変化を 10 μsec の分解能で測定した。(Transient Capacitance)

(2)遷移過程の検出. peak-to-peak 0.6 V, 16 Hz の矩型波と 1×10^3 V/sec の三角波を重ね合わせ, 分光した Xe 連続光を約 70° の入射角で照射し, 電位変調に同期した反射強度を測定した。(Electrode Electrolyte Reflection). Q-switch YAG レーザー (半値巾 6 nsec) の 3 次高調波を電極上で約 3.4° で交差させ, Ar^+ レーザーの一次回折光の強度の時間変化を測定した。(Transient Grating)。

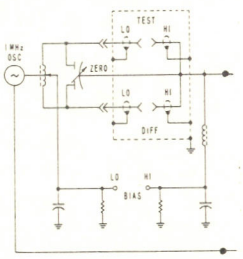


図1. 差動 Capacitance.

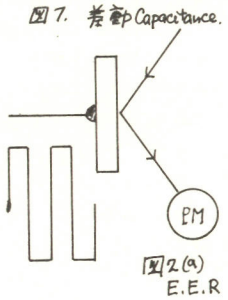


図2(a) E.E.R

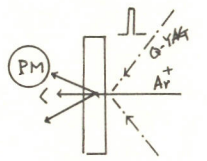


図2(b) T.G.

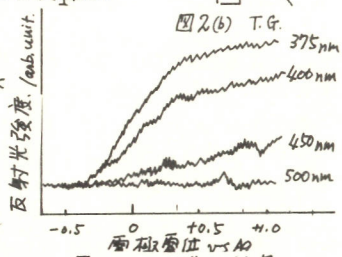


図3. E.E.R 典型結果.

3. 結果と考察. 禁制帯中に移行する準位が界面電子移動に関与しているかどうかは, 準位とバンドとの電子交換の断面積を見積って評価される。本実験では, パルス励起に対する光容量の時間変化から原理的に断面積を見積ることができる。現在のところ, 酸素で系を飽和すると, 応答に変化が認められ, 吸着酸素が禁制帯中に準位を作ることが示唆される。図3に E.E.R の典型的な結果を示した。この図から禁制帯中以上の光の反射強度がエール曲線と相似でありキャリアが光生成すると, 電極表面の屈折率が変化することで意味している。TG[1]は, おおまかに言ってフォログラフィックな励起と結び合わせた EER のパルス型の実験であり, 以上の結果を総合すると, 光検出の手法を用いて光電気化学反応を検討することが可能であることを示している。

(1) 日化 61年春期年会, IPS'6 (Paris) 予稿.

Nakabayashi Seiichiro

Kira Akira

F 211

パルスレーザー光照射下における半導体電極の過渡応答に対する解釈

東工 ○伊藤公紀, 馬場涼, 藤嶋昭

1. 光照射によって半導体中に生ずるキャリアと溶液種との反応機構や速度を知ることは重要である。しかし, 光電流や光起電力を通じて反応速度を測定することは殆んど成功を見ていない。その主な理由は, 光電流及び光起電力の過渡応答が, 半導体中の過程によってほぼ決まるということである[1]。そこで, この過渡応答を用いて反応速度や反応機構について議論できる条件について, 主として電流二倍効果を例にとって考察した。

2. 光源は N_2 パルスレーザー (337 nm, 4 ns), 半導体電極は焼結 ZnO, 蒸着 TiO_2 など, 対極は Ag 線である。光起電力 V_p は, 1~50 kΩ の抵抗を介して FET プローブ (1 MΩ, 800 MHz) とオシロスコープ (500 MHz) で測定した。

3. V_p は, 図1のように, 半導体の空間電荷層容量 C_{SC} と溶液側の容量 C_H とに分配される。通常の条件では $C_{SC}/C_H \ll 1$ なので, V_p は半導体中の電荷分離過程のみでほぼ決定される[1]。溶液種と光生成キャリアとの反応を V_p あるいは光電流 $= C(dV_p/dt)$ から追うには, $C_{SC} \sim C_H$ の条件が必要である。これに対して, 吸着色素の分光増感や電流二倍反応のようなキャリア注入反応ではこの制限はない。注入機構は V_p の過渡応答に直接反映する。

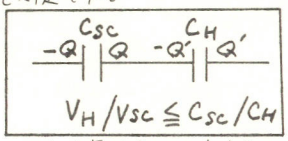


図1 半導体電極-溶液界面における光起電力の分配

図2に, ZnO上で得られた V_p の過渡応答を, H_2O, HCOONa に対して示す。立ち上がりは約5nsでありすぐに定常値に達している。従って, 光生成キャリアの分離, $HCOO^-$ と正孔との反応及び後続する電子注入は全てみそらく 4 ns 以内に起っている。

図3に TiO_2 上での結果を示す。H_2O, iso-PrOH では遅い二段目の立ち上がりが見られる。前述したように, 二段目の立ち上がりも半導体内の電荷分離で説明しなければならない。バルクでのキャリア捕獲と再放出は溶液種の影響を受けないから, 分離されるべき電荷は表面に捕獲された電子であろう。トラップとしては, 吾妻種と正孔との反応の結果生ずるものなどが考えられる。ZnO と TiO_2 との違いは, キャリア易動度の差, 反応性の差などによって, 電子のトラップされ易さが異るとして説明できる。TiO_2 表面の捕獲電子の寿命は ~50 ns と見積もられる。

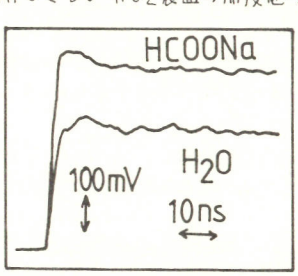


図2. ZnO上での光起電力の過渡応答. 水及び半酸Na水溶液

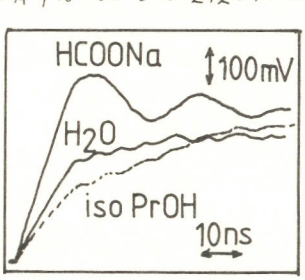


図3. TiO_2 上での光起電力過渡応答. 水, 半酸Na水溶液, iso-PrOH水溶液

1) Itoh et al., J. Appl. Phys., 57, 5493 (1985)

Kiminori Itoh, Ryo Baba, Akira Fujishima

F 212　半導体蒸着膜の物性と光電気化学特性（III）

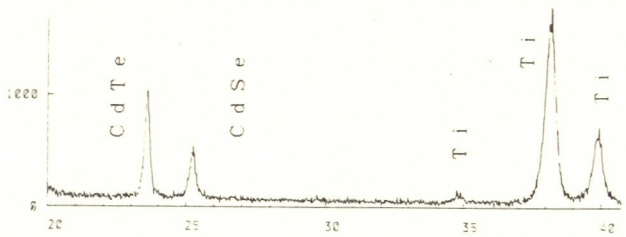
大阪大学産業科学研究所　藤井政俊、川合知二、河合七雄

1．目的

カドミウムカルコゲナイドのエネルギーギャップは可視光領域にあり、更にそのバンド間遷移が直接遷移であるため、薄膜の光電変換材料として研究が進んでいる。前回までに我々はCdS，CdSe，CdTe 薄膜作製条件と物性、及び電気化学特性について明らかにし、その結果を用いて光電極の多層化を試みてきた。今回は主に CdSe と CdTe を組み合わせた多層膜について報告する。

2．方法

多層蒸着膜は、洗浄したTi基板上にまずCdSeを200nm、続けてCdTeを200nm蒸着させることにより作製した。蒸発原料は共に化合物粉末（ 99.999 % ）を用い、アルミナるつぼから抵抗加熱により蒸発させた。蒸発源温度は CdSe の場合 850 ℃ CdTe の場合は 750 ℃である。基板温度はどちらを蒸着する場合も共に 200 ℃にした。作製した薄膜の結晶構造はＸＲＤにより、膜厚は多重反射干渉法により測定した。電極特性は（ａ）1M Na_2S 1M NaOH 1M S 水溶液、および （ｂ）0.4M $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.08M $K_3[Fe(CN)_6]$水溶液中で、また参照電極は Ag/AgCl、光照射には 500 W Xe ランプを用いた。



2θ／Deg.

図１．CdTe/CdSe/TiのＸ線回折

3．結果

図１にＸＲＤの測定結果を示す。CdSeはhex相 002 のピークのみが観測されC軸配向し、さらにCdSe上に成長したCdTe膜も回折線が１本しか観測されず配向していることがわかる。ＳＥＭ観察からCdTeの粒径は 50 - 200 nm である。このCdTe/CdSe/Ti電極特性は、溶液（ａ）中では電位を印加すると薄膜が剝離したため、n - CdTe が安定化する[1]溶液（ｂ）を用いて測定した。電位印加のもとで光照射を行ったのち、ＳＥＭで観測すると、表面にフェロシアン化カドミウムと思われる物質が表面を覆って析出していた（図２）。これらの電極反応、電極特性について議論する。

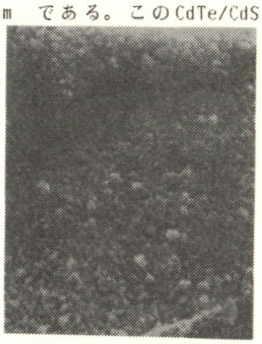


図２．光照射後の多層膜ＳＥＭ像

1) R. Tenne, J. Electrochem. Soc., 130, 2163 (1983).

M. Fujii, T. Kawai, S. Kawai.

F 213　電気化学光電池および光照射下電解による炭酸ガスの還元

（山口大・工）　小倉興太郎　吉田一朗　内田浩昭　山川欣哉

1．CO_2の還元を電気化学光電池および光照射下電解によって試みた。この反応は均一系触媒の存在における固相金属錯体の酸化とCO_2の還元から成るレドックス反応である。固相金属錯体の再還元のために電気化学光電池あるいは電解を適用し、その結果を報告する。

2．触媒溶液は金属錯体と第１級アルコールの存在する0.1M KCl溶液である。金属錯体としてはペンタシアノ鉄(II)などを、アルコールとしてはメタノールを用いた。この溶液にCO_2を飽和し試料溶液とした。固相金属錯体はエベリット塩（ES, $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$）であり、白金板上に被覆して用いた。この電極を光電池における正極、あるいは電解におけるカソード極として用いた。光電池における負極は$n-TiO_2$を用い、500WXeランプによって石英窓より光照射した。電解におけるアノード極は白金である。両実験においてアノード室とカソード室は陽イオン交換膜で仕切った。アノード室の溶液は窒素を飽和した種々のpHのKOHまたはH_2SO_4溶液である。生成したメタノールはガスクロおよびスチームクロマトによって定量した。

3．表1は電気化学光電池によって得られた結果である。pH 11以下において正極の電位はマイナスとならずエベリット塩の酸化体であるプルッシアン・ブルーを再還元できない。このためメタノール生成は認められない。光電池によってCO_2の還元が可能な条件は負極室のpHが12以上である。低pHにおいては外部から電気エネルギーを印加してはじめてCO_2の還元である。表2はアノード室のpHが3のとき各アノード電位光照射下電解したときの結果である。アノード電位が0.4V以上においてCO_2はメタノールに還元される。

Table 1, Results obtained with an electrochemical photocell at various pH's of the anolytes.[a)]

pH	Cathode potential initial (V vs SCE)	final (V vs SCE)	Electric charge (C)	[Methanol] (mmol dm^{-3})	η_i (%)
9	+0.115	+0.144	15.183	(-0.001)	-
10	+0.104	+0.140	16.838	(-0.004)	-
11	+0.080	+0.122	24.554	(-0.003)	-
12	-0.180	-0.140	29.304	0.098	58.1
13	-0.337	-0.394	44.530	0.262	102.2

a)Catholyte(pH 3.5, 300cm^3) contained 15mM $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)]$ and 20mM CH_3OH. Reaction time, 10h.

Table 2, Results in the electrolysis at various anode potential.[a)]

Anode potential (V vs SCE)	Cathode potential (V vs SCE)	Electric charge (C)	[Methanol] (mmol dm^{-3})	η_i (%)
+0.07	+0.173	11.885	(-0.004)	-
+0.4	-0.379	29.425	0.108	63.8
+1.0	-0.442	44.305	0.135	52.9
+2.0	-0.457	55.758	0.279	88.5
+3.0	-0.479	62.238	0.361	100.7

a)Catholyte conditions were the same as in Table 1. Anolyte, N_2-saturated H_2SO_4 solution of pH 3; reaction time, 5h.

Ogura Kotaro　Yoshida Ichiro　Uchida Hiroaki　Yamakawa Kinya

F 214

不連続金属薄膜で被覆した半導体電極を用いた高効率湿式太陽電池

大阪大学 基礎工学部 ○植田慶一・中戸義禮・坪村 宏

1．太陽光エネルギーの有効利用を目的として半導体電極を用いた湿式太陽電池の研究が盛んに行なわれている。我々は、最近、微視的な不連続金属膜で被覆した半導体電極が、安定で、かつ、連続膜で被覆したものよりも大きな光起電力(V_{oc})を発生するという理論を提案し、実験的にもn-Si電極を用いて通常のp-n接合Si太陽電池のV_{oc}をはるかにしのぐ大きいV_{oc}(～0.68V)が得られることを報告した。[1] この結果は、不連続金属膜被覆法が安定で高効率な太陽電池の開発の新しく重要な方法となることを示している。今回は、微細な多孔性表面をもつn-Si電極に白金を斜め方向から蒸着する方法について詳しく検討を行ない、理論を一層確実に証明する結果が得られたので報告する。

2．n-Si電極は、(111)面、抵抗率0.4-0.8 Ωcmの単結晶ウェーハーを用いて作製し、表面の多孔化はフッ酸中、アノード分極下で10mA cm^{-2}の光電流を1分間流すことにより行なった。多孔化したSi表面に、白金を斜め方向から電子ビーム蒸着して、白金薄膜を不連続に被覆した(図1)。

3．図2に多孔化したn-Si電極表面の電子顕微鏡写真を示す。アノード光電流を流すとSiが局部的に溶解し、表面に100－500Å程の穴が数多く形成されていることがわかる。図3の破線は多孔化したn-Si電極に、表面に垂直な方向から白金を20Å蒸着した場合の光電流(i)-電位(U)曲線であり、V_{oc}は0.250Vと非常に小さい。Si表面に対して20°の方向から白金を蒸着した電極のi-U曲線は、図3の実線のようになり、V_{oc}は0.505Vと大きくなった。後者の電極では、溶液中の酸化還元系の酸化還元電位がアノード側にあるほどV_{oc}は大きくなったが、垂直方向から蒸着した電極では、V_{oc}はほとんど酸化還元電位に依存しなかった。

以上の結果は、多孔性表面をもつSi電極に白金を斜め方向から蒸着すると白金薄膜が不連続構造をとり、V_{oc}が大きく増大するという我々の理論を明確に支持している。

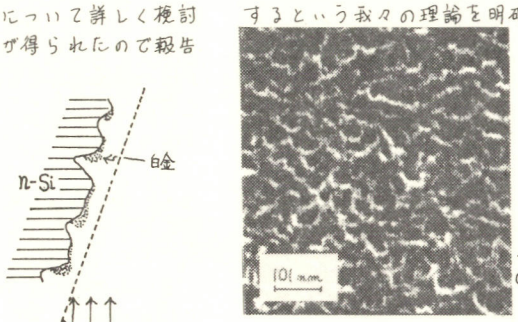


図1．不連続白金被覆の一方法

図2．多孔化したn-Si電極表面の電子顕微鏡写真

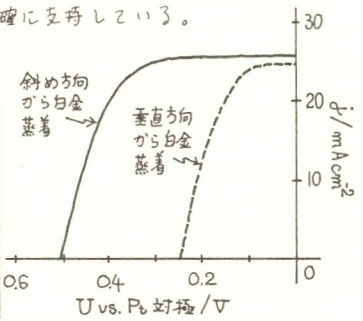


図3．Pt/n-Si(多孔化)電極のi-U特性(8.6MHBr+0.05MBr$_2$溶液中、AM1、100 mW cm^{-2}照射下)

K. Ueda , Y. Nakato , H. Tsubomura

1) 電気化学協会、才53回大会('86)、E119.

F 215

p－InP／電解質溶液界面での正孔注入による発光

北海道大学理学部 ○魚崎浩平 喜多英明

1．目的 半導体上での電極反応の機構を理解するうえで、半導体／電解質界面のルミネッセンス特性は非常に有用な情報を与える事が知られている。なかでもエレクトロルミネッセンス（ＥＬ）は表面近傍の情報を多く含むことから反応中間体や、表面準位の検討に用いられる事が多い。一般にＥＬは順バイアス下、少数キャリヤーの注入によって引き起こされるが、ｐ型半導体電極は順バイアス（アノード分極）により溶解してしまうことから、ｐ型半導体／電解質界面のＥＬ特性に関する報告は殆んどない。われわれはこれまでp-GaAs電極のＥＬ特性について報告してきたが、ここではp-InP/電解質溶液界面での正孔注入に伴うＥＬ特性について報告する。

2．方法 用いた半導体はZn (5.66×10^{18}cm^{-3})ドープのp型InP単結晶（日本電気（株））であり、その(111)面を電極とした。オーミックコンタクトはIn-Zn合金でとり、各測定前に電極面をHCl-HNO_3（１：１容積比）でエッチングを行なった。電位パルスの印加、ホトマルと電流のレスポンス収集およびモノクロメーターの制御はパーソナルコンピューター（ＮＥＣ（株），PC- 8801mkII）により行なった。なおホトマル（浜松ホトニクス（株）、R-1767）は電子冷却装置により-20℃に冷却し、その出力は利得100の高速アンプで増幅した。S/N比向上の為に２～400回の平均化を行なった。

3．結果 図１は種々濃度の$S_2O_8^{2-}$イオンを含む1M NaOH溶液中でp-InPの電位を-0.35Vと-4.0Vとの間をパルスした時に観測された電流および発光強度の過渡応答である。p-GaAsの場合と同様、$S_2O_8^{2-}$イオンが溶液中に含まれる場合カソードパルスの間ＥＬが観測され、$S_2O_8^{2-}$イオンが存在しない場合はカソードパルス後-0.35Vに戻した時に短寿命のＥＬが観測された。ＥＬスペクトルには約920nmにピークがみられ、この発光がバンド間遷移によるものであることを示している。これらの結果はp-InP/$S_2O_8^{2-}$電解質溶液界面に逆転層が形成され$S_2O_8^{2-}$およびその還元生成物である$SO_4^{\cdot-}$がp-InPの価電子帯に正孔を注入し、その正孔が表面近傍の伝導帯に蓄積している電子と結合する際に発光が起こることを示している。$S_2O_8^{2-}$が存在しない場合はカソードパルス時に生成した吸着水素が-0.35Vで伝導帯に電子を注入し多数キャリヤーである正孔と結合し、発光がおこる。

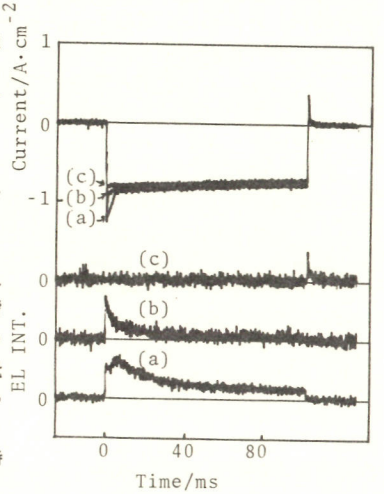


図１ p-InPの電位を-0.35Vと-4Vとの間パルスした時の電流およびＥＬの過渡応答。1M NaOH + (a) 0.15M, (b) 0.05M, (c) 0M $S_2O_8^{2-}$。

K. Uosaki H. Kita

F 216

金，および白金で被覆したP型鉄複合酸化物の光電気化学挙動

京都府大学工学部　　杉山和義，恩田時伯，松本泰道，佐藤栄一

1　$CaFe_2O_4$はFelmi level pinningを示すP型半導体で，H_2発生用光カソード材として働く。しかしこの光電流は小さいため増大させる何らかの改善が必要である。本研究ではPHの変化によりFelmi level pinningをもたらす表面準位が変化しこれによって光電流の増加が観察された。さらに金属の蒸着の効果についても検討した。

2　電解液は主にN_2飽和0.25M K_2SO_4，0.1M KOH，0.1M H_2SO_4が用いられ，光源として500W Xeランプが用いられた。またAuおよびPt-Pd(15%)合金の蒸着にはイオンコーター(Eiko Ltd)が用いられた。電極の作成方法は従来どおりである[1,2]。

3　図1にH_2発生の光電流-電位曲線を示した。ここでは各PHに応じて，電位はRHEに対してプロットしている。この図から明らかなように酸性になると光電流の著しい増加がみられる。また酸性中でも電極は非常に安定であり，長時間の酸中でも光電流の減少はみられなかった。酸性中における光電流の増加の原因はFelmi level pinningをもたらす表面準位の位置変化にある。Felmi level pinningの大きさは，光起電力の測定から見積もることができる。光起電力は0.1M KOHで0.01～－0.05V程度，0.25M K_2SO_4で約0.2V，そして0.1M H_2SO_4で約0.6Vである。すなわち酸性中では，Felmi level pinningをもたらす表面準位は価電子帯の位置の上約1.0～1.1eVにあることを示している。この表面準位の変化はH^+による表面Fe^{2+}の増加と，OH^-によるFe^{4+}の増加に関係していると考えられる。図2には0V vs RHEでの金属蒸着量に伴う光電流の変化を示している。ここで半導体表面に到達する光の量は一定となるように調節している。図より金属の蒸着はPt-Pd(15%)合金では，約10～20Åの膜厚で高い光電流の増加が見られたが，100Å以上の膜厚では表面再結合が著しく抑制されることも分かった。

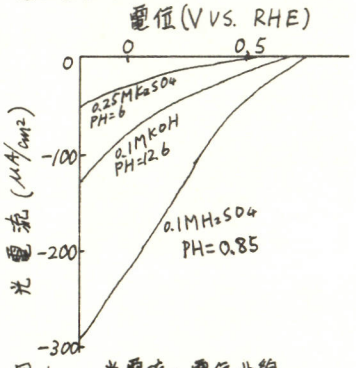


図1　光電流-電位曲線

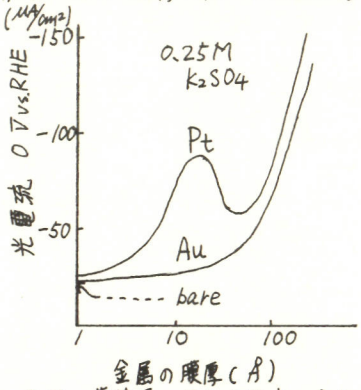


図2．金属の蒸着量に伴う光電流の変化

1) 大前，松本，佐藤，電気化学協会第52回大会要旨集，P.41 (1985)
2) Y. Matsumoto, M. Omae, K. Sugiyama, E. Sato, J. Phys. Chem., to be submitted.

Kazuyoshi Sugiyama , Tokinori Onda, Yasumichi Matsumoto , Eiichi Sato

F 217

99結晶シリコン太陽電池の電気化学的処理による特性改善

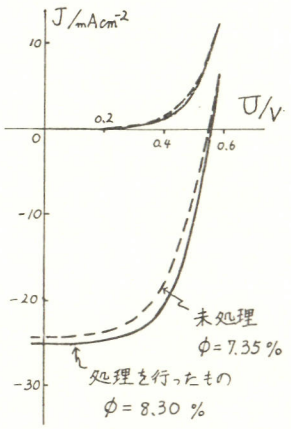
大阪大学 基礎工学部　°堂下廣昭　松村道雄　坪村宏

1目的　太陽電池の低価格化への1つのアプローチとして、99結晶シリコン(Si)の利用が検討されている。しかし99結晶Siでは、内部に存在する結晶粒界においてキャリヤーの再結合が促進されるために、単結晶Siに比べ光電特性が劣っている。99結晶Si中の未結合手を水素プラズマの処理によって水素化することにより、太陽電池の特性が改善されることが知られている。今回、電気化学的な処理によっても同様な水素化ができるのではないかと考え、そのことについて検討を行った。

2方法　99結晶Siは、大阪チタニウム製およびワッカー社製で、いずれもP型に表面からリンを熱拡散させて、pn接合を形成したものを用いた。電気化学的処理は、少量の水を含む熱濃硫酸中で、99結晶Siを負極に、炭素板を正極に用いてポテンショスタティックな状態で行った。処理の時間は5～10分で、99結晶Si表面で水素発生が起こるように電位を調整した。処理の効果は、処理したものおよび処理をしていないものについて乾式の光電池を作製し、その特性を比較することにより調べた。乾式電池の構造は、光が照射されるn側に銀をクシ状につけ、裏面のP側にはIn-Ga合金を一面につけた形とした。太陽電池の特性は、擬似太陽光(AM 1 100mW/cm²)を用いて測定した。また、EBIC法によって、処理の前後での99結晶Siの表面解析も行った。

3結果　処理の温度および処理の時の電流値を変化させて実験を行った結果、温度が170～250°C、電流値が50～100mAの範囲では、ほとんどすべての場合について処理により太陽電池の短絡光電流(J_{sc})が増大した。全般的にJ_{sc}は、処理の温度を高くするにつれて大きな増加を示す傾向にあったが、処理の時の電流値が100mAを越える場合には増大は比較的小さかった。また、開回路光起電力(V_{oc})については、それほど大きな改善は見られず10mV程度の増加であったが、曲性因子(F.F.)はかなり良くなった。なお、熱濃硫酸中に微量の金属イオンなどが混入していると、処理後の太陽電池において大きなリーク電流が生じ、効率が低下することがわかった。

EBIC法による99結晶Siの表面解析の結果、処理を行う前に存在していた点欠陥が、処理後には減少していることがわかった。このような効果は、表面から約1μmまでの範囲で確認されたが、より深い部分での結晶粒界にはあまり変化が見られなかった。したがって、我々の行った電気化学的な処理によって、表面約1μmの深さまでの結晶粒界には水素化が起こり、そのことが特性改善に寄与しているものと思われる。



H. Doushita　M. Matsumura　H. Tsubomura

F 218

シリコン電極の表面状態と電気化学反応性

（阪大工）　○鈴木啓一・桑畑　進・米山　宏

1．目的　これまで、n型半導体の光照射部分で選択的に光増感酸化反応が生じ、暗部の特に傷のある欠陥部位で還元反応が生じる傾向のあることが当研究室の研究により明らかとなってきた[1]。このような半導体表面の反応の選択性の差に基ずく光機能は、半導体表面の新しい加工技術として展開される可能性があると考えられる。本研究では、単結晶シリコン半導体をとりあげ、これに傷を与えたものを穏やかにエッチングすることにより欠陥部位の量が段階的に異なる面を調製し、このものの光電気化学特性を調べた。

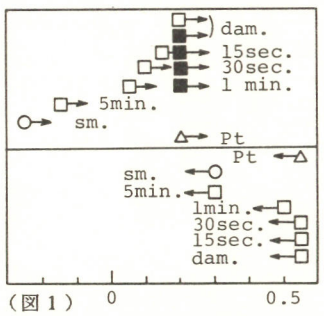
2．方法　n－Si単結晶〈100〉面の平滑面を十分にエッチングしたもの（sm面）と、これをエメリーペーパーにて研削してできた傷面（dam面）、あるいは傷面をHF－HNO_3(1:20)にて15秒～5分間エッチングした面を測定に使用した。電極には、In－Ga合金にてオーミック接触をとり使用した。光源は500 W　Xeランプ、あるいは25mW　He－Neレーザーを使用した。

3．結果　図1は、10mM Fe(Cp),0.1M $(C_4H_9)_4NClO_4$ ／ PC 中での電位走査法による、上記の方法で調製した半導体電極上での、酸化電流または還元電流のたち上りの電位と、エッチング時間との関係を示したものである。酸化電流に対する光起電力の影響はエッチング時間とともに平滑面の挙動に近づく。一方、還元電流は傷面に近いもの程還元反応に対する活性が高いことがわかった。適当な反応系を選択すれば、光照射時に明部がアノードサイトに、暗部がカソードサイトになって光触媒的に作用すると考えられる。そこで、アノード反応として反応が速やかに起こるシリコンの不動態化反応（1）式を伴う銀のカソード析出（2）式を検討した。

Si ⟶ $Si^+ + e^-$　（1）

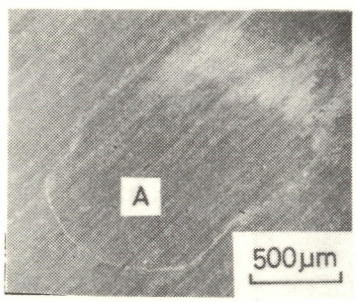
$Ag^+ + e^-$ ⟶ Ag　（2）

0．1M $AgClO_4$，0．1M $LiClO_4$ 水溶液中で、光触媒的にn－Si表面にレーザー光をスポット照射して、銀の析出をSEMにより観察したところ、図2のようにレーザー光が当たった部分（A）のまわりに白く銀が析出した。また、図1の結果から予想されるように傷面が一番活性が高いものであった。



（図1）

（図2）⟶



A　レーザー照射部分
（2分間照射）

1) T.Kobayashi, Y.Taniguchi, H.Yoneyama, and H.Tamura, J.Phys.Chem., 87, 768(1983)

K. Suzuki, S. Kuwabata, H. Yoneyama

F 219

SnO_2 / p型 a－SiC 接合界面の電気化学的キャラクタリゼーション

東京大学 工学部　○松本秀俊，伊藤公紀，藤嶋昭

1．a－Si太陽電池の窓層に用いられるp型a－SiCとSnO_2の接合特性は、オーミックとして通常取扱われているが不明の点が多い。また、この接合の特性が太陽電池特性に及ぼす影響も明らかではない。前回我々はこの接合に太陽電池動作時とは逆向きの光起電力を生ずるショットキー障壁が存在することを示唆したが[1]、今回はSnO_2 / a-SiC / 溶液系のパルス光応答の解析を主とした電気化学的キャラクタリゼーションを行なった。

2．試料はプラズマCVD法でp型a－SiCをSnO_2コートガラス上に堆積させたもの*（a－SiCの厚さ 800 Å）であり、これを浸漬方式で電気化学セルに装着して作用極とした。電解液を通して試料の前面および背面から光照射が可能である。電解液にはアセトニトリル＋TBAP（0.1M）を用いた。銀線を参照極を兼ねた対極に用い、オシロスコープで光起電力をモニターした。[2] パルス光源としてN₂レーザー（パルス幅 5ns）を用いた。

3．SnO_2側よりパルス光を照射したときの光起電力の時間変化を作用極電位 0 および 1.2 V vs Ag で測定した結果を図1に示した。また、溶液側より光照射したときの結果を図2に示した。設定条件により系の応答は大きく変化しており、特に光起電力の方向が途中で変わるような応答が得られていることから、互いに逆の電位勾配を持つ2つの界面が関与していることがわかる。いずれの場合も系の応答の立上がりは速い。(～10ns)

4．これらの結果は図3に示すような接合状態を考えると理解できる。作用極電位 0 V vs Ag では両方の界面のa－SiC側に互いに逆向きのショットキー障壁が存在し、（図3.a）光照射方向により光起電力の方向が逆転する。SnO_2側界面で発生する光起電力の方が減衰が速いのは、この界面がleakyであることに対応すると思われる。作用極電位 1.2 V vs Ag では溶液側の障壁が小さくなり、光起電力の方向は光照射方向によらなくなる。

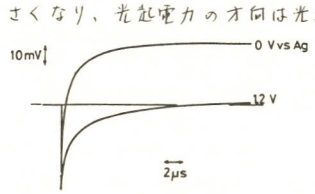


図1　SnO_2側からパルス光照射したときの光起電力

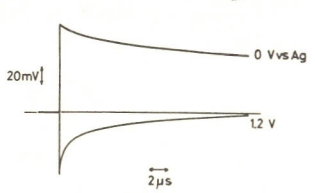
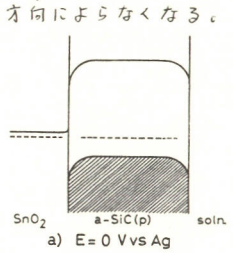


図2　溶液側からパルス光照射したときの光起電力



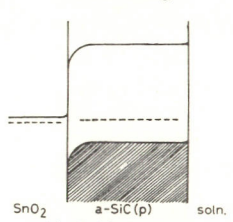


図3　接合状態の概念図

＊試料の提供に対し、東亜燃料株式会社に感謝いたします。

1) 伊藤、松本、中島、藤嶋、本多　電化 53 回大会要旨集 p. 104
2) K Itoh, M. Nakao, K Honda　J. Appl Phys. 57 (1985) 5493

H. Matsumoto　K. Itoh　A. Fujishima

G 会 場



エネルギー化学

G102～G109, G112～G121
G201～G212

G 102

C_1燃料極としての白金の活性と被毒特性

横浜国立大学 工学部 ○向井 正美、高橋 正雄

目 的 メタノールなどの燃料活性な C_1燃料電池用の電極触媒にはその初期活性とともに被毒による活性低下が小さいことが要求される。本研究は白金系触媒の高性能化への方策探究の基礎となる。

方法・結果 1M硫酸を基礎液とし、CH_3OH,HCHO,HCOOHの3種の燃料を各1M溶かして燃料液とする。1mmφ白金線を熱王水処理したものを試験極としその有効表面積は見掛けの2～3倍である。この清浄な表面での触媒活性と燃料酸化反応の継続にともなう被毒・活性低下をとらえる。燃料液中での白金清浄面の調製は＋1.5V(RHE基準)でアノード酸化層を生成させて吸着被毒種を除き、0.7V以下に電位を下げ、酸化層を還元すれば吸着被毒種も酸化層もともに除かれた白金の清浄面が現出する。よく行われる三角波電位走査ボルタングラムでの高電位からの折返しにおける0.7V位からの燃料の酸化電流は清浄面での特性に近い。図1 はこれであるが、電位を低下させての特性は時間も経過しており被毒が進んだ表面でのそれを示す。電位速度が大きいほど電流は大きく、0.7Vからの電位範囲を短時間で走査するほど清浄面に近い特性がとらえられる。図1 からHCHOが最も活性であるが低電位域ではHCOOHの方が活性となっている。HCHO の電位下降にともなう急激な電流減少は時間経過による急激な被毒の進行とみることもできる。これらを明らかにするため、1.5Vで 5分間保ち、電位をステップ状に0.45V に下げ10ms保持して酸化層を還元、清浄面を現出、0.8Vまでの各電位にしてその電位での清浄面の酸化電流を測定すると図2 となる。0.45V以下は1.5Vから直接にその電位を設定した。これは低電位域でもHCHOが最も活性であることを示す。図3は0.6Vでの1000秒間の被毒特性を示すが清浄面から10ms経過電流と1000秒経過電流の比はHCHOが最も小さく被毒の進行は最も速い。このような測定法は開発試作電極の評価に有用である。

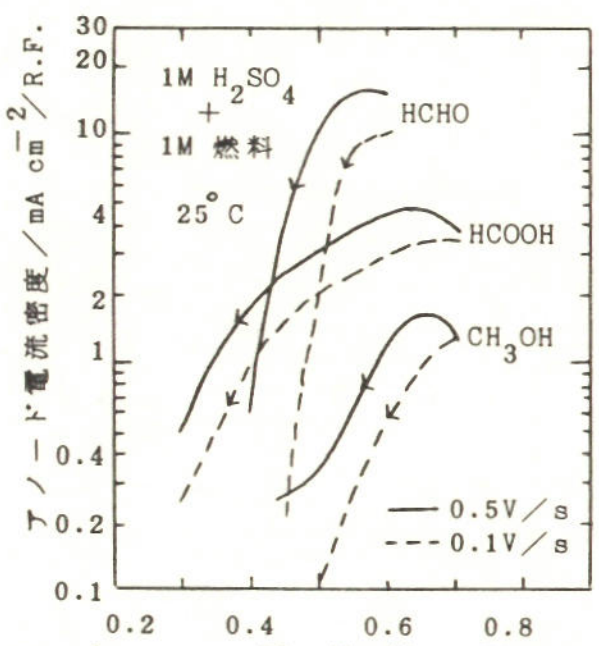


図1

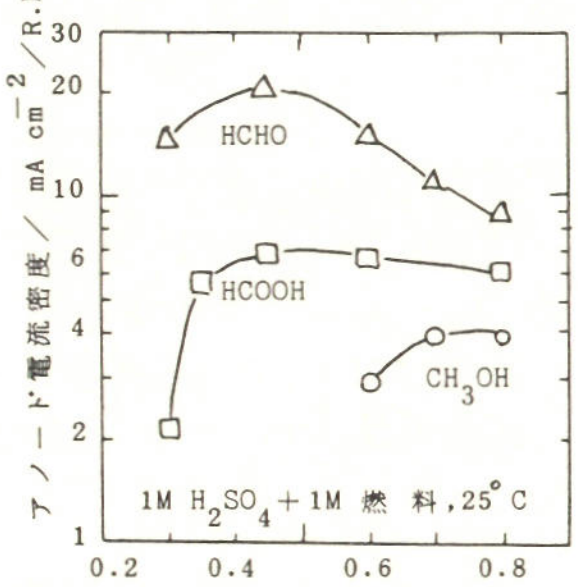


図2

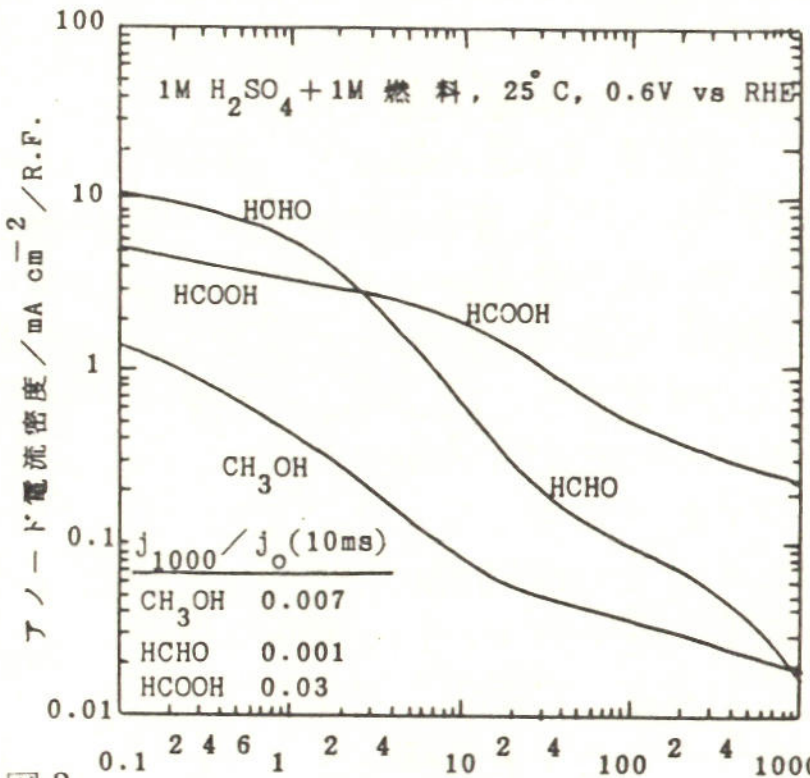


図3

M.Mukai,M.Takahashi

G 103

カルボニルクラスター錯体から調製した白金クラスター担持電極のメタノール陽極酸化特性

（北大触研）○町田憲一，福岡 淳，市川 勝，延与三知夫

1.目的 我々は先に金属カルボニルクラスター錯体を用いて調製した白金クラスター担持電極のメタノール酸化比活性が，通常のPt電極に比べ高いことを報告したが,[1] この場合は電極基体がSPE膜（陰イオン交換型）であるため集電が悪く，電極としての性能は満足すべきものではなかった。そこで今回は，グラファイトを電極基体として用い，メタノール酸化に対する電極性能の向上を図ったので報告する。

2.実験 用いたグラファイト（U.C.製）は，4.5mmφの棒状のもので，これを長さ2mmに切断後電極基体とした。更にPtクラスターを高分散で再現性よく担持するために，図1に従い第四級アンモニウム塩を末端に持つシリル化剤で修飾し，Ptカルボニル錯体，$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}2Na$ (n=3,5) をメタノール溶液中でイオン交換担持した。なお錯体の調製方法は既報[1]の通りである。また表面へ担持されたクラスター濃度は，AES分析により検討した。電極特性は 0.5M H_2SO_4 + 1.0M CH_3OH中，303Kで定電位法により調べた。

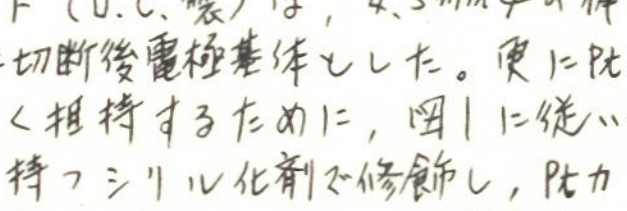


図1

3.結果と考察 (A) Pt/C電極

表1にPt9ならびにPt15/C（グラファイト）電極の，表面Pt量当りの比活性をPt板電極のそれと併せ示す。なお表面Pt量は水素の吸脱着量を基に算出したものである。得られた電極は通常のPt電極程度の活性を示し，Ptクラスターが効率よく電極表面に担持されていることが判るが，活性はSPE膜担持のものに比べ1桁程低い。しかしながら水素または空気中で熱処理することによりこれらの比活性は，SPE膜担持のもの程度まで向上した。これは無処理の場合Pt表面がシリル化剤等で汚れているためと考えられる。なお得られた電極の担持Pt量当りの活性は，～数mA（0.6V分極時）／～数十μgと概算され，Ptが非常に効率よくかつ高活性に担持されることが判った。

表1 Ptクラスター担持およびPt板電極のメタノール酸化触性特性

Pt unit	Support	$i/\mu A\ (10^{15}Pt)^{-1}$ at 0.6 V(RHE)
Pt_9	C	0.32
Pt_{15}	C (SPE)	1.7 (29.4)
Pt_∞	(Pt plate)	1.5-4.0

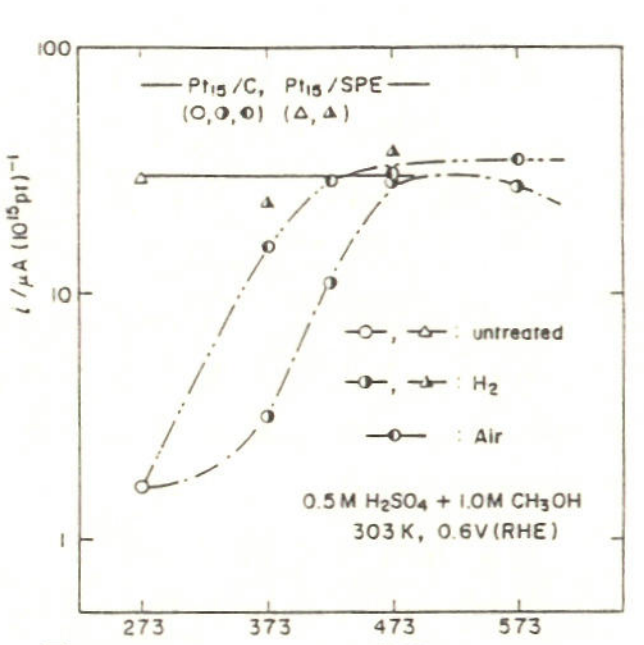
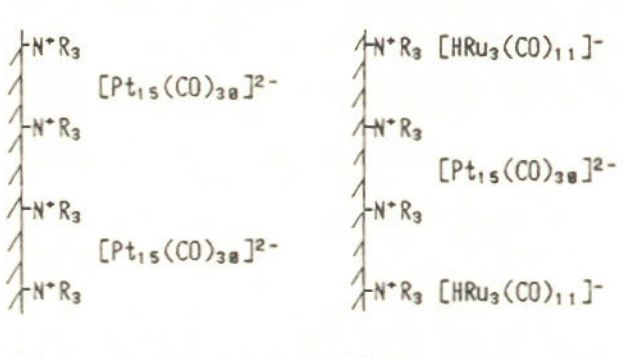


図2



(A) Pt_{15}/C or SPE 図3 (B) Pt_{15}+Ru_3/C or SPE

(B) Pt-Ru/C，Pt-Sn/C電極 電極活性を更に向上させるために$[HRu_3(CO)_{11}]Na$の混合担持を試みたが，SPE膜担持の場合と同様に，Ruの添加効果は見られなかった。これはPtとRuが図3の様に原子レベルで混合しないためと考えられる。他方，Ptn/C電極にSnを電着した系では，電極活性の向上が見られた。

1) 町田，福岡，市川，延与，第53回電化大会講演要旨集，P.5.

K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Enyo

G 104

Pd-Cu合金によるホルムアルデヒドおよびギ酸の陽極酸化特性(2)

(北大触媒研) ○西村勝憲, 町田憲一, 延与三知夫

1. 目的　我々は、Pd-Cu合金がアルカリ性HCHO酸化に対して非常に高い活性を示し、特にCuの多い組成の合金ではPtの数倍も活性が高いと報告した[1]。またギ酸酸化活性の組成依存性はHCHOの場合の逆の傾向を示すので、適当な合金を選ぶことによりHCHOの完全酸化が期待できる。それまでの研究ではHCHO, HCOONaを単独に含む溶液で電位走査法による初期活性で議論したが、ギ酸酸化の活性低下はHCHOの場合より大きいので、初期活性だけでは不充分であると思われる。一方、HCHO酸化に伴うH₂発生はPdが70%以上の合金で観測されなかったが、Pdは水素吸収能が高いのでHCHO酸化時の水素吸収についても検討する必要がある。本研究は以上の問題点の解決を目的とする。

2. 方法　使用した電極は平滑Pd-Cu合金(1cm², app.)で、その前処理等は既報[1]に従った。

3. 結果《水素の酸化》　0.3M HCHO + 1M NaOH溶液中でPd(厚さ0.0125cm, 重さ0.0069 g)の定常分極(0.3V(RHE), 30°C)をしたときの電気量Q_{HCHO}とPd中に吸収された水素を1M NaOH, 0.5V(RHE)での酸化したときの電気量Q_Hとの関係を調べた(Table 1)。この結果から、Q_HはQ_{HCHO}が増加しても大きな変化はなく、t=1.92hではQ_{HCHO}に対するQ_Hの割合はかなり小さくなった。したがって、HCHO酸化において若干量の水素がPdに吸収されるが、定常的には実際上すべての水素は酸化されていることがわかった。

t/h	Q_{HCHO}/C	Q_H/C	H/Pd
0.47	0.323	0.0894	0.014
1.05	0.518	0.0814	0.013
1.92	0.940	0.114	0.018

Table 1

《ギ酸の酸化》　1M K_2CO_3中でのHCHOおよびギ酸の酸化活性をCVで調べた。Pd組成の大きな合金ではHCHOよりギ酸の方が容易に酸化されるので、このような組成域の合金を用いるとHCHOをCO_2まで陽極酸化できると予想される。そこで、Pd組成71.5%のPd-Cu合金電極[2]を0.5V(RHE)に分極してHCHOの電解酸化を行ない、GCによる溶液組成の分析を試みた(Fig. 1)。この図でHCHO酸化によって等モルのHCOONaが生じていることから電解の初期ではHCHOが優先的に酸化されるが、ギ酸が充分に溶液に蓄積したのちにその酸化が進むと考えられる。なおギ酸を経由せずにHCHOを直接CO_2まで酸化する反応経路は存在しないとみられる。

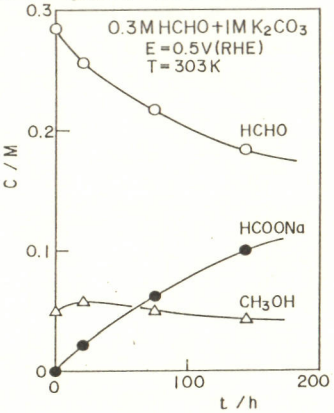


Fig. 1

1) 電気化学協会第53回大会(86.4., 東京), A111, 延与ら
2) Pd71.5Cu28.5のギ酸酸化の活性はHCHOの場合の10倍程度高い。

K. Nishimura, K. Machida, M. Enyo

G 105

アモルファスCu-Pd-Zr合金電極によるアルカリ性HCHO完全酸化の可能性

(北大触研)°山口経一, 町田憲一, 西村勝憲, 延与三知夫 (リケンK.K.)吉田清英

1. 目的　演者らはこれまでに、フッ酸処理したアモルファスCu-Pd-Zr合金がある組成領域において、HCHO, $HCOO^-$両者の陽極酸化反応に対し、同程度に高活性であることを明らかにすると共に、HCHO酸化時に水素発生も認められないことを報告した[1]。しかしながら、(A) HCHOの酸化が一段でCO_2, H_2Oまで進行するか、(B) Pdを含有する合金であるため発生すべき水素が合金内へ吸収され、見かけ上水素発生が認められないのではないか、が不明な点として残っている。今回は、これら二点について、結晶質合金の結果と対比しつつ検討したので報告する。

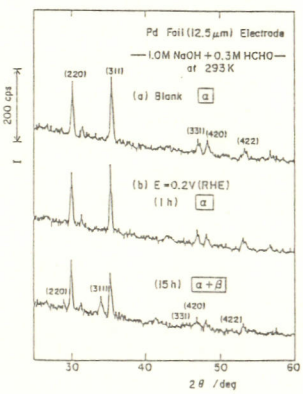
2. 実験　使用した合金、電極の作製方法、ならびに電気化学的な測定方法は既報[1]の通りである。この他にHCHO酸化時の溶液分析はガスクロマトグラフ法により、また合金内への水素吸収量の測定は、陽極酸化抽出あるいはin situ X線回折[2]による金属水素化物相の追跡によりそれぞれ行なった。

3. 結果と考察　(A) HCHO酸化時の溶液分析　0.5M K_2CO_3中でHCHOを0.3Vで定常分極し、各合金のHCHOならびに電解生成物の組成を分析した。その結果、全領域の合金共反応の進行に伴い系内の$HCOO^-$濃度が増大し、反応は$HCOO^-$で一度止まり、HCHOの消失と共に$HCOO^-$が引き続き酸化されるとの結論を、結晶質の場合と同様得た。　(B) 水素発生反応　合金へ吸収される水素量(表1参照)は、合金のPd含有量が増大すると共に増加した。これは合金それ自身の水素吸収能に対応するためと推察される。しかしながら、全電荷量に対する吸収された水素の割合は、計算値に比べ1桁以上も低いことから、Pd richな合金、例えばCu:Pd=1:3を用いることにより、定常的にはすべての水素を酸化することが出来ると考えられる。他方、通常のPd電極ではHCHO酸化反応と共に金属水素化物相が生成する(右図参照)が、アモルファス合金ではその様な構造変化は見られず、この合金は電極の安定性と言う点で優れていると考えられる。

Table I. Hydrogen evolution and absorption during HCHO electro-oxidation on amorphous $(Cu_{1-x}Pd_x)_{33}Zr_{67}$ and $Pd_{25.5}Zr_{74.5}$ alloy ribbons

Alloy compn. x	Electrode weight /mg[a]	Q_{Total}/coul. (duration/min)	Q_{H_2}/coul. (H_2/μmol) Evolution	Absorption
0	2.0	10.8 (60)	10.7 (55.6)	≃0
25	1.6	20.5 (60)	14.3 (74.0)	0.007 (0.034)
50	2.0	80.6 (120)	0.08 (0.41)	0.29 (1.5)
75	2.4	59.0 (120)	≃0	0.50 (2.6)
100	2.8	49.0 (120)	≃0	0.58 (3.0)

[a] Before the HF-treatment. Electrodes area: ca. 0.17 cm^2 (app.) mg^{-1}. RF = 100 - 200 after the HF-treatment.



1) 町田, 西村, 延与, 戸田, 吉田, 増本, 電化秋季大会講演要旨集, P. 56 (1986).
2) Machida, Enyo, Chem. Lett., in press.

K. Yamaguchi, K. Machida, K. Nishimura, M. Enyo, K. Yoshida

G 106

ＢＦＥ型メタノールアノード（その７）　Sn-Pt クラスター触媒特性

山梨大学工学部　渡辺政広、○内田　誠、本尾　哲

〔目　的〕我々の開発したPt—Ru合金触媒をアノード触媒に用いることによって0.4Vにおけるメタノール酸化電流 200mA／cm²の特性が得られた。他方これまでの研究において、Pt電極特性は、Sn ad-atom賦活により、Pt—Ru触媒より、さらに高特性を示すことがわかっている。そこで、本報告はSn ad-atomをカーボンブラック担持Ptクラスター上に被覆する方法とそのＢＦＥアノード特性を検討することを目的とした。

〔方　法〕ＢＦＥ型メタノールアノードは、反応層（Pt担持カーボンブラック＋PTFE撥水化カーボンブラック）とガス拡散層（PTFE撥水化カーボンブラック）から成り、これらをホットプレスして電極とした。Ptは 2mg／cm²担持した。電極面積は４πcm²である。Sn ad-atomは$SnCl_2$ （10^{-2} mol／ℓ）を溶解した0.5M H_2SO_4 中で、0.4V vs RHE において、この電極反応層内の白金上に一原子層析出させる。この間、Sn $(OH)_2$が沈殿するのを防ぐために、溶液に塩酸を加えた。異なるSn被覆率の電極は 0.5M H_2SO_4 電解液中で、上記の電極を種々の電位でアノード処理し、一部のSn ad-atomを溶出することによって作製した。 ad-atom被覆率は平滑電極上での場合と同様、 0.5M H_2SO_4 中におけるボルタングラムの水素脱着波の大きさから決定した。電極の特性は 1.5M H_2SO_4 を電解液とし、2Mメタノール水溶液を電極背面に供給して半電極試験法により測定した。作動温度は60℃である。

〔結　果〕図１にSn ad-atom被覆率と電極アノード処理電位との関係を示した。処理電位により種々の被覆率の ad-atom電極を作り得ることがわかる。図２にその被覆率と電極特性の関係を示した。Sn被覆率 0.4付近で白金のみの触媒の４倍の特性が得られた。図３に被覆率 0.522の電極の0.4Vにおける経時変化を示した。特性は、約40分後に定常値15mA／cm²を示した。

カーボンブラック担持Ptクラスターに対するSn ad-atom賦活の効果は、Ptブラックに対するそれと異なり小さかった。これは、多孔質電極中の全白金クラスター上へSn ad-atomが均一に被覆されていないためと考えられる。

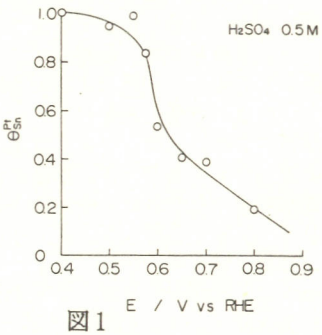


図１

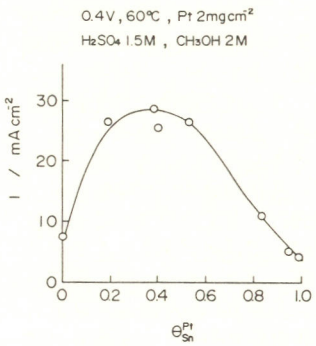


図２

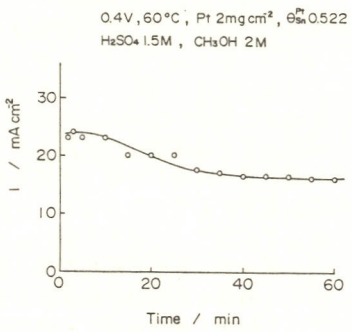


図３

M. Watanabe,　M. Uchida,　S. Motoo

G 107

ガス拡散電極の研究－直接型メタノール燃料電池の研究（第20報）

日立製作所 日立研究所・武内 清子・加茂友一・熊谷輝夫・堀場達雄・今橋基一・江原勝也

1.目的

燃料電池に用いられるガス拡散電極の撥水性は、前回の報告において、電解液の平衡吸収体積を指標の一つとして評価できることを明らかにした。本研究では、メタノール燃料電池の性能安定化のためのガス拡散電極の最適化について検討した。

2.方法

電極は、撥水処理したカーボンペーパーへ触媒とＰＴＦＥを混練したものを塗布し、空気中で焼成した。単位電池は、電極有効面積：132 cm²のものを用いた。運転温度は、60℃である。

3.結果

メタノール燃料電池の性能安定化のためには、運転時に空気極中の電解液量の変化を小さくするか、電解液吸収量の大きい空気極すなわち細孔占有率の大きい空気極を適用する必要がある。図１に供給空気量を変化させたときの空気室出口水分濃度の測定結果を示す。図１の水蒸気分圧から、初期に空気極に保持した電解液のH_2SO_4濃度及び体積変化が計算によって求まる。

図２には、空気極中の電解液体積の変化割合を濃縮倍率の値を用いて示した。図２から15％水分濃度に対して10％では２倍濃縮され触媒層の電解液細孔占有率は、½となるのがわかる。

図３には、空気極の電解液細孔占有率と電位の関係の値を用い、電解液が2,3倍と濃縮したときの細孔占有率と電圧の関係を計算した値を示した。図中測定点は、電解液吸収量の異なる空気極を用いた単位電池の電圧の値である。図より明らかなごとく、運転条件の変化に対応できるのは、細孔占有率の大きい空気極であるといえる。図4には、細孔占有率20％の空気極を用いた単位電池へ乾燥空気を供給したときの連続及び間欠運転結果を示す。いずれの運転方法においても、60mA/cm²の電流密度で初期 0.38～0.39V の電圧は、約 1000h 後において、0.36V の電圧を示した。

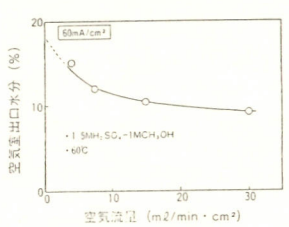


図１　単位電池排ガス中の水分量

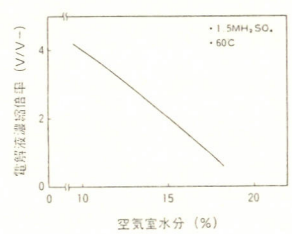


図２　空気室水分に対する電解液濃縮倍率

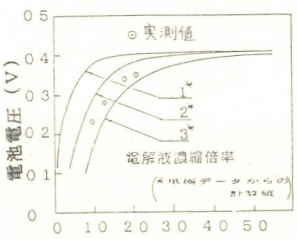


図３ 平衡吸収量からの細孔占有率(%)

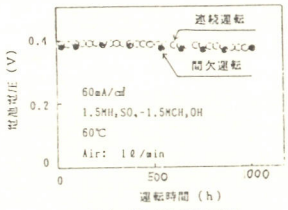


図４　単位電池の寿命試験

S. Takeuchi, T. Kamo, T. Kumagai, T. Horiba, J. Imahashi, K. Ebara

G 108　メタノール酸化触媒の研究（1）
直接型メタノール燃料電池の研究（第21報）

日立製作所・日立研究所　○熊谷輝夫，加茂友一，武内清士，岩井泰雄

1．目的　メタノールを直接燃料とする燃料電池のアノード触媒として、白金－ルテニウム２元系触媒の開発・検討を進めている。本研究では、触媒の比活性と白金－ルテニウムの相互作用がどのような関係にあるかを明らかにすることを目的とした。
2．方法　触媒の調製は、ホルマリン湿式還元法により、炭素担体に白金－ルテニウムを沈着させた。この触媒とPTFEを混練したものをカーボン基板に塗布し、焼成して電極とした。電極触媒の白金の粒子径、格子定数及び表面積は、X線回折及びサイクリックボルタンメトリの電気化学的水素脱着量から算出した。電極の性能は、60℃、1 mol/lメタノール－1.5 mol/l硫酸の水溶液に対する分極特性（mA/cm² at 0.40 V vs NHE）により評価した。
3．結果　図1に電極触媒のRu/Pt比とアノード性能の関係を示した。また、図2に電極触媒の比活性及び触媒の白金表面積を示す。図から、Ru/Pt比が1付近で最もアノード性能が高い。[1] これは、図2よりRu/Pt比が大きくなるほど触媒の白金表面積が小さくなり、触媒の比活性は大きくなる傾向にあるものの、性能としては最適なRu/Pt比ができると考えられる。図3に、Ru含有量による白金格子定数の変化及び触媒の比活性を示す。Ru含有量が大きくなるほど、X線回折から求めた白金格子定数が小さくなり、これが触媒の比活性と関連性があることがわかる。図4に、白金単結晶の格子定数3.92Åからの格子定数の変化と触媒の比活性の関係を示す。図から、白金の格子定数の変化と触媒比活性には、直線的な相関性があることが明らかである。このことより、白金－ルテニウム２元系では、白金格子定数の変化が大きい触媒ほど、触媒のメタノール酸化活性が高いと言える。

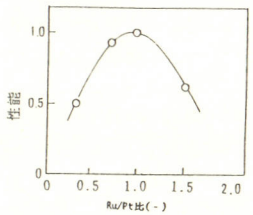


図1 Ru／Pt比とアノード性能

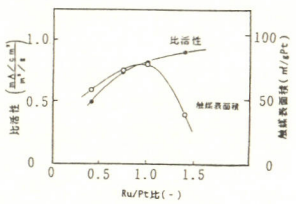


図2 Ru/Pt比と触媒比活性

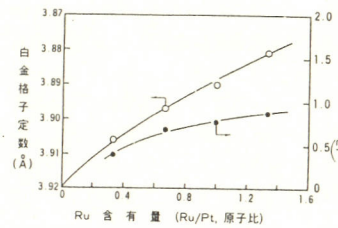


図3 Ru含有量による白金格子定数の変化及び触媒活性

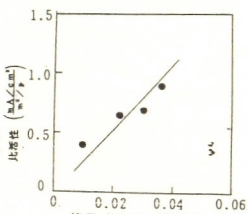


図4 白金格子定数の変化と触媒比活性

1) George Ciprios, Intrsoc. Energy. Conversion. Eng Conf P357～(1967)

T. Kumagai　T. Kamo　S. Takeuchi　Y. Iwai

G 109　ＳＰＥ膜電極の挙動（２４）膜電極内部抵抗成分と高性能化

室蘭工業大学　○冨士川計吉，成田和之，菊地弘一，石橋孝伸，
北海道大学理学部　中島弘司，喜多英明

1．SPE膜電極の水素・酸素燃料電池への応用を目的として、電極の基本的な性質に関する検討を行ってきた。膜電極の内部での電位降下に関する知見と電極の高性能化についての指針を報告する。
2．セルの概略を図1に示した。SPE(Nafion 117)膜表面の電極W1を試験極、W2をW1の分極中の膜中の電位モニターに用いた。定電位法により定常電流を測った（C，Rは対極，参照極）。
3．分極曲線（図2）から、両反応とも広い電位領域にわたって直線関係が成り立つ。W1をE(W1)に分極したときのW2の電位E(W2)を図3に示す。酸素還元の非直線(NL)領域でE(W2)一定値をとることはW1とW2極が短絡してはいないことを示している。一方直線領域においてE(W2)はE(W1)に対して一定の割合で変化する。Nafionの電導率kは適当に大きな含水率をもつとき(1)式で与えられる。keは膜内の水相の電導率、1-θはその相の体積分率である。本実験の条件下に膜は比較的大きな一定値を持つものと予想される。よって、一定のkを用いて膜抵抗Rを(2)式によって表すことができる。面積Aに電極の有効面積を代入するとRは距離lの関数で与えられる。この関係とオーム則から図3の勾配Sを(3)式で表せる。ここで全厚さLmおよび電極のSPE膜内部への埋め込み深さをdとした。これよりd=0.04mmと決定された。この結果はメッキ条件を制御してdを適度に大きくすることによって電極の内部抵抗を低減できることを示す。

$k=ke(1-\theta)^{1.5}\cdots(1)$, $R=k\cdot l/A\cdots(2)$, $(Lm-2d)/(Lm-d)=0.57\cdots(3)$

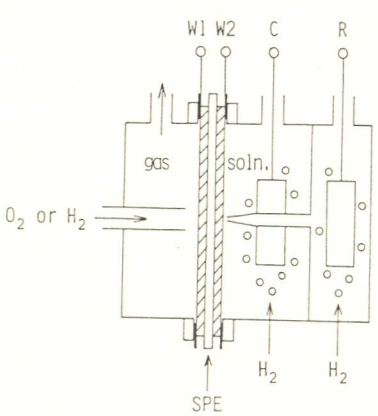


Fig.1 Electrolytic cell with bi-polar Pt-SPE electrode.

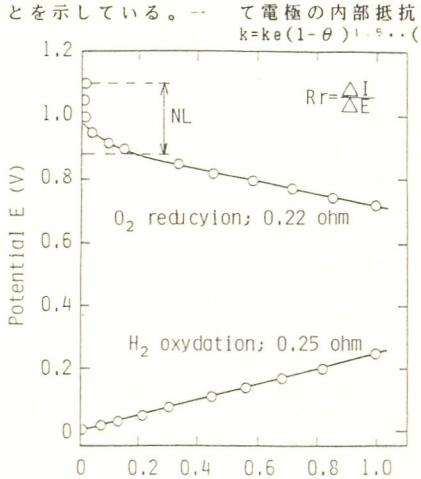


Fig.2

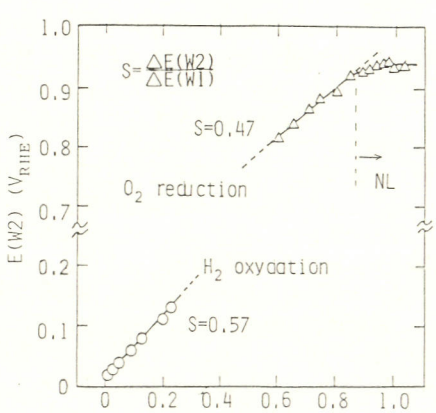


Fig.3

K. Fujikawa, K. Narita, H. Kikuchi, T. Ishibashi, H. Nakajima, H. Kita

G 112　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,東邦金属(株)*,(株)神戸製鋼所**) ○柳田昌宏,宮崎義憲,棚瀬繁雄,谷本一美,仲田公夫*,鳥井康司**,中山武典**,児玉皓雄

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．この溶融炭酸塩を電解質として用いる溶融炭酸塩型燃料電池(ＭＣＦＣ)において，その電極，電解質保持材料及びセパレータ等の構成材料の多くは，溶融炭酸塩に対して耐食性を要求される．そのため，筆者らはＭＣＦＣの開発の重点の一つとして新規電池材料の研究開発を行っている．本報告では，構成材料にとって最も重要な要素と考えられる耐食性という点から，ＮｉにＡｌ，Ｓｉ等を添加した合金について検討を行った結果を報告する．

２．方法

試料作成：耐食試験に用いたＮｉ系合金は，原料となるＮｉ，Ａｌ，Ｓｉ等を真空溶解，または粉末冶金を行い，切断し，湿式研磨を行って作成した．

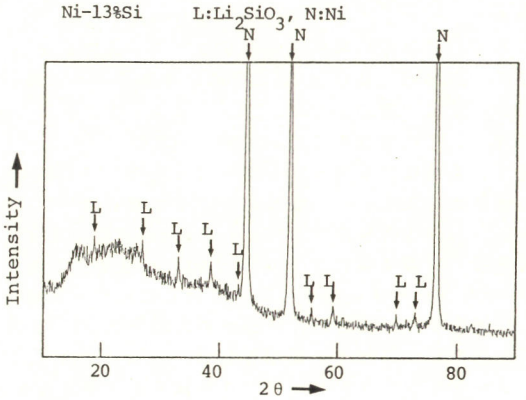
実験方法：すでに報告した[1]浸漬試験装置を用い，Li_2CO_3：K_2CO_3＝６２：３８（モル比）に混合した炭酸塩を高純度アルミナるつぼに入れ，高純度炭酸ガス，または組成がCO_2:O_2=2:1の混合ガス雰囲気下で６５０℃に昇温・融解した後，試料を入れ，所定時間の単純全浸漬を行った．その後，水洗，乾燥して，浸漬前後の重量変化及び表面状態の観察（ＸＲＤ，ＩＭＡ，ＳＥＭ）を行った．

３．結果

耐食性については，次式を用いて腐食率を計算した．

corrosion rate(mm/yr)＝（ｘ･8760）／（ｄ･Ｓ･ｔ／10)

ここで，ｘ：減量(g)，ｄ：密度(g/cm³)，Ｓ：表面積(cm²)，ｔ：浸漬時間(hr)である．浸漬時間１００時間後に回収できたＮｉ－Ａｌ，Ｎｉ－Ｓｉ系合金はすべて増量していた．Ｎｉ－Ｓｉ系合金は腐食がひどく，特に１３ｗｔ％以上Ｓｉを添加した合金は原形をとどめなかった．この場合は下図に示すＸＲＤの結果よりLi_2SiO_3を生成していることがわかった．また，同様にしてＸＲＤの結果よりＮｉ－３０ｗｔ％Ａｌ合金では表面に$LiAlO_2$が生成していることがわかった．



[1]児玉，柳田，宮崎，谷沢，仲田，第48日化秋季年会(1983)

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

G 113　溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの溶解度

横浜国大工　○新庄　孝、神谷信行、太田健一郎

1 目的　溶融炭酸塩型燃料電池（ＭＣＦＣ）のカソード材料として現在ＮｉＯ（Lithiated　ＮｉＯ）が使用されているが、この炭酸塩中への溶解、及びアノードへの析出が長期の安定運転に対し大きな問題となっている。その溶解を検討する上で炭酸塩中でのＮｉＯの溶解度は重要な因子となっており、本研究においては、Ｌｉ／Ｋの炭酸塩中でのＮｉＯの溶解度を雰囲気の二酸化炭素分圧、温度を変化させて測定し、溶解特性を検討した。

2 方法　用いた炭酸塩はLi_2CO_3：K_2CO_3＝６２：３８ｍｏｌ％共晶塩であり、ドライボックス中で１００ｇになるよう秤量した後、常法により精製し使用した。ＮｉＯ試料は高純度ＮｉＯをPellet状にプレス成型し、１２００°Ｃで１２ｈ焼結した後、平均径約１ｍｍ程度に粉砕したものを用いた。このＮｉＯ試料を所定の温度（６００～７５０°Ｃ）、及び二酸化炭素雰囲気（０．１～１ａｔｍ）に設定した溶融炭酸塩中に混入させ、高純度アルミナ管を用いて適当な経過時間毎に分取（０．２～０．５ｇ）し塩酸に溶解させ、原子吸光法により含まれているニッケルの定量を行なった。

3 結果　Ｆｉｇ．１には、７００°Ｃにおける溶融炭酸塩中でのＮｉＯの溶解度の二酸化炭素分圧依存を示す。溶解度は反応条件設定後４０～１００ｈ経過した後、溶融塩中のニッケル濃度が一定となった値を用いた。測定範囲内では溶解度が二酸化炭素分圧と共に直線的に増加した。これは（Ｌｉ／Ｎａ／Ｋ）三元系炭酸塩の場合と同様に、　$NiO(s)+CO_2(g)=NiCO_3(l)$の平衡関係を満たし、酸性溶解しているためと考えられる。Ｆｉｇ．２には、二元系溶融炭酸塩中でのＮｉＯの溶解度の温度依存を示した。雰囲気はCO_2、１ａｔｍである。値は１４～３２ｗｔ．ｐｐｍであるが、温度依存は三元系炭酸塩の場合と同様に負の傾向を示し、高温ほど溶解度は小さくなったが、二元系炭酸塩での溶解度は三元系炭酸塩のそれの６０％程度の小さな値を示した。

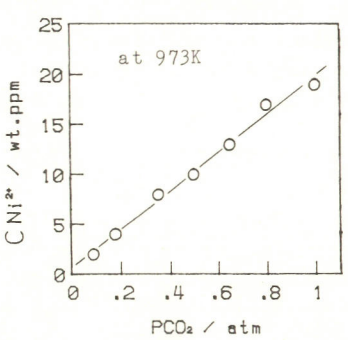


Fig.1Solubility of NiO

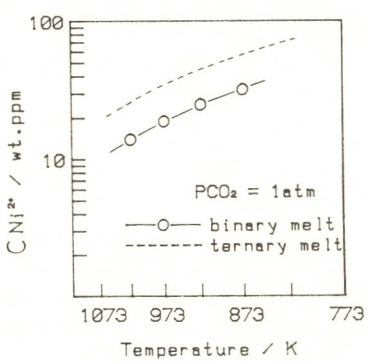


Fig.2Solubility of NiO

T. Shinjo, N. Kamiya, K. Ota

G 114

溶融炭酸塩中でのNiの溶出

小倉弘幸、伊藤八十四（鈴鹿高専）、村田謙二、城上保（株式会社東芝総合研究所）

目　的：　溶融炭酸塩型燃料電池のカソード極にはニッケル多孔質焼結体が、電解質には$LiAlO_2$を保持剤としたLi-K系炭酸塩が一般に用いられている。電池動作時ではニッケルは NiOとなり熱力学的に安定となるが、in-situにリチウムがこれにドープし、電極表面にリチウム化酸化ニッケル層を生成する。

この際、リチウム化酸化ニッケルは微量ではあるがNi^{2+}として電解質中に溶出し、長期的にはカソード劣化の一原因となる。

この防止対策として、ニッケル表面を処理し、安定なリチウム化酸化ニッケル層を表面に付与する方法、安定なニッケル複酸化物をカソードとする方法等が考案されている。

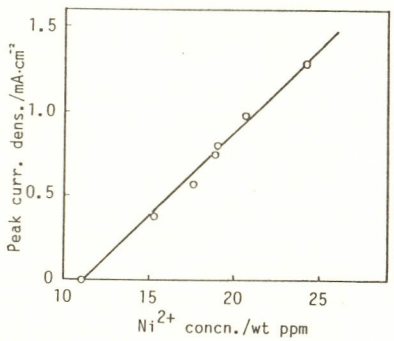
ところが、これらの電極の溶融塩中での安定性を評価しようとする際、溶出Ni^{2+}量をin-situに測定する方法が必要となる。ここでは、その一方法として、アノーディックストリッピング法を適用し、その有効性について検討した。

方　法：　高純度アルミナルツボ中に Li_2CO_3：K_2CO_3＝62:38 m/oの炭酸塩を入れ、これを溶融し、その液面に CO_2：O_2＝0.67：0.33 atmの混合ガスを100 mL/minの流量で吹き付けた。

作用電極、参照電極には 6 mm×6 mmのAu板を、対極には 6 mm×20 mmの Au-Pd合金板を用い、これらにAuリード線を取り付け、溶融塩中に浸漬した。溶融塩中には予め 99.99 %ニッケル板を浸漬し、これより溶出したNi^{2+}についての Au電極上でのアノーディックストリッピングを試みた。測定温度は650 ℃とした。

結果および考察：　作用電極をNi^{2+}の存在する溶融炭酸塩中で−0.90 V vs.（2：1 CO_2／O_2）／Auに電位保持したのち、アノード方向に電位走査させると一つのアノード電流ピークが−0.7 V vs.（2：1 CO_2／O_2）／Au付近に現われる。これは電位保持した際にAu電極上に析出したニッケルのアノード溶出電流であることが、電極表面上のニッケルのSIMSスペクトルの解析により明らかとなった。このピーク値は電位保持時間に対し、比例関係にあることから、これより溶融塩中のNi^{2+}量が評価される。

このピーク値をバックグラウンド補正した値と、フレーム原子吸光法により測定した溶融塩中のNi^{2+}量との関係を右図に示す。これらは良い直線関係となり、これを用いれば溶融炭酸塩中に存在するNi^{2+}量のin-situな測定が可能となる。



Ni^{2+} concn. in molten carbonates vs. corrected peak current of anodic Ni dissolution

Hiroyuki OGURA, Yasoshi ITO, Kenji MURATA, Tamotsu SHIROGAMI

G 115

溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究
in-situ NiO酸素極の生成機構とその酸素還元挙動

（東北大工）○滝沢孝一，仁科辰夫，内田勇

1．目的　現在の溶融炭酸塩型燃料電池におけるカソード電極材料は、in-situ法によるリチウム化NiOが一般的に用いられている。しかし、このLi化NiOの生成機構やその酸素還元挙動についての検討はなされていない。ここでは、Au電極上に数種の厚さのNi層を形成した電極を用いて、NiOの生成とリチウム化の様子及び生成したLi-NiO上での酸素還元挙動についての検討を行った。

2．方法　電極には、Auフラッグ電極(0.4cm^2)上に高周波スパッタリング法及びメッキ法によって各種の厚さのNi層をコーティングしたものを用いた。これらを(Li+K)CO_3 (62:38 mol%)融体中、650℃・750℃でNiOへ in-situ酸化し、開路電位・界面インピーダンスの経時変化を測定した。測定には、コンピューターインターフェイスをもつソーラトロン1286 を使用した。さらに、生成したLi-NiOを用いて酸素還元反応の挙動とキネティックパラメータを測定した。また、ESCA・SEMによる表面分析も行った。

3．結果　図1には、Ni膜厚2000ÅのAu/Niスパッタ電極における650℃での開路電位の経時変化を示してある。電極を融体に着けた直後、電位は急激にアノード方向にシフトする。(a域)b域において電位が停滞した後、さらにアノードシフトしこの条件下の酸素電極の平衡電位に達する。(c域)同時に測定した界面インピーダンスの時間変化から抵抗R_fは、a域で急激に増加し、図中×点において極大値を示す。これは電極上に伝導度の小さいNiO層が生成したためと考えられる。その後b域でR_fが減少することから、Li^+のドーピングが始まり伝導度が増しc域では充分伝導性をもったLi化NiOが生成している。a域の表面生成物は緑色を呈しているが、c域では黒色になっており充分Li^+ドーピングが進んでいることを示している。b域の電位停滞部は、NiO結晶格子内のNi^{2+}のO_2によるNi^{3+}への酸化と考えられる。この時に生じるNi^{2+}イオン空孔($V_{Ni^{2+}}$)に、融体からLi^+が進入しlithiationが進む。この電位停滞部の時間τと膜厚の関係が図2である。これよりτの平方根が膜厚に比例し、放物線則に従っていることがわかった。これは、NiO層内における$V_{Ni^{2+}}$の拡散或いは融体からのLi^+の拡散が律速になっていると思われる。Ni^{3+}の存在は、ESCAによる表面及び深さ方向における状態分析によって確認された。

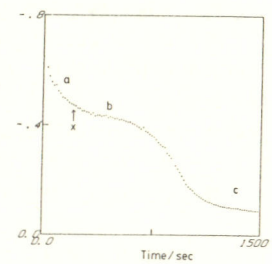


Fig.1 Open circuit potential decay of Au/Ni(2000Å) electrode in Li/K (62/38mol%) at 650°C under 9/1 (O_2/CO_2) atmosphere.

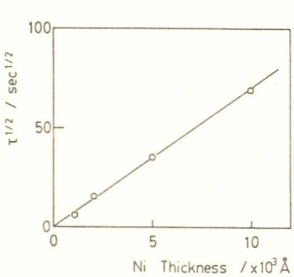


Fig.2 Dependence of Ni thickness of τ for Au/Ni electrode in Li/K (62/38mol%) at 750°C under 9/1 (O_2/CO_2) atmosphere.

K. Takizawa , T. Nishina , I. Uchida

G 116

溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：水素酸化反応に於ける多孔質電極の評価法

（東北大・工）　°仁科　辰夫，　山田　和彦，　内田　勇

1.目的　溶融炭酸塩中での酸素還元及び水素酸化は共に高速であり、溶融炭酸塩型燃料電池をさらに高性能化することが可能である。その鍵はガス拡散型多孔質電極の構造の最適化にあると考えられるが、この点に関する議論は少ない。ここでは主として溶融炭酸塩系での水素酸化反応におけるガス拡散型多孔質電極のＡＣインピーダンス測定やＳＥＭによる表面観察等を行い、ガス拡散型多孔質電極の構造及び電気化学的特性を評価する方法論のついて検討した。

2.方法　$(Li+Na+K)CO_3$ (43.5:31.5:25.0 mol%)の粉末と$LiAlO_2$とを重量比で75：25に混合し、コールドプレスしたペースト状電解質を、対極を兼ねたPtルツボに入れた。参照極には、ピンホールを液絡部とした Al_2O_3管中にペースト状電解質を入れた(O_2:CO_2=1:2)／Auガス電極を用いた。動作極にはAu焼結電極、Ni焼結電極、発泡Niを用い、T=650 ℃で測定を行った。

3.結果　多孔質電極では電極界面の等価回路は図１に示した分布定数回路で表現され[1]、孔の形状によって特徴的なインピーダンス特性を示す。この等価回路を用いて解析することにより、多孔質電極構造に関してどの様な知見が得られるかを検討した。図２はAu焼結電極のN_2雰囲気下でのＡＣインピーダンス特性であり、図１の$Z_F(N)=\infty$の場合に相当する。実測値は孔の形状が円筒形の場合に特徴的な、高周波側では45°の直線、低周波側では垂直に立ち上がったインピーダンス特性となり、孔の形状を円筒形としてパラメータ・フィッティングした理論値とほぼ一致している。フィッティングから得られた孔の形状に関するパラメータは、孔の長さＬ=0.638mm、孔径r_0=1.796μmであり、ＳＥＭによる表面観察から得られたAu焼結電極の孔径1μmとほぼ一致した。従って、ＡＣインピーダンス法は孔の形状や多孔質構造を評価することが可能であると考えられる。図３は水素雰囲気下でのインピーダンス特性である。理論値は孔の形状を円筒形、$Z_F(N)$は吸着を考慮した修正ランドルス型としたものであり、低周波側では一致しない。この様な、反応物が存在する系ではファラデーインピーダンス $Z_F(N)$をどのように表現するかが問題であり、現在検討中である。

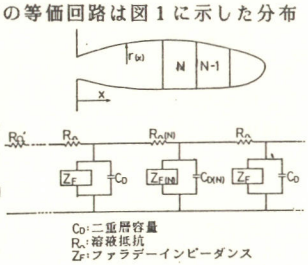


図１　多孔質電極の等価回路

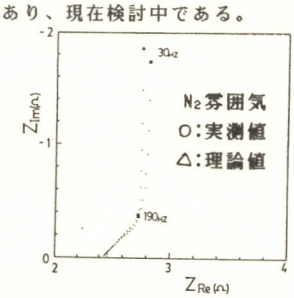


図2 Au焼結電極のZ"-Z'ﾌﾟﾛｯﾄ

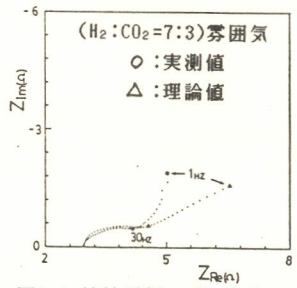


図3 Au焼結電極のZ"-Z'ﾌﾟﾛｯﾄ

Ref: R. de Levie, Electrochimica Acta., 9, 1231(1964)

T. Nishina,　K. Yamada,　I. Uchida

G 117

溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究
燃料極反応に於ける水素吸蔵効果の検討

（東北大 工）°高橋雅也 、仁科辰夫 、内田勇

［目的］　今日多くの金属を対象に溶融炭酸塩型燃料電池の燃料極材料として、反応活性、耐久性、コストなど様々な面での検討が行なわれている。我々はこれまで水素吸蔵効果を有するニッケルを主として取り上げ、ＡＣインピーダンス法を用いてキネティックパラメーターの測定を行って来た。今回はポテンシャルステップ法によるキネティックパラメーターの測定を行い、ニッケルと、近年コスト及溶融炭酸塩中での安定性から燃料極材料として着目されている銅に関して、燃料極材料としての速度論的検討を行った。

［実験］　測定には真空乾燥及び二酸化炭素の吹き込みにより精製したLi_2CO_3－K_2CO_3 (62:38 mol%) 2成分系共晶組成融体を使用した。燃料ガスとしてはH_2:CO_2=7:3の混合ガスを50 ℃に加温した65w/o硫酸水溶液中に吹き込み加湿(P_{H_2O}=10.2mm Hg)して用いた。ガス流量は毎分100mlとした。動作極には表面積0.4 cm^2の円形フラッグ型電極を使用した。電極反応の挙動はサイクリックボルタンメトリー法を用いて観察し、また、キネティックパラメーターの測定には、ＡＣインピーダンス法、クーロスタット法、及びポテンシャルステップ法を用いた。

［結果］　Fig.1に金、銅、ニッケルをそれぞれ電極として用いた場合のサイクリックボルタモグラムを示す。水素を吸蔵しない金に対して水素吸蔵を行うニッケル電極ではアノード側ピークの電流値が大きく、反応活性が非常に高い事を示している。これらの金、及びニッケル電極上でのボルタモグラムと銅電極上でのボルタモグラムとを比較すると、銅上での酸化還元のピーク形状は金電極での形状に近く、ピーク電流は金電極よりいくらか小さい。－650 mV付近からのアノード電流は銅の溶解を示す。これらの事から、銅電極は金と同様に水素吸着を行わず、電極上での水素酸化反応の活性も金などとほぼ等しく、ニッケルと比較するとかなり低い事が予想される。

次にキネティックパラメーターの測定結果として、Fig.2にポテンシャルステップ法により求めた各電極上での水素酸化反応の交換電流密度(i_0)のアレニウスプロットを示す。550℃から750℃までのすべての温度領域でニッケル電極でのi_0値は金あるいは銅電極でのi_0値に比べて2～3倍の高い値を示している。一方金電極と銅電極とを比較すると、各温度において銅電極でのi_0値の方がいくらか高い値を示しているが、水素酸化反応の活性に関してはそれ程大きな差はないと考えられる。

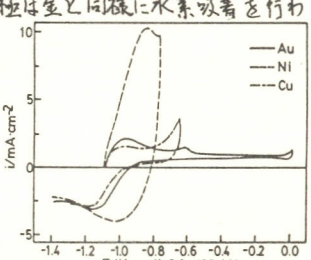


Fig.1 Cyclic voltammograms for H_2 oxidation on Au, Ni and Cu ,v=0.2V/sec.

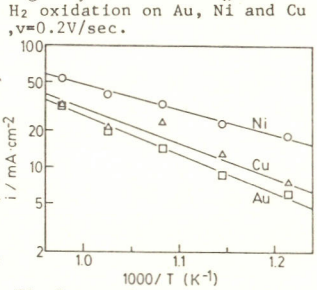


Fig.2 Dependency on temperature of i_0 values on Au, Ni and Cu.

M. Takahashi, T. Nishina and I. Uchida

G 118　溶融炭酸塩燃料電池特性モデル

株式会社東芝　総合研究所　　小川　斗，村田　謙二，城上　保

1．目的

溶融炭酸塩燃料電池発電プラントの効率を算出するためには、種々の運転条件下での電池の電流電圧特性を予測する必要があるが、電池構成による電圧降下は、分極係数と電流密度との積と表わせる。これまで、分極係数のガス利用率・温度・圧力等の依存性について調べてきた。(1) 今回、分極係数のガス組成依存性について調べた結果を報告する。

2．方法

温度均一と見なせる小型セル（4cm角）にH_2／CO_2＝80／20（v／o）混合ガスとO_2／CO_2＝33／67（v／o）混合ガスとをN_2で希釈したものをそれぞれ燃料・酸化剤として供給しながら運転して得られる電流電圧特性を求める。この実測値から各条件下での分極係数を求め、この分極係数と供給ガス組成との関係を表わす実験式を求める。

3．結果

665℃における分極係数と供給ガス組成との関係を図1に示す。分極係数をR_p（Ω㎠）、燃料ガス中のH_2／CO_2分圧をP_{Fuel}(atm)、酸化剤ガス中のO_2／CO_2分圧をP_{ox}(atm)とすると、

$$R_p = 1.00 - 0.27 \log P_{Fuel} \quad (1)$$

$$R_p = 1.00 - 0.73 \log P_{ox} \quad (2)$$

という関係式が成り立ち、酸化剤組成の変化が燃料組成の変化よりR_pへの影響が大きい。

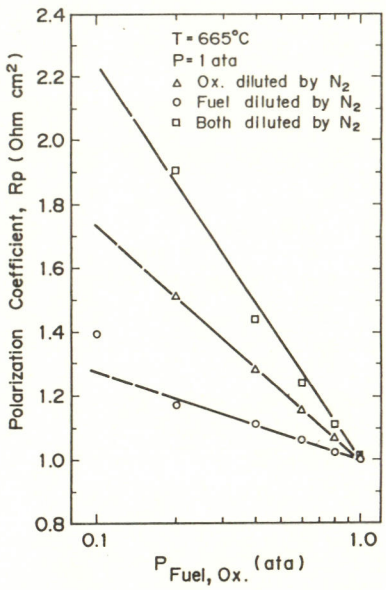
また、燃料・酸化剤組成を同時に変化させたときのR_pの変化は、両者を個々に変化させたときのR_pの変化の和にほぼ等しい。

たとえば電流密度0.15A／㎠のときの電池電圧は、P_{ox}を1atmから0.2atmへ変化させると、R_p一定とすると約100mV、(2)式を考慮すると、約180mV低下する。

したがって、電池特性を予測する場合には、特に、冷却のための酸化剤リサイクルで生じる酸化剤組成の変化によるR_pの変化に留意する必要がある。

なお、本研究は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委託を受けて実施されたものである。

(1) 小川，村田，城上　電気化学54(9)掲載予定



（図1）分極係数のガス組成依存性

T.Ogawa, K.Murata, T.Shirogami

G 119　溶融炭酸塩型燃料電池アノードの開発（3）

東芝総研　○鈴木　信和　、宗内　篤夫　、村田　謙二　、城上　保

1．目的　著者らは、これまで有機バインダーを添加して作製する低温低圧成形の電解質板を用いた溶融炭酸塩型燃料電池の開発を進めてきている。[1),2)] これを用いたセルでは、アノードに反応ガス透過防止用の微細孔層（BPB）が必要であり、このためニッケル微粉を焼結して作製している。ここでは、ニッケル微細孔層の安定性とセル性能維持性に及ぼすCr_2O_3，Y_2O_3，Al_2O_3の酸化物含浸添加についての検討結果を報告する。

2．方法　アノード用多孔質体（気孔率65%、平均孔径6μm）の表面に平均粒径0.8μmのニッケル微粉末を塗布し薄層を成形後、水素雰囲気中で焼結して厚み0.2mmの微細孔層とした。この微細孔層への酸化物添加は、以下のように行った。上記多孔体を所定濃度のCr，Y，Alの硝酸塩水溶液に浸漬し、次いでアルカリ中和で水酸化物とした後、この多孔体をアノードとしたセル中でAir／CO_2雰囲気、430℃で、熱処理して酸化物とした。

3．結果　Fig.1にニッケル粉末BPBのみからなるアノードを用いたセル特性を示す。開路電圧、0.15A／㎠通電時の電圧共に徐々に低下し、また発電3000時間後のアノードはBPBが消失していた。Fig.2には、BPBに各種酸化物を含浸したアノードを用いたセル特性を示す。Cr_2O_3，Al_2O_3，Y_2O_3を含浸したアノードを用いたセルは、1000時間以上安定した特性を示し、BPBもほぼ原形を留めていた。試験後の電解質層中のNi成分をもとにして、BPBからのニッケル溶出速度を求めた結果をTable.1に示す。これから、酸化物の添加はNiの溶出速度の低減に効果があり、また、これは酸化物の生成自由エネルギー−△G°の大きさに依存することが示唆される。

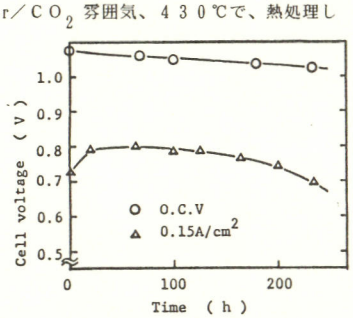


Fig.1. Ni BPB anode cell characteristics; (a) cell performance decay,

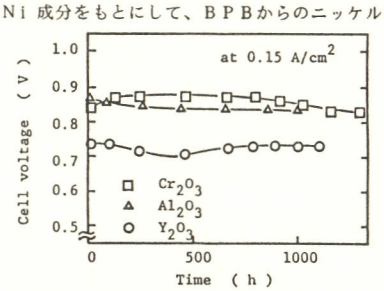


Fig.2. Cell voltage change with time using oxides impregnated in BPB layers.

Table 1. Ni dissolution rates from BPB layers.

Added oxides	Operation time(h)	Ni dissolution rates *1	ΔG°*2
None	300	4.7×10^{-6}	NiO_{-77}
Cr_2O_3	1300	1.0×10^{-6}	-142
Al_2O_3	1000	≈0	-220
Y_2O_3	1100	≈0	-262

*1 --- $g.cm^{-2}.h^{-1}$,　*2 --- kcal/mole O_2

なお、本研究は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委託を受けて実施されたものである。

1) 宗内篤夫、村田謙二、城上保、電気化学54,143(1986)
2) 宗内篤夫、村田謙二、城上保、ibid, 54,431(1986)

N.Suzuki , A.Sounai , K.Murata , T.Shirogami

G 120　ドクターブレード法電解質板を用いた溶融炭酸塩型燃料電池の特性，溶融炭酸塩型燃料電池の開発(第8報)

(株)日立製作所・日立研　○加原俊樹，岡田秀夫，岩本一男，岩瀬嘉男，三次浩一，竹内将人，加茂友一

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池は第２世代の燃料電池として注目され，国内外で開発が進められている。この型の燃料電池では，電解質板の開発が重要である。当社ではこれまで泥過成形法で電解質板を製造することを検討していたが，この方法では薄層の電解質板を製造するのが困難であった。そこで，ドクターブレード法によってグリーンシートを作り，これを電解質板のマトリックスとして用いる方法について検討している。このマトリックスの特性及び小形電池に適用したときの性能について検討した結果を報告する。

2．方法

$LiAlO_2$ 微粉末と Al_2O_3 繊維の混合物（80対20，重量比）に，Al_2O_3 と反応当量の Li_2CO_3 及びバインダーとしてPVBを加えたスラリーを作り，ドクターブレード法で厚さ約0.4mmのグリーンシートを成形した。マトリックスの細孔径は水銀ポロシメータで測定し，細孔容積はイソプロピルアルコールの吸収量から計算した。電解質板の抵抗は，グリーンシート間に Li_2CO_3 と K_2CO_3 を62対38（モル比）に混合した電解質のペースト層を形成し，これをAg板にはさんで，650℃に昇温後，2kg/cm²の面圧をかけて，1kHzの交流法で測定した。また，小形電池で評価する時は，グリーンシート間に電解質をはさんで電池を組立て，電池の昇温過程で電解質をマトリックスに含浸させる内部含浸法を用いた。有効電極面積は64cm²であり，アノードにはNi，カソードにはNiOにAgを5atom%添加したものを用いた。

3．結果

図1にマトリックス細孔に対する電解質チャージ量と電解質板の抵抗の関係を示す。マトリックスの細孔に対して，容積比で約1.05倍の電解質量までは電解質量の増加とともに，抵抗は直線的に小さくなり，それ以上では一定になることがわかった。電解質量が少ないものは内部に空孔が存在し，抵抗が大きくなるものと考えられる。図2にドクターブレード法で製造したグリーンシートを電解質板のマトリックスとして用いた小形電池の耐差圧試験結果を，従来の泥過成形法電解質板を用いたときの結果と比較して示す。ドクターブレード法による電解質板の方が耐差圧性が優れることがわかった。この理由として，マトリックスの細孔径が従来のものより大幅に小さくなったことが考えられる。

（本研究は新エネルギー総合開発機構の委託により実施されたものである。）

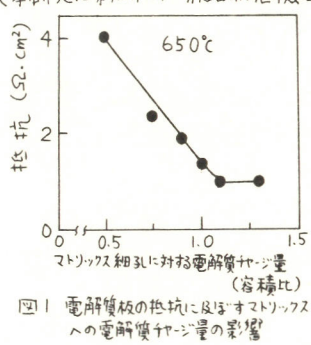


図1　電解質板の抵抗に及ぼすマトリックスへの電解質チャージ量の影響

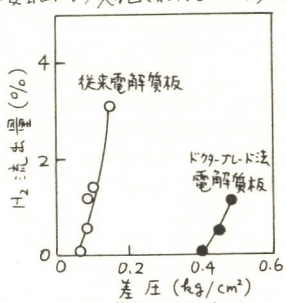


図2　耐差圧試験結果

T. Kahara, H. Okada, K. Iwamoto, Y. Iwase, K. Mitzugi, M. Takeuchi, T. kamo

G 121　溶融炭酸塩型燃料電池用アノードの複素平面解析 －溶融炭酸塩型燃料電池の開発（第9報）－

（日立製作所日立研）○岩瀬嘉男，加原俊樹，岡田秀夫，三次浩一，竹内将人

1．目的

電極の反応メカニズムを解析したり、電池性能を支配する要因を把握するために極めて有効と考えられる複素平面解析法を用いて、アノードの基礎特性の解析を試みた。

2．方法

電極はニッケル微粉末（インコ社製 #255）のスラリーをニッケル金網に塗布し、850℃で1h還元焼成したニッケル多孔質板（気孔率≈0.6%，厚さ≈0.6mm，面積＝7cm²）をアノードとして用いた。

電解質板はθアルミナ繊維とリチウムアルミネート粉末の分散液を吸引濾過し、濾布上の成型体を乾燥、プレス焼成して基板とし、これに炭酸塩電解質を含浸したものを用いた。

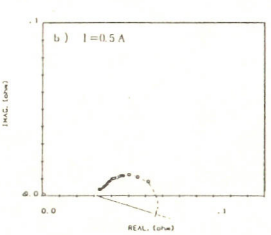
測定は、スペクトラムアナライザを中心とした電極特性解析装置及び単極特性測定用のセルを用いて行った。

3．結果

標準条件（80%-H_2 20%-CO_2，650℃）でのニッケルアノードのインピーダンスの周波数分散を、負荷電流を変えて測定した。I＝0.5A（i＝70mA/cm²）以上の電流値では図1の様なバラツキの少ない半円の形状（軸はずれている）のプロットが得られた。図2のTafelプロットにおいてもI＝0.5A以上では直線が得られることから、この負荷領域では電荷移動過程が律速であると考えられた。　また、Cole-Coleプロットから、各負荷電流における抵抗値（Rct：電荷移動抵抗）及び擬似容量値（C）を求め図3にまとめた。

I＝0.5A以上ではC値は倍増し、逆に、Rct値は半減することが判った。さらに、時間経過後（75h）、同様の測定を行ったところ、I＝0.2，0.3Aの低負荷電流域におけるC値の減少、Rct値の増大が大きいことが判った。この理由として、反応種である H_2 の吸着量が電位変化により増加、および時間経過により減少したためと考えられる。

（本研究は新エネルギー総合開発機構の委託により実施されたものである。）



上　ニッケルアノードのCole-Coleプロット

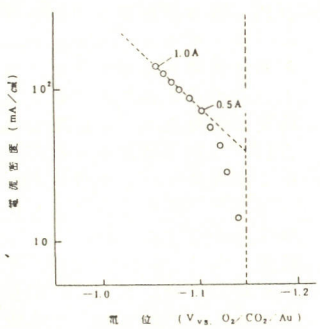


図2　ニッケルアノードのTafelプロット

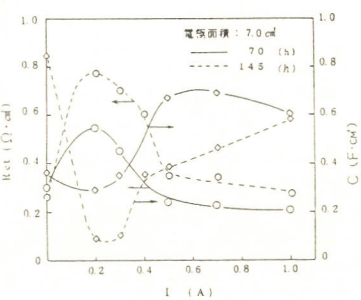


図3　電流値に対するRctとCの関係

Y. Iwase, T. Kahara, H. Okada, K. Mitsugi, M. Takeuchi

G 201　セリア系固体電解質型燃料電池における電極の作用

（九州大学総合理工学研究科）　○江口浩一、馬場善信、井上高教、荒井弘通

目的　固体電解質の燃料電池やセンサーなどへの応用において電極材料の研究が重要視されている現在、白金電極は最も一般的に用いられているが、高価で低温活性に乏しいためペロブスカイト型酸化物などへの代替が研究されている。本研究では、セリア系固体電解質を用いた酸素濃淡電池及び燃料電池における種々の電極の特性について比較検討した。

方法　固体電解質試料は酸化物混合法及び硝酸塩からの共沈法により原料粉を作製しディスク状に成形した。ペロブスカイト型酸化物電極は、硝酸塩、酢酸塩の焼成により調製し、Pt及びAg電極は市販のペースト状のものを用いた。酸素濃淡電池起電力及び酸素水素燃料電池のI-V 特性を測定し、電極材料の評価を行なった。

結果　$(CeO_2)_{0.9}(CaO)_{0.1}$ 試料に電極としてPt,Ag,$La_{1-\alpha}Sr_{\alpha}MO_{3-\delta}$ を塗布し、酸素濃淡電池の起電力を測定し、Fig.1 に温度依存性を示した。高温における起電力はネルンストの式より算出した理論起電力と合致するが、低温においては理論起電力より小さい値しか得られない。理論起電力を与える温度はPtでは 600°Cであるのに対し、Agでは 280°C、$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ では 300°Cと低温でも平衡状態が達成できることがわかった。Ag電極表面上では酸素の結合力や被覆率が低温作動化に有効であり、一方、$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$では格子内の酸素イオン空孔に吸着した酸素が良好な電極作用を表わすと考えられる。

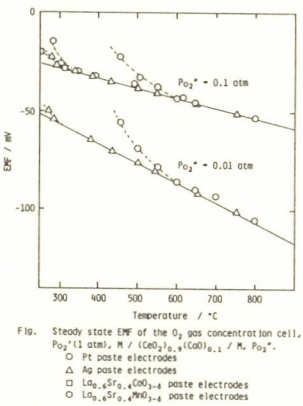


Fig.　Steady state EMF of the O_2 gas concentration cell, Po_2'(1 atm), M / $(CeO_2)_{0.9}(CaO)_{0.1}$ / M, Po_2'.
○ Pt paste electrodes
△ Ag paste electrodes
□ $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ paste electrodes
○ $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ paste electrodes

Fig.2 にPtを水素極、Pt、Ag及びペロブスカイト型酸化物を酸素極とした時の酸素水素燃料電池のI-V 特性を示す。いずれの電極もCeO_2-CaO系固体電解質燃料電池の酸素極として有効である。 700°Cよりも 600°CにおけるI-V 特性の方が酸素電極材料の効果が顕著に現われており、低温ほど電極材料が重要になると考えられる。Ag電極の場合はPtやペロブスカイト型酸化物よりも高い電流密度が得られた。しかし、高電圧領域では電流密度が低下し、また加熱後にAg粒子の著しい凝集が見られた。また同じペロブスカイト型酸化物でも$La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$は$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$よりも開回路電圧が低く、I-V 挙動も低下している。$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$はPtと同程度の酸素電極としての特性を示しており、さらに熱的にも安定なので安価な電極材料として期待できる。

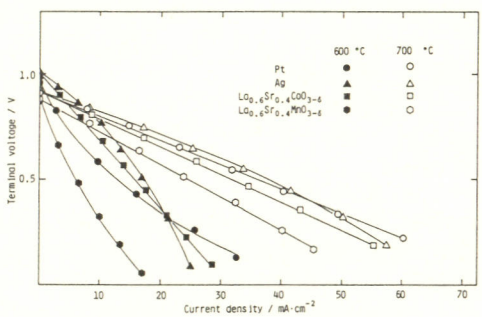


Fig.　I-V characteristics of fuel cell,　H_2, Pt / $(CeO_2)_{0.9}(YO_{1.5})_{0.1}$ / M, O_2.

K. Eguchi,　Y. Baba,　T. Inoue,　H. Arai

G 202　セリア系酸素イオン導電体を用いた燃料電池における発電特性

（九州大学総合理工学研究科）　○馬場善信、江口浩一、荒井弘通

目的　固体電解質を用いた高温型燃料電池の研究が安定化ジルコニアを中心として進められている。我々は以前にセリア系固体電解質が安定化ジルコニア系よりもはるかに高い導電率を有することを報告しており、本研究ではセリア系固体電解質の燃料電池への応用について検討した。

方法　試料は硝酸塩を原料とし、共沈法により調製した。電極は両極共に白金を用いカソードに１気圧の酸素、アノードに水素と窒素の混合ガスを供給した。燃料電池の評価はI-V 特性により行なった。

結果　セリアにイットリアを添加した場合、40 at%添加しても蛍石型構造を示した。Fig.1 に開回路電圧の水素分圧依存性を示す。600 -800 °C の範囲では、温度が上昇すると理論起電力の低下と共に開回路電圧も低下した。500 °Cにおける開回路電圧が600 °Cの値よりも低いのは電極反応の速度過程が遅いためと考えられる。Fig.2(A)に種々のイットリア添加量の固体電解質における酸素水素燃料電池のI-V 特性を示す。いずれの組成でも電流密度は、電圧に対してほぼ直線的に変化した。安定化ジルコニアに比べて、セリアーイットリア系では開回路電圧は低いが、これは水素極近傍における輸率のわずかな低下によると考えられる。しかし、負荷をかけた時の電流密度は、セリアーイットリア系の方がはるかに大きい。イットリアの添加量が増大すると、開回路電圧と電流密度ともに低下したが、これはイットリウム添加量が約16 at%以上では導電率が低下するためと考えられる。Fig.2(B)に示すように安定化ジルコニアに比べセリアーイットリア系の出力ははるかに大きく、700 °Cではイットリア10 at%添加試料における最大出力は38 mA·cm^{-2} の時に10.3 mW であった。測定温度が上昇すると700 °Cまでは出力は増大した。しかし、800 °Cでは700 °Cの場合と同程度の出力しか得られない。これは温度が高くなるとセリアの還元が進行するためと考えられる。

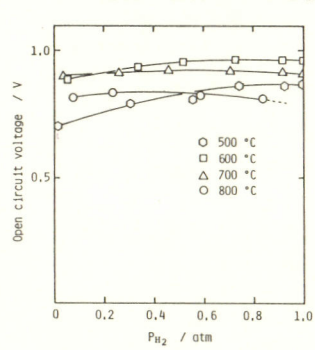


Fig.1　Open circuit voltage as a function of P_{H_2} for $(CeO_2)_{0.9}(YO_{1.5})_{0.1}$.

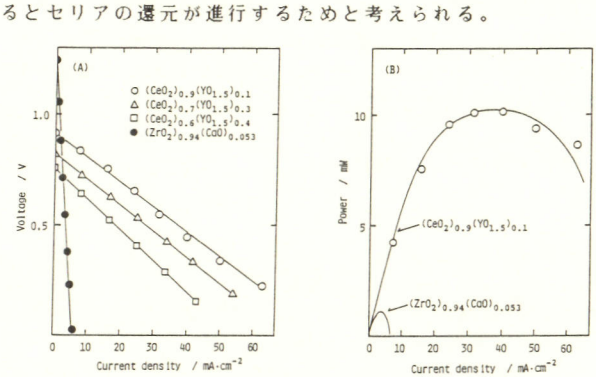


Fig. 2　Fuel cell characteristics (700 °C).

Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai

G 203

有機酸塩の熱分解によるセラミック薄膜電極の合成

(化学技術研究所,荏原製作所*) 水田 進, 近藤 和吉, 熊谷 俊弥, ○横田 洋*

〈目 的〉高温型燃料電池用酸素電極は，高い電気伝導性，化学的安定性，並びに酸素還元への高い触媒活性が必要であり，これらを満足する電極材料として，ペロブスカイト型複合酸化物が知られている．また，電池効率を高めるためには，電極・電解質・集電体界面での接触抵抗を減じ，薄膜化によりオーム抵抗を充分小さくすることも必要であり，これらの材料の合成法が重要な課題となっている．本報では，金属有機酸塩の塗布熱分解法を用い，良伝導性ペロブスカイト型複合酸化物薄膜の合成を試み，薄膜電極への適用性について検討した．ここでは $La_{1-x}Sr_xCoO_3$，$La_{1-x}Sr_xMnO_3$，$LaNiO_3$ の薄膜を合成し，温度と伝導度の関係を調べた．また，シュウ酸エタノール法により同組成の酸化物粉末を合成し，それより得た焼結体についても同様の試験を行い，比較検討した．

〈方 法〉薄膜の合成は，各金属のナフテン酸塩或いはオクチル酸塩を所定の組成となるよう混合し，ブタノールで希釈して10~20wt% ブタノール溶液とした後，これにシリカガラス基板又は安定化 ZrO_2 焼結基板を浸漬し，引き上げることにより溶液を塗布し，乾燥後700~800℃で焼成することにより行った．一方，粉末の合成では，各金属の硝酸塩水溶液を所定の組成となるよう混合し，これを定比量の30%増のシュウ酸を，硝酸塩水溶液の4~5倍の体積量のエタノールに溶解させたシュウ酸エタノール溶液に滴下することにより，シュウ酸塩を沈澱させ，さらに，残留金属イオンを完全に沈澱させるために，アンモニア水をPH 8以上になるまで加えた後，沈澱を沪過し，800℃で1hr仮焼後粉砕し，この粉末の一部を円柱状に成形して，1000~1500℃で焼成することによりペロブスカイト型複合酸化物粉末及び焼結体を得た．薄膜・粉末ともX線分析を行った後，直流四端子法にて電気伝導度を測定した．

〈結 果〉薄膜のX線分析においては，いずれもペロブスカイト型複合酸化物の回折パターンを示したが，$La_{1-x}Sr_xCoO_3$ では，$x \geq 0.4$ において，$SrCO_3$ や Co_3O_4 のピークも現われ，$LaNiO_3$ では，不明なピークも見られた．伝導度は，図1に示したごとく $10^1 \sim 10^3\ Scm^{-1}$ と高い値を示した．ここでは，$La_{1-x}Sr_xCoO_3$ が最も高い値を示し，その値は文献値とほぼ一致した．薄膜は，高温になるに従い伝導度が増す半導体的挙動を示すが，室温付近の伝導度は，$LaCoO_3$，$LaMnO_3$ ともSrの置換量が0.3~0.4で最大となり，その点では焼結体と一致していた．$La_{1-x}Sr_xCoO_3$ では，800℃を越える高温で，ZrO_2 との反応がみられ，安定性に難点があるのに対し，$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ は，伝導度は劣るが，安定性に優れていた．

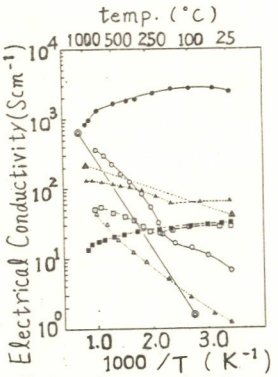
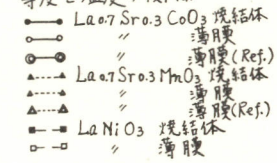


図1 ペロブスカイト型複合酸化物薄膜及び焼結体の伝導度と温度の関係



S·Mizuta , W·Kondo , T·Kumagai , H·Yokota

Ref. 文部省科研費補助金エネルギー特別研究，昭和60年度研究成果報告書 P. 100 (山本 治，他)

G 204

硫酸型燃料電池用ガス拡散電極の大型化（粉末法の改良）

山梨大学工学部 古屋長一、○渋谷武樹、本尾 哲

〔目 的〕硫酸型燃料電池用ガス拡散電極の反応層の作製方法として、粉末プレス法、塗布プレス法、ロールプレス法、カーボンプレス法を行って来た。これらのうち、電池特性では、粉末プレス法が特に優れている。しかし、従来行って来た粉末プレス法では、均一層とするために粉末をまいていた。ところが、大型化する際、ガス供給層上に反応層用粉末を均一にまくことは不可能に近く、事実上、量産は不可能である。この問題点を改善するため、粉末法を改良した方法（水上浮遊法）で電極を作製した。その結果、容易に大型電極の量産が可能なことが明らかになったので報告する。

〔実験方法〕1.ガス供給層の作製：ガス供給層用原料粉末に溶剤を加えて混練し、シート状にする。

2.反応層の作製：シルクスクリーンを張った治具に水を入れ、その水面上に、微粉化した反応層用原料粉末（CB：PTFE＝72.5：27.5）をまき、水面上で均一にする。次に水を除去する。均一になっている反応層の上から、1で作製したガス供給層をのせて冷間プレスを行いガス供給層上に反応層を転写する。この後、ホットプレス、白金担持（0.56mgPt/cm²）をして電極を作製する。

3.測定方法：測定は、電池試験（単セル）にて行った。極間は10mm、電解液20%H_2SO_4、測定温度60℃、使用ガスは1atmのH_2、O_2とした。

〔結 果〕従来の粉末法と比較するために 12.56cm²の小型電極を浮遊法で作った。図1に示すように、従来の粉末法とほぼ同じ特性が得られた。電極面積 100cm²の浮遊法での電池特性および出力特性を図2に示す（図2の電池特性値は、極間10mmを 1mmに補正した値である）。0.7Vで0.2A/cm²、0.6Vで 0.36A/cm²の電池特性が得られた。電池出力では、0.7Vで 0.14W/cm²、0.6Vで 0.21W/cm²の値となる。浮遊法による電極作製方法により、従来粉末法では不可能に近かった大型電極の作製が可能となり、量産可能となった。しかし、上記のように従来粉末法と小型浮遊法では、ほぼ同程度の特性が得られているが電極を大型化（100cm²）すると特性が0.1V（0.5A/cm²）落ちている。浮遊法で、小型と同じ特性の大型電極をえるためには、PTFE組成、プレス条件等を検討する必要がある。

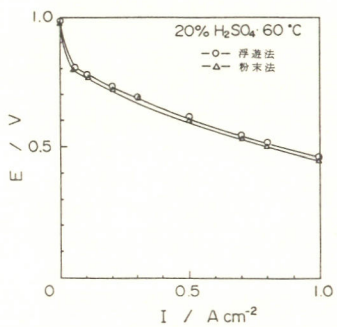


図1

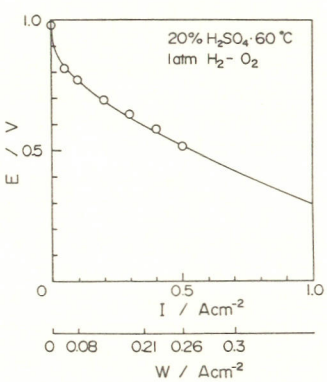


図2

N. Furuya, T. Shibuya, S. Motoo

G 205 トリフロロメタンスルホン酸－85％リン酸混合溶液中における白金電極上での酸素カソード反応機構(3)

（同志社大・工）○山下正通，田中淳司，竹村英昭

1．前報[1]において、高性能の常温型燃料電池を開発する目的で、トリフロロメタンスルホン酸（TFMSA）－85％リン酸混合溶液の化学種の分析をラマンスペクトル法で行い，さらに白金電極上でのカソード電流を回転ディスク電極法で測定し，この超酸系での酸素カソード反応のすぐれていることをつきとめた。そこで、本報では．その反応機構について検討することにする。

2．実験方法は前報[2]と同様で、森田化学工業株式会社提供のTFMSAを４回蒸留したものを試料として用いた。

3．図1に交換電流密度 i_o に及ぼすTFMSA添加の影響を調べるため，ディスク電極電位E(vs.RHE)と $\log\{i_d i/(i_d - i)\}$ の関係を求めて示した。なお、酸素に対する還元反応において

$$E = \frac{2.303RT}{\alpha F}\log i_o + E_R - \frac{2.303RT}{\alpha F}\log\left(\frac{i\, i_d}{i_d - i}\right) \quad (1)$$

が成立する。ここに E_R は Nernst 式から算出した $X \leq 0.25$ における酸素の平衡電位，XはTFMSAのモル分率，i_d は Levich 勾配B値から求めた拡散限界電流密度，また、移動係数αは図1のTafel勾配から算出した。i_o の比 $(i_o)_2/(i_o)_1$ を求め表1に示す。添字1は85％リン酸，2は混合溶液。これより、X≧0.2でTFMSAの効果が顕著であった。

表1

$X_{CF_3SO_3H}$ (mole fraction)	0.0	0.025	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
Tafel slops (mV·decade^{-1})	-170.1	-172.3	-171.0	-168.1	-168.4	-171.9	-177.4
Transfer coefficient α	0.354	0.349	0.352	0.357	0.357	0.350	0.340
E_R (V)	1.141	1.163	1.185	1.203	1.212	1.222	1.232
$i_o \times 10^8$ (A·cm^{-2})	1.562	0.941	0.646	0.723	1.478	2.888	6.815
$(i_o)_1/(i_o)_2$	-	0.602	0.414	0.463	0.946	1.850	4.360

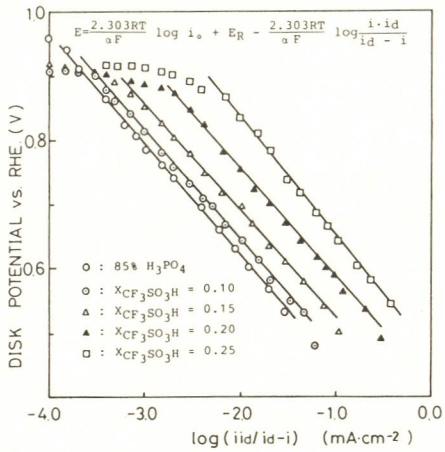


図1 85％リン酸とそのTFMSA混合溶液中における白金電極上での酸素カソード反応のTafelプロット（1600rpm，30°C）

文献
1）山下、田中、満間、中野、上田、竹村，日本化学会才52春季年会講演予稿集 I，p.675（1986），2）idem．電気化学協会才53回大会講演予稿集 p.4（1986）．

Masamichi YAMASHITA, Junji TANAKA, Hideaki TAKEMURA

G 206 アルカリ溶液中のヒドロホウ酸イオンのアノード反応におけるNi-P-Pd添加α-Fe膜の触媒活性と耐食性の評価

（同志社大学）○山下正通、竹村英昭，藤原 淳

1．アルカリ性燃料電池の系における電極触媒活性とその耐食性とを評価する目的で、テトラヒドロホウ酸ナトリウム水溶液中の電極触媒上の分解生成水素反応に着目し、前報[1]と同様、ガス捕集併用水素透過法，FFTインピーダンス法およびクーロスタット法を用いて，Ni-P-Pd 添加α-Fe膜でのアノード反応を追跡した。

2．電極触媒の調整法は前報[2]と同様に行い，Pを添加し，Ni-Pd系の触媒活性と比較検討した。このとき、Ni-Pd系については、Pdの添加量を変化させ、その組成変化に伴う触媒活性と耐食性との依存性を調べた。

3．一般に、単味触媒の場合に比較して、混合触媒の方が触媒活性がよいことが、ガス捕集併用水素透過法により推察することができた。たとえば、図1に示すように、燃料利用効率を示すパラメーターとして、$I_a/\{I_a+(I_d/K_1)\}$ を導入することにより、触媒活性の評価が可能となった[2]。ここに、I_a および I_d はそれぞれα-Fe膜のアノード電位に対する各種触媒添付側の接触電流および水素引き抜きニッケルめっき側の拡散電流を表わし、K_1 は水素透過法により求めた触媒電極内の水素拡散係数に基づく I_d の分担率を意味している。すなわちリンを添加することにより触媒活性が増し、燃料利用効率を高めることがわかる。また、クーロスタットの結果より，腐食電流 I_{corr} が極端に小さくなることから、電極触媒の耐食性も向上するものと考えられる。なお、FFTインピーダンス法による複素インピーダンスの経時変化より、単味触媒の方が、混合触媒の場合に比較して、時間の経過とともに不働態化が進行し、触媒活性の反応面積が減少する傾向が認められた。さらにヒドラジンのアルカリ性溶液中においても同様の評価を行い，分解生成水素反応について、検討を行った。

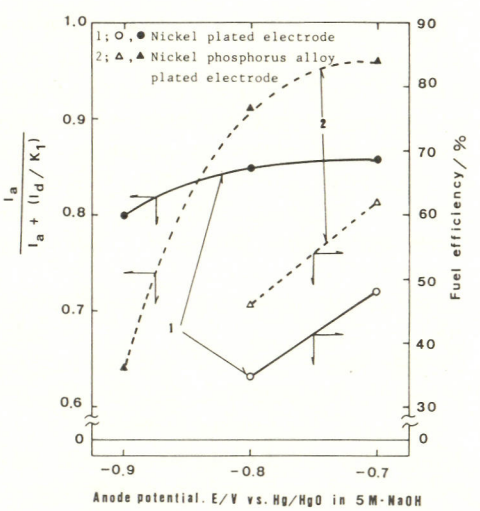


図1．燃料効率と $I_a/\{I_a+(I_d/K_1)\}$ との依存性（30°C）

文献
1）山下，竹村，藤原，小池，佐部利，伊藤，尾崎，電気化学協会才53回大会講演要旨集 p.3（1986）．
2）山下，福永，藤原，竹村，同志社大学理工学研究報告 26，109（1985）．

Masamichi YAMASHITA, Hideaki TAKEMURA, Atsushi FUJIWARA

G 207

半導体電極上の ad-atomの挙動（1）Pt -（n）TiO_2とその触媒作用

山梨大学工学部　○渡辺政広、本尾　哲

〔目　的〕半導体の光電極、光触媒への応用において、その表面に金属を析出させ、活性サイトとする研究が多数行われてきた。その析出状態、析出量はその特性に大きく影響すると考えられる。本研究は希薄水溶液から高分散でn型TiO_2表面に電析した白金の析出量と、水素発生反応及び酸素発生反応との相関を考察することを目的にした。

〔実験方法〕多結晶及び単結晶試料を用いる。前者はTi板表面を酸化したもの、（見掛け表面積Sapp ＝0.25㎠）、後者はルチル単結晶の（001）面を研磨後、常法(1)により真空加熱してn型半導体としたもの（Sapp ＝0.125㎠）を用いた。0.05M 精製H_2SO_4 水溶液を基礎電解液とし、これに約2×10^{-5}M の塩化白金酸を添加した電析浴を用いて、25℃、50mV（vs. RHE）で白金を析出させた。その析出した白金の表面積（S_{Pt}）は電位掃引曲線上の水素の吸着電気量から決定した。同電解液中で水素発生の分極特性及び低圧Hg灯照射下での酸素発生の分極特性を測定した。白金析出量（D_{Pt}）を次式で定義した。　　$D_{Pt}=S_{Pt}/S_{app}$

〔結　果〕図1に多結晶電極における白金析出時間とD_{Pt}の関係を示す。析出時間の増大と共にD_{Pt}は増加するが 3.1以上にはならない。$D_{Pt}\fallingdotseq1.6$ の屈曲は、それ以降一部多層吸着することを示唆している。また$D_{Pt}\fallingdotseq3.1$ においてTiO2全サイトがPtで被覆され、このとき平均4 原子層相当のPtに被覆されたことが分る。図2にその電極の水素発生の活性を示す。D_{Pt}の増大と共に活性は増大し、$D_{Pt}\fallingdotseq1$（すなわち$\theta_{Pt}\fallingdotseq0.3$）でほぼ一定活性値に到達し、それ以後$D_{Pt}$の増大にもかかわらず活性はほとんど増大しない。ここまでは不活性担体上にPtが原子的に近い分散をしていることを示唆している(2)。図3にその電極の1.5V、0.5VにおけるO_2発生特性を示した。1.5Vの活性は、ほぼ飽和値であるが、$\theta_{Pt}\fallingdotseq0.5$ までほぼ一定で、$\theta_{Pt}>0.5$ 低下する。この特性低下は、わずか数原子層程度のPt層の存在も P^+ の生成を阻害し、特性低下をもたらしたと考えられる。0.5Vにおける活性は$\theta_{Pt}\fallingdotseq0.5$ において極大値を示した。Pt—TiO_2サイト対の数が特性を支配していることを示唆している。単結晶電極でも同様の結果が得られた。

終りに臨み貴重な多結晶サンプルをご提供下さった東京大学工学部藤嶋昭先生に深謝致します。

(1)藤嶋、本多、菊池、工業化学雑誌、72 (1969) 108
(2)古屋、本尾、J. Electroanai. Chem., 88 (1978) 151

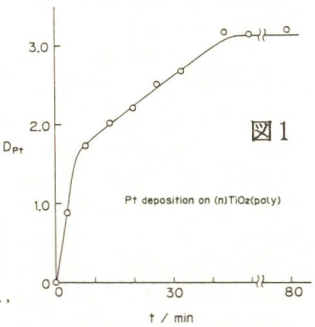


図1

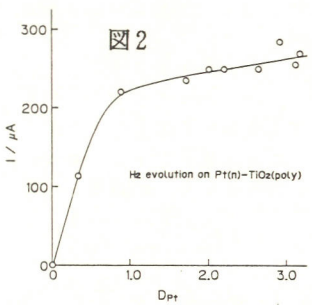


図2

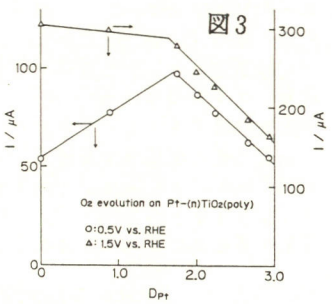


図3

M. Watanabe,　S. Motoo

G 208

多孔質電極の特性評価方法

山梨大学工学部　渡辺政広、○清　晴彦、本尾　哲

〔目　的〕照合電極を用い、多孔質ガス拡散電極の単極性能を正しく評価することは、電池性能を予測したり電極特性の改善点を検討する上で重要である。電極表面とルギン管先端間の電解液抵抗は、一般にカレントインタラプタを用いて評価し、除去される。しかし、多孔質電極では、電極内の電解液、電極材料自体に係る抵抗成分までも過剰に除去される可能性がある。本研究は、溶液内及び電極内抵抗を分離測定する可能性を検討することにある。

〔実験方法〕半電池試験装置に取りつけたマイクロメータにより照合電極—電極表面間の距離を正確に変え、この間の抵抗電圧降下（IR）を含む定常電極特性を測定した。種々の距離及び電流密度で、電極特性を測定し、各電流密度に対する電位—距離の関係を距離零に外挿することにより、溶液内ＩＲのみが除去された電極特性が求められる。他方、カレントインタラプター法による電極特性も同時に測定し、上述の方法で得られた特性と対比検討した。

〔結　果〕図1にルギン管径2mm の参照電極を用いたとき、2～3の電流密度において測定された参照電極・試験極間の電圧とその距離との関係を示した。距離の十分離れた点での測定値は直線関係が得られ、近い点ではその関係からずれる。このずれはいわゆるルギン管の遮蔽効果である。種々の管径の参照電極を用いて比較したところ、1A／㎠以下の電流密度では、その径以上離れた点で測定する限り、この遮蔽効果が現れないことがわかった。従って、この遮蔽高価の現れない十分離れた2点で、ある電流密度における電位を測定し、距離零に外挿することにより、液間電圧降下を正確かつ容易に除去される。H_2酸化反応に対しても同様に極めて容易に測定できる。

図2に本法（Extraporation method）を用いて測定した特性値と電流遮断法（Current Interupt method）を用いたそれとの比較を行った。電流密度の小さい領域では、その差が認められないが、大きい領域ではその差が大きくなる。例えば 220mA／㎠では約20mV程度ＣＩ法の特性値が大きく現れる。この差は電極内の電解液ネットワーク及び電極自身の抵抗成分に相当する。これらは実際の電池構成では当然含まれるため、ここに提案したＥＸ法はＣＩ法に較べ、より実用的である。また簡便で特別高価な装置も必要ない点が特徴である。

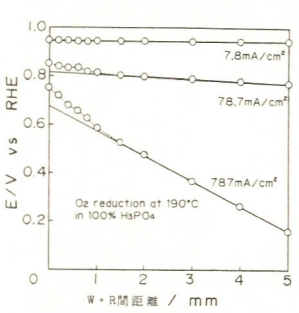


図1

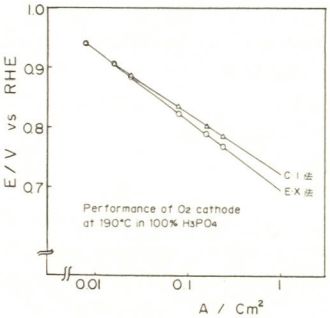


図2

M. Watanabe,　H. Sei,　S. Motoo

G 209

燃料電池用電極の単極性能の評価

(株)東芝 重電技術研究所 ○真岡忠則，桑原 武，西川尚男

1) 目的　りん酸電解質燃料電池用電極の単極性能の評価を対極の大きなカソードについて行なう。カソードの分極性能に影響を及ぼす諸因子のうち電極触媒層中の白金含量の効果及び反応温度の効果を調べ，カソード反応（酸素の電解還元反応）の機構を推定する。

2) 方法　湿式還元法によりカーボン上に白金を担持した触媒を結着剤であるテフロンディスパージョンと共に混練して多孔質の基体上に塗着した後，窒素ガス雰囲気中340°Cで20分間焼成したものを試験電極とした。試験電極のみかけの表面積は0.57 cm² であり，真の表面積は電位走査法により求めた。この電極の105%りん酸中，190°Cにおける酸素還元反応に対する活性をフローティング電極方式のhalf cellにより調べた。対極は試験電極を環状にとり囲む白金網，参照極は同一温度，同一溶液中の白金網の可逆水素電極を用いた。試験電極と参照電極の間の抵抗過電圧は試験電極に定電流パルスを与えた時の過電圧の初期のtransientから見積った。セルは湿調つきのコントルヒータにより加熱した。

3) 結果　①（白金含量の効果）　VXC-72R（キャボット社製，比表面積254 m²/g）に1，5，10，20 wt%の白金を担持させた触媒を基体上に塗着した一連の電極を準備した。これらの白金含量は電極単位面積当りの白金付与量としては，0.13，0.63，1.3，2.5 mg/cm² に相当するものである。触媒層中のテフロン含有量は50 wt%と一定にした。これらの電極の酸素及び空気の還元反応に対する活性を測定した。図-1にその結果を示した。0.9 V (vs. RHE) 以下においては電位は分極電流の対数と共に直線的に下降し，その勾配は90 mV/decade (2.5 mg Pt/cm²) から110 mV/decade (0.13 mg Pt/cm²) へと変化した。白金含量が少ない電極では濃度分極のためにTafel勾配が大きくなったものと推定される。一定電位における電極の白金含量と電流値の関係を調べると約800 mV (vs. RHE) 以上の電位においてはほぼ正比例しており，それ以下の電位においては電流値は白金含量の平方根に比例している。この結果は多孔質電極の作動モデルであるflooded agglomerate model* から予測される関係に良く合っている。

②（温度の効果）　カソード性能に及ぼす温度の効果を67°, 103°, 143°Cにおいて調べた。Arrheniusプロットから求まる活性化エネルギーは電位に直線的に依存しており，この関係より平衡電位における値として E_a = 27 kcal/mole と求まった。

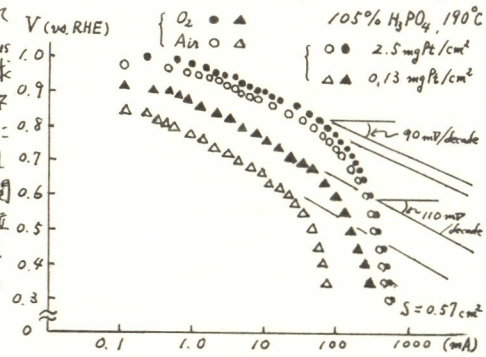


図-1 カソード性能に及ぼす電極の白金含量の効果

*) J. Giner and C. Hunter, J. Electrochem. Soc., 116 1124 (1969)

MAOKA TADANORI, KUWABARA TAKESHI, NISHIKAWA HISAO

G 210

リン酸型燃料電池クロスオーバーの模擬試験結果

三菱電機中研　光田憲朗，塩田 久，村橋俊明，平田郁之

1. 目的　クロスオーバーは燃料と空気がマトリックスを透過して混合する現象で，電池の特性や寿命の面から好ましくない。そこで，クロスオーバーの影響について定量的に明らかにし，その許容範囲を明確にすることを目的として，クロスオーバーの模擬試験を行なった。

2. 方法　模擬試験は常圧小型（100 cm^2）単セルで空気極又は燃料極の入口側でガス混合機を用いて水素と空気（又は酸素）を混合したガスを供給するという手法を用いた（図1）。

3. 結果　空気極側に水素を混入させた場合，まず開放電圧及び低電流密度での出力電圧に低下が見られ，混合水素量が多くなるにつれて，しだいに，高電流密度での出力電圧の低下が著しくなることがわかった（図2）。また，抵抗分極（iR）については，混合水素量が多くなった場合に多少低下する程度で，ほとんど変化しなかった。さて図2については，混合水素量が増えるにつれてi－V曲線が左にシフトしているように見えるが，このシフト分を電流損失として考えるとわかりやすい。つまり酸素と水素の直接反応により電流が消費され活性化分極や濃度分極に余分の分極を生じていると考えられ，クロスオーバーについては，電流損失現象として定量的に単純化して取り扱うことができることがわかった。

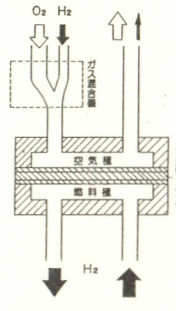


図1 クロスオーバー模擬テストのモデル図

さらに，空気極側入口と出口の反応ガスのガスクロによる分析結果から，混合水素の空気極での反応率は約80%で，残り20%が空気極出口側に排出されることや，反応率がAir中の水素濃度によらず一定で，電流密度によってもあまり変化しないことがわかった（図3）。

また650mV以下の開放電圧を示した場合，空気極出口側で水素濃度が4%を越えるおそれがあり危険であることも明らかになった。

一方燃料極側に空気を混合させた場合には水素中空気濃度9%まで出力電圧の変化は全く見られなかったが，これは燃料極での分極がもともと小さく電流損失による出力電圧への影響が小さいためと考えられる。

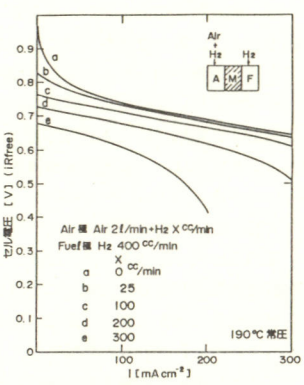


図2 セル電圧 (IRfree) の混合水素量依存性

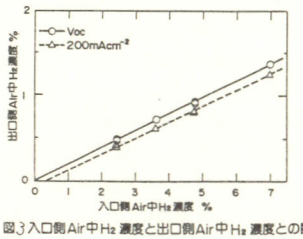


図3 入口側Air中H_2濃度と出口側Air中H_2濃度との関係

K. Mitsuda, H. Shiota, T. Murahashi, I. Hirata （本研究は新エネルギー総合開発機構の委託によって行なったものである。）

G 211

リン酸型燃料電池の開発ー電極のぬれ性と電池寿命

日立製作所日立研究所 ○森 利克，本地章夫，加原俊樹，今橋甚一，小野征一郎

1.目的　リン酸型燃料電池では，カーボン担体に白金を担持した触媒とポリテトラフルオロエチレンから成る触媒層を，多孔質炭素基板の表面に設けた電極が用いられる。リン酸は触媒層に吸収され，反応ガスと接触する。触媒層のリン酸に対するぬれ性は，主に触媒の種類，ポリテトラフルオロエチレン量，及び電極の焼成温度によって決まる。ぬれ性の評価法及びぬれ性と電極性能の関係については，いくつかの報告がある[1)2)]が，電池寿命との関連性についてはまだ報告されていない。本研究では，触媒層のぬれ性と電池寿命の関連性について調べることを目的とした。

2.方法　触媒とポリテトラフルオロエチレン分散液を混練してリブ付基板に塗布し，乾燥後焼成して電極を作製した。触媒層中のポリテトラフルオロエチレン量を30～70 wt%，焼成温度を300～370℃の範囲で変えてぬれ性を変化させた。窒素雰囲気下，205℃で触媒層のリン酸吸収量を測定し，触媒層細孔容積との比（細孔占有率）でぬれ性を定量化した。細孔占有率の異なる電極を組合せて電池を構成し，1 ata，205℃，160 mA/cm² における電池の電圧，内部抵抗，リン酸飛散量を測定した。

3.結果　細孔占有率と電極性能の関係を調べたところ，空気極では40～80%，水素極では40～90%の細孔占有率を有する電極が小さな分極を示した。細孔占有率58%の空気極を用いた場合，約60～90%の細孔占有率を有する水素極と組合せたときに安定した電池性能が得られた。また，図1に示すように，水素極の細孔占有率を70%一定にした場合，空気極の細孔占有率は約40～60%で電池性能は安定した。電極間に設けた電解質層中のリン酸は，電池組立時に触媒層に吸収されて両極へ移動したが，発電により空気極へ移動し，飛散した。この結果に基づいて空気極及び水素極を組合せて作製した電池を用いた寿命試験では，初期0.67 V，11000 h後0.62 Vであり，低下率は約5 mV/1000 hであった。以上の結果から，電池の長寿命化のためには，水素極のぬれ性を大きくしてリン酸を保持し，空気極のぬれ性は小さくしてリン酸の吸収を抑制することにより，リン酸を電池内に保持するべきであると判断した。（本研究は，新エネルギー総合開発機構（NEDO）の委託により実施されたものである。）

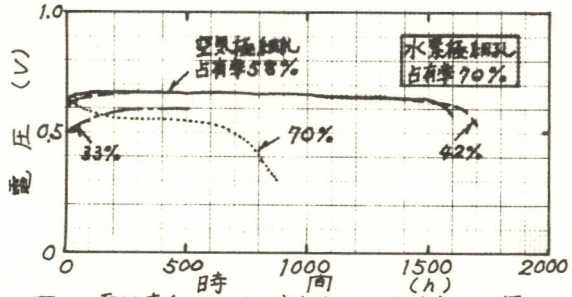


図1. 電池寿命に対する空気極細孔占有率の影響

1)本尾ら；第24回電池討論会要旨集，1A09（1983）.
2)T. Mori；J. Electrochem. Soc.，133，896（1986）.

T. Mori，A. Honji，T. Kahara，J. Imahashi，S. Ono

G 212

リン酸型燃料電池の開発 ―― 白金粒子の凝集抑制

(株)日立製作所日立研究所 ○本地章夫，森利克，岩本一男，加茂友一

1．目　的

リン酸型燃料電池では，カーボン粉末上に白金微粒子を担持した触媒が使用される。電池を長時間運転すると，触媒中の白金微粒子が凝集し，触媒の活性が低下することが知られており，これまで白金粒子の凝集機構について調べて来た。その結果，白金粒子が集落を形成した触媒では，その集落が一個の白金粒子に成長することにより凝集が進行することがわかった(1,2)。そこで，白金の分散性が向上すれば凝集が抑制されることを確認することにした。

2．方　法

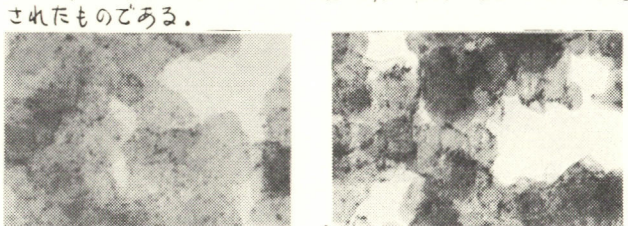
触媒は，塩化白金酸を界面活性剤の存在下で湿式還元して，白金粒子をカーボン担体上に担持することにより調製した。カーボン担体としてはアセチレンブラックを使用した。また，白金担持量は10 wt%とした。白金粒子の分散性は透過型電子顕微鏡（TEM）により観察し，また白金の粒子径はX線回折により求めた。白金粒子の凝集速度は，205℃のリン酸中にて触媒に0.80 V vs. RHEの電位を印加した時の白金粒子径の経時変化から求めた。

3．結　果

白金の分散剤として働く界面活性剤を変えることにより，白金の分散性の異なる触媒を得た。白金分散性の高い触媒をA触媒，分散性の低い触媒をB触媒と称することにする。A及びB触媒のTEM写真を図1に示す。B触媒では白金粒子が数個集まって集落を形成しているのに対し，A触媒では白金粒子がほぼ一個ずつ均一に分散していることがわかる。

白金粒子径の経時変化を図2に示す。B触媒に較べて，A触媒では白金粒子の凝集が抑制されていることがわかる。すなわち，白金粒子が個々に均一に分散されているために，凝集が抑制されたと考えられる。

なお，本研究は新エネルギー総合開発機構の委託により実施されたものである。



（1）A触媒　（2）B触媒

図1．触媒のTEM写真

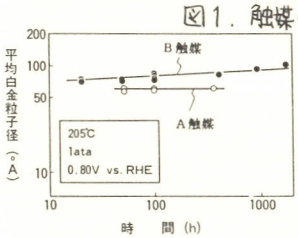


図2．白金粒子径の経時変化

参考文献
1) 本地，加原，今橋，森，石井，第24回電池討論会講演要旨集，P273（1983）.
2) 本地，森，田村，第26回電池討論会講演要旨集，P97（1985）.

A. Honji，T. Mori，K. Iwamoto，T. Kamo

H 会 場



エネルギー化学

H107～H109, H112～H121
H202～H217

H 107

各種活性炭繊維布を用いた電気二重層キャパシタの特性

松下電器産業（株）中央研究所　　棚橋　一郎　　西野　敦　　吉田　昭彦

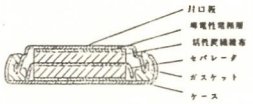
1．目的　種々の活性炭繊維布を分極性電極に使用した電気二重層キャパシタの特性を検討し，キャパシタに適した活性炭繊維布を得ることを目的とした．

2．方法　分極性電極には第1表に示した特性を有する3種類の活性炭繊維布を用いた．1）フェノール系樹脂繊維布を炭化，賦活したもの．2）レーヨン系炭素繊維布を賦活したもの．3）ポリアクリロニトリル系（PAN系）炭素繊維布を賦活したもの．上記分極性電極の片面に導電性樹脂あるいはプラズマ溶射法によりアルミニウムの導電性電極層を形成し，集電能を改善した．電解液にはプロピレンカーボネートにテトラアルキルアンモニウムのホウフッ化塩を溶解させた有機電解液を，セパレータにはポリプロピレン不織布を用いた．第1図に各構成材料をコイン型ケースに封口ハウジングした場合の構成断面図を示す．

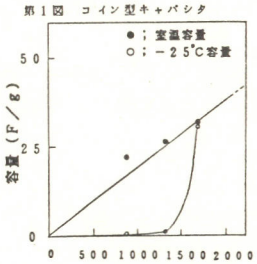
3．結果　第1表に示した各種活性炭繊維布はいずれも比表面積（メタノール吸着法による．）の増大にともない細孔径が大きくなり，比抵抗も増大する．一方，繊維布強度の減少，炭化，賦活収率の減少が見られ繊布形態で分極性電極に用いるには限界がある．第1表よりフェノール系のものは他のものと比較すると，高比表面積かつ高強度であり，また炭素含有率も高いことがわかる．次に第1表の活性炭繊維布を用い，第1図に示すキャパシタを構成しその特性を得た．容量の測定はキャパシタを2．0Vで定電圧充電後，定電流放電によりC＝（i・t）／Vの関係から求めた．室温で測定した容量は3種類の活性炭繊維布においていずれも比表面積とほぼ比例関係にある．　しかしながら－25℃で測定した容量は，第2図にフェノール系の場合を示すが，比表面積の1600 m^2／g以上のものでないと取り出せないことがわかる．同様にレーヨン系では1200 m^2／g以上，PAN系では700 m^2／g以上のものでないと低温における内部抵抗の増大のために蓄積された電荷を効率良く取り出せなくなる．比表面積と細孔径分布の関係は，各種活性炭繊維布および製造方法により異なるが温度特性の良好なキャパシタを得るためには，2nm以上の細孔径を有する細孔の全細孔容積に占める割合が少なくとも35％以上存在する活性炭繊維布を使用する必要があり，細孔径のキャパシタ特性に及ぼす影響の大きいことがわかる．また電解液の濃度が0．2～1．0mol／lの範囲で容量値はほぼ一定であるが，放電初期のIRドロップは電解液の伝導度に依存した．　以上各種活性炭繊維布を検討した結果，機械的強度，比表面積の大きさの面で特にフェノール系活性炭繊維布が電気二重層キャパシタの分極性電極に適していることがわかった．

第1表　各種活性炭繊維布の比較

物性＼原料繊維	フェノール系	レーヨン系	PAN系
繊維径（μm）	10～15	15～18	6～11
比表面積（m^2／g）	～2500	～2000	～1200
繊維布強度（相対値）	1.0～2.0	0.02～0.1	0.4～1.0
抵抗値（相対値）	1～2.5	2.8～3.3	20～25
構成元素	C；92～95％ H；0.9～1.2％	C；92～94.5％ H；0.6～0.8％	C；88～91％ H；0.7～0.9％ N；2.5～5.5％



第1図　コイン型キャパシタ



第2図　比表面積と容量との関係

I. Tanahashi, A. Nishino, A. Yoshida

H 108

据置用鉛蓄電池の定電流充放電サイクル寿命に及ぼす放電率の影響

大阪工業技術試験所　○樋口俊一、岡崎　進、高田怡行、中村　治、荻野　勲、高橋祥夫

1．目的　電力の平準化を目的とした電池の充放電サイクル寿命を短期間に評価し得る試験方法を見出すことを目的に、市販の据置用鉛電池について環境温度を加速因子とした定電流寿命試験を行った。8時間放電の場合はすでに報告[1]しているが、今回は4時間放電及び2時間放電について温度とサイクル寿命との関係について調べた結果を報告する。

2．方法　試験電池には市販のクラッド式据置用鉛蓄電池CS-60-6型（60 Ah, 6 V）を用いた。電池は恒温水槽あるいは油槽に入れ、環境温度を設定温度±1℃に保った。電池の充放電は前報[1]と同様な装置で行い、記録は記録計以外に充放電の電力量及び充放電終了時の電圧及び時刻をプリンターに出力させた。環境温度としては、4時間放電の場合は25、45、65℃の3種類、2時間放電の場合は25、35、45、55、65℃の5種類を用いた。充電はいずれも8時間充電とした。

3．結果　Fig.1及びFig.2に25℃と65℃の場合の充電及び放電終了直前の電池電圧とサイクル数との関係を8、4、2時間放電について示した。25℃の場合は、充電及び放電終了直前の電圧値はいずれの放電時間でも、寿命終了時まで大きな変化は見られないが、65℃の場合は、どちらの電圧値も寿命終了前には徐々に低下する傾向が見られる。Fig.3に2及び4時間放電の場合のサイクル寿命と温度との関係を既報の8時間放電の場合とともにプロットした。8時間放電の場合はこの関係が2次式で近似されるが、2時間の場合には、これが当てはまらず、かなりデータにばらつきがあるが25℃よりも高い温度では、温度が高くなるとサイクル寿命が短くなる傾向が見られる。この理由は8時間放電の場合は放電深度が公称容量の100％であるが、2時間の場合は60％とかなり浅い放電になっていることに関連するものと考えられる。

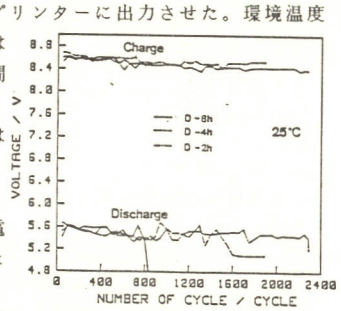


Fig.1　Voltage at the end of charge and discharge during cycling

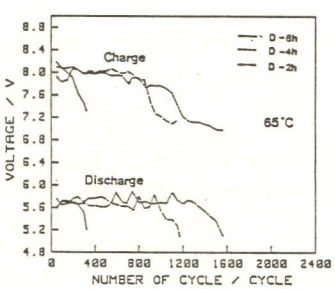


Fig.2　Voltage at the end of charge and discharge during cycling

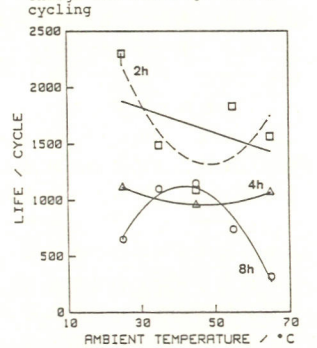


Fig.3　Effect of discharge time on the relationships between cycling life and ambient temperature

1）樋口、岡崎、高田、中村、荻野、高橋、電気化学　53，472(1985)

Shunichi Higuchi, Susumu Okazaki, Yoshiyuki Takada, Osamu Nakamura, Isao Ogino, Sachio Takahashi

H 109

レドックス・フロー型電池の負極液組成の電池内部抵抗への影響

電子技術総合研究所　○金子浩子　野崎　健　小沢丈夫

(1) 鉄クロム系レドックス・フロー型電池は，通産省工業技術院のムーンライト計画のなかで，電力貯蔵用電池として開発が進められ，現在，10 kW級電池が試作されている。これまでこの電池の電解液には，3～4規定(N)塩酸々性の塩化クロムおよび塩化鉄の水溶液をそれぞれ負極液，正極液として用いてきた。この電池では，負極活物質であるクロムの電極反応による抵抗が大きく，電池内部抵抗の大半を占めていたが，炭素電極材料などの研究開発により，これを減少させることができた[1]。このため，電池内部抵抗の中の陽イオン交換膜(隔膜)の抵抗の割合が，相対的に大きくなってきた。

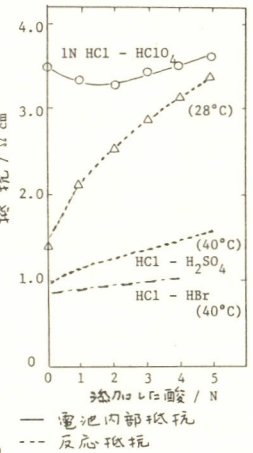
膜抵抗は，電解液中の水素イオン濃度の増加とともに減少することが報告されており[2]，電解液の組成は電池性能に大きく影響すると考えられる。しかし，塩酸を加えて水素イオン濃度を増すと，塩化クロム(Ⅱ)と塩化鉄(Ⅱ)の溶解度，すなわち，活物質濃度が低下し，タンク容量と送液ポンプ動力が増し，好ましくない。そこで，電解液中に過塩素酸などを添加して水素イオン濃度を増し，膜抵抗を低減させることを試み，添加する酸の種類と濃度が電池性能に及ぼす影響を検討した。

(2) 充放電に使用した電解液の組成を表1に示す。正極液50 ml，負極液5 ml，10 cm^2 の炭素布電極を正，負極とし，陽イオン交換膜を隔膜とする小型フローセルにより，60 mA cm^{-2} のくり返し定電流充放電を行い，分極特性を測定した。また，充放電前後の負極液中のクロムイオンの錯組成変化をポーラログラフ法で調べた。なお，酸類は市販特級品を，塩化クロムと塩化鉄は1級品を用いた。

表1　電解液の組成

	活物質	HCl	$HClO_4$ (or HBr or H_2SO_4)
負極液	1M $CrCl_3$	0～5N	0～5N
正極液	1M $FeCl_3$ 1M $FeCl_2$	0～5N	0～5N

(3) 測定した分極特性から，内部抵抗の変化を検討し，以下の結論を得た。① 過塩素酸を添加しても，内部抵抗はあまり低減されなかった(右図実線)。② 各系の反応抵抗(右図点線)は，実験の結果から得られる内部抵抗から，伊藤の式[2]より求めた膜抵抗をさし引いた値で，大部分電極におけるクロムイオンの反応抵抗とみなせる。臭化水素酸添加[3]では，塩酸のみの系に比べ反応抵抗への影響はみられないが，過塩素酸と硫酸[3]のように，添加する酸によっては，クロムイオンの充放電反応に阻害効果を示すものがある。



1) 野崎，金子，根岸，小沢，電気化学，51，189 (1983)，2) R. Ito, Y. Hirata, Y. Inoue, Research on Energy Conv. and Storage through Chem. Processes, p. 197 (1985) (文部省科研費研究報告)，3) 永島，赤井，野崎，金子，小沢，第26回電池討論会 (1985)，電気化学誌 投稿予定

H. Kaneko, K. Nozaki, T. Ozawa

H 110

$AlCl_3$-BPC系浴を使用したAl－FeS_2型二次電池に関する研究

－Alの電着性と電極の改良－

東京理科大学理工学部　○村瀬正典，小浦延幸

1．目的　我々は，電解液として$AlCl_3$-1-ブチルピリジニウムクロリド(BPC)系を用いた，常温作動のAl/FeS_2型二次電池の開発を行っているが，今回は，この電解液からポーラスなAl極を作成すること，さらに，正極を改良することによって，高電圧，大容量な電池への改良の基礎的知見を得ることを試みた。また，負極の電極反応機構を解析するため，クロノポテンショメトリー，R.D.E.（回転ディスク電極）法により，検討を行った。

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$AlCl_3$及びBPCを冷却させつつ混合溶解させたものを用いた。電極作成並びに電池作動は，前報[1]と同様とし，作動温度は室温とした。また，電気化学的測定には，ファンクションジェネレーター，ポテンショガルバノスタット，X－Yレコーダーを組み合わせ，R.D.E.法では，モータースピードコントローラーにより回転数を制御した。

3．結果　$AlCl_3$-BPC系において，2:1組成浴を用い，ポーラスなAl電極作成の基礎的知見を得るため，下地にNi板を用いた定電流メッキを試みた。電流密度を増加させるにつれて，メッキ面は平滑になっていったが，11.3mA/cm^2以上では，黒色の析出物が確認された。これは，-1.1Vvs.Alから始まるブチルピリジニウムカチオンの分解反応によるものであると推定される。

電池作動実験では，正極へのBPCの添加，アセチレンブラックの添加において良い結果を示した(Fig.1)。これは，粘度が高く電極内部まで浸透しにくかった電解液が，添加物によって浸透保持され，反応が均一化したためと思われる。

一方，電池性能向上に関与する電極反応並びに電極自身の反応性を考察するため，この2:1組成比で主として存在している$Al_2Cl_7^-$の還元反応について，Ptを試験極としたクロノポテンショメトリー，R.D.E.法により検討を行った。クロノポテンショメトリーでは，Sandの式に従わず，$i \cdot \tau^{1/2}$はiの増加と共に減少する傾向を示した。また，R.D.E.法では，$\omega^{1/2}$とi_Dは原点を通らない直線関係を示した。これらの結果より，この反応機構は，

$$O + ne \rightarrow R$$
$$R \rightleftharpoons O$$

なるEC反応[2]であると推定された。

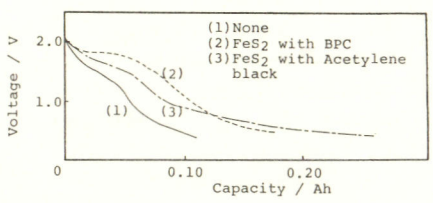


Fig.1　Discharge curves for the FeS_2 electrode with various additives at room temperature and 3mA/cm^2.

1) 小浦，由井，高橋，軽金属，35(4)，203(1985)
2) Qi-Xian Qin, M. Skyllas-Kazacos, J. Electroanal. Chem., 168, 193(1984)

M. Murase, N. Koura

H 113

Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極性能とインピーダンス挙動

東京理科大学　理工学部　　○高見則雄、　小浦延幸

1. 目的　高エネルギー密度二次電池の一つとしてAl/FeS_2型溶融塩二次電池の開発を行っているが、その一環として正極に関する研究を行っている。今回は正極充放電反応の各段階におけるインピーダンス測定や正極の改良を行い、正極性能の向上を目指した。

2. 方法　電池作製及び作動は前報[1]と同様とした。インピーダンス測定は電池作動テストセルで行い、5kHzから50mHzの周波数範囲において平衡電位に交流を印加し、その応答を解析した。装置はエヌエフ回路製FRAと日厚計測製ポテンショスタットを組み合わせたものとし、GPIB経由でマイコンで測定制御ならびにデータ解析を行った。なお、参照極はNaCl飽和の$AlCl_3$-NaCl溶融塩にAl棒を浸せきしたものとした。また、溶融塩浴組成は50mol%$AlCl_3$－50mol%NaClとした。

3. 結果　正極充放電特性は浴の$AlCl_3$濃度に依存し、特に塩基性浴を用いることにより正極性能は向上することが明らかとなった[1]。本報告では、この塩基性浴での正極性能とインピーダンス挙動の関連性を調べた。まず活物質利用効率とサイクル数との関係の一例をFig.1に示した。また、Fig.1に対応する各サイクルの充放電の深度と反応抵抗の関係をFig.2に示した。反応抵抗は充放電の末期に近づくまでほぼ一定の値を示したが、やがて増大する傾向が得られた。さらに、サイクル初期においては、充電時より放電時の反応抵抗の方が大きく、サイクル末期においては、逆に充電時の反応抵抗の方が大きくなることが明らかとなった。これは、反応の進行にともなって、生成物がやがて反応物表面を覆うようになり，有効反応面積が減少して反応抵抗が増大するためと考えられる。一方、サイクル初期の電極性能は、放電性能に支配されるが、末期においては、むしろ充電性能に支配されると考えられる。さらに利用効率の低下と充電性能の間に密接な関係があると考えられる。次に低電流密度放電(20mAcm^{-2})と高電流密度放電(60mAcm^{-2})における放電末期での開回路電位の変化と各電位のインピーダンス挙動を検討したところ、高電流密度放電時は生成物の他にNaCl析出による活物質表面の被覆の影響の大きいことが推測された。これらの結果等を考慮して、正極の高寿命化、高利用効率化を計るため、粉末電極からのペースト電極への改良や、活物質としての合成FeS_2微粉末の使用などの検討を行った。

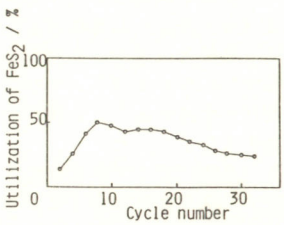


Fig.1 Cathode utilization vs. cycle number for the powder FeS_2 electrode at 30mA cm^{-2} and 240°C.

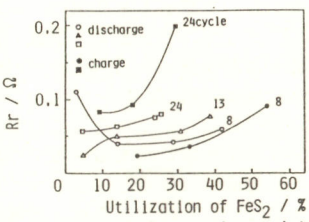


Fig.2 Change of the reaction resistance (Rr) for the powder FeS_2 electrode at various charge-discharge cycles.

1)高見，小浦，電気化学，54，498(1986)

N. Takami, N. Koura

H 114

Na-S電池用高純度Na精製法の開発

（株式会社日立製作所エネルギー研究所）○高橋和雄　床井博見　相馬尚志

1. 目的　Na－S電池の負極活物質であるNaには，固体電解質であるβ''－アルミナの破損原因となるK，Ca，O_2などの微量不純物が含まれる。これら不純物の中でもKはNaと化学的な性質が類似しており，従来，除去困難とされていた。本研究ではアルカリ金属がカーボンに吸収され易い性質に着目し，特にNa中のKをカーボンで除去し，他の不純物は蒸留法と固体電解質を用いた電解法で除去することを検討した。

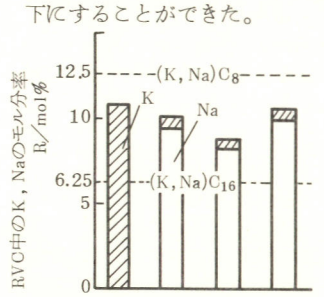
2. 方法　カーボン材にはChemotronics International Inc. 製の三次元網目構造に発泡させた非晶質カーボン(RVC)を用いた。RVCの素線径は約60μmで，比表面積は44cm^2/gである。RVCによるNa中のK捕獲機構を検討するため，Na中のK濃度50～16000ppmのNa溶液及び約100%のK溶液にRVCを浸漬した。浸漬条件は，8gのNa溶液に0.2gのRVCを浸漬し，温度は200℃とした。所望の時間浸漬したRVCをNa溶液から取り出し，エチルアルコールで洗浄後，以下の分析をした。RVCの形状はSEM，RVC中のK及びNaの捕獲状態はXMAとX線回折，濃度はボンブ燃焼法で前処理後，炎光光度法にて分析した。さらに浸漬したNa溶液中のK濃度は炎光光度法にて分析した。

蒸留法では蒸発面温度を500℃，凝縮面温度を200℃とし，電解法では，電解質としてβ''－アルミナを用いた。

3. 結果　RVCにはNa及びKのいずれも捕獲された。Na中のK濃度1500ppmの場合，浸漬時間36時間で捕獲量は一定となり，RVC内の捕獲分布は表面から内部までほぼ一様であった。K濃度を変えた場合のRVCへのKとNaの捕獲量を図1に示す。RVCは短距離秩序しか持たない非晶質であるにもかかわらず，結晶性のカーボンがKを最も吸収した時の組成KC_8（K/C＝12.5mol%）に近い値までKとNaを吸収し，その和は9～11mol%と優れた吸収能を示した。図2に液体NaとRVC間のKとNaの分配係数を示す。Kの分配係数K_KとK濃度C_Kの関係は次式で表せる。

$$\log K_K = 2.83 - 0.45 \log C_K - 0.08 (\log C_K)^2$$

以上よりNa中のKはRVCにより除去し，Ca，O_2は蒸留法と電解法を用いて除去した結果Na中のKを50ppmから3ppm，Caを7ppmから1ppm，O_2を10ppmから3ppm以下にすることができた。



K 濃 度	99.97%	1.63%	277ppm	50ppm
浸漬時間	67h	67h	67h	77h

図1　Na中K濃度とRVC中のK及びNaの捕獲割合

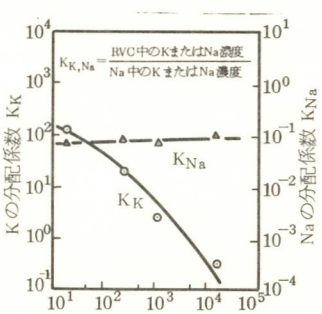


図2　液体NaとRVC間のK及びNaの分配係数

K. Takahashi, H. Tokoi, H. Souma

H 115　導電性ポリアニリン粉末を用いた二次電池
— 電極の改良（2）—

東京理科大学理工学部　○木島健、小浦延幸

1．目的　導電性ポリマーの持つ電気化学的ドープ・脱ドープ過程を利用した二次電池の開発が、盛んに行われている。我々は、電解重合によって合成した導電性ポリアニリン粉末を正極活物質に用いたプラスチック二次電池について研究を続けているが、今回は前回に引続き、電池性能の向上を目的とする電極の改良を行なった。

2．方法　ポリアニリン粉末は、H_2SO_4を含むアニリン溶液中で、定電位電解重合によってPt電極上で合成した。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、以下の二種類の電極を作成した。

（Ⅰ）ポリアニリン粉末とバインダー物質（スミセラム、ポリフロン等）を混合し電極としたもの。

（Ⅱ）ポリアニリン粉末を溶媒（主にTHF）に溶解させた後、溶媒を加熱蒸発させ、集電体（Ni板）上に膜状に析出させたもの。負極にはZn板、電解液には$ZnSO_4$溶液を用い、充放電試験は、1～10 mA/cm²の定電流で行なった。なお、導電率の測定は、ペレットを作製し、四端子法で行なった。

3．結果　始めに、ポリアニリン粉末の導電率（室温）を測定した結果、ドーパント濃度と導電率の関係は Fig.1のように得られ、ドーパント濃度 2～3 %までは導電率は急激に増加し、それ以上では、ほぼ飽和状態を示すことが分かった。 さらに、0～100℃での導電率の測定を行い、活性化エネルギーを求めたところ、2～3 %のドーパント濃度まで活性化エネルギーは急激に減少し、それ以上の濃度ではほぼ一定の値（0.04 eV）となって、金属的な導電状態を示した。次に、（Ⅰ）の方法で正極を作製した場合、バインダーとしてシリカを主成分とするスミセラムを 1～5 %程度加えたところ、電流密度2 mA/cm²に対し、電圧約 1.4 V、放電容量 100 Ah/kg、サイクル寿命（この場合のサイクル寿命とは、充放電の繰り返しにより電極が壊れるまでのサイクル数を意味する。）10～50サイクル程度という結果が得られた。また、フッ素系樹脂のポリフロンを1～50 %加えたところ、約 20 %のときに、電流密度 4 mA/cm² において、放電容量 105 Ah/kg（この数値は、容量最大となる無添加のときとほとんど変わらない。）、サイクル寿命200サイクルと最も良い結果が得られた。しかし、これ以上添加した場合には、急激な容量の低下が見られた。（Ⅱ）の場合、電位走査により直接集電体上にポリアニリン膜を析出させたものと異なり、充放電を重ねると、膜の剥離する傾向があったため、集電体の表面を種々方法で研磨してみたところ、サイクル数の向上が見られた。

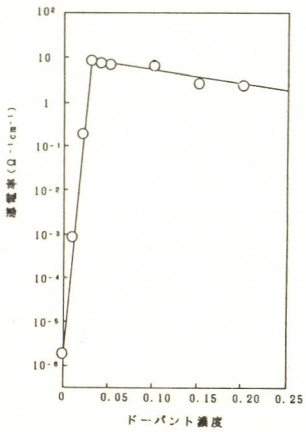


Fig. 1 導電率(25℃)のドーパント濃度依存性

T. Kijima, N. Koura

H 116　GaSeを正極とするリチウム二次電池の可能性

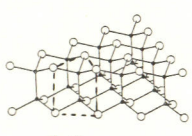
東京都立大学　工，○志村美知子，延山弘一，馬場宣良

1．目的

GaSeは六方晶層状構造の化合物半導体で電気的に異方性を有している（室温における抵抗率は C軸に垂直方向では630 ohm·cm，平行方向では3.3 $\times 10^5$ ohm·cm）[1]．band gapは2.0 eVで光応答性が優れている．共同研究者の一人はこれまで光電変換材料としてp，n制御したGaSe薄膜の作製およびその評価を行なってきた[2]．しかし今回は層状構造に着目してLiのインターカレーションを試みリチウム二次電池の正極としての可能性を評価した結果を報告する．

2．方法

GaSeは原子比1：1のGaとSe（いずれも純度99.999 %）をアンプル中で真空溶融しbridgman　法により結晶生長させた．


GaSe

リチウム電池の正極は上記のGaSe単結晶またはこれを粉砕して約400 Kg·cm^{-2}にて加圧成型した錠剤とし，電解液は1 M $LiClO_4$ のTHF 溶液（LiClをわずかに含む），負極にはLi棒より切り出した小片を用い，これらをグローボックス中でAr雰囲気下（初期にはN_2を用いた）で組み立てた．

電池の放，充電特性は定電流装置を使用し（メトロニックス製6912型定電流装置），エレクトロメーターとレコーダーにより測定した．測定温度は約30℃．参照電極：Ag/AgCl，

放，充電によるGaSeの結晶形の変化は粉末x線回折法により検討した．この場合，放電後の試料についてはグローボックス内でポリビニルアセテート膜で被覆した後供試した．

3．結果

生成GaSe単結晶はp形で不純物準位は0.12 eV にあり，van der Pauw法による測定からc軸に垂直方向の移動度は134 cm·V^{-1}sec^{-1}と求められた．

Fig.1 は電池のocvと10 mA·cm^{-2}での放，充電特性を示している．放電前のocvは約3.4Vを示すものもあるが，負極に窒化リチウムが存在すると約2.4 V，水酸化リチウムの存在下ではさらに低い値となり，電池の可逆性も劣化するところから，セルの機密性を改良して再度測定中である．

Fig.2 より，GaSeの回折ピークは放，充電に伴って変化することが見いだされた．変化は（00.4）において顕著である．

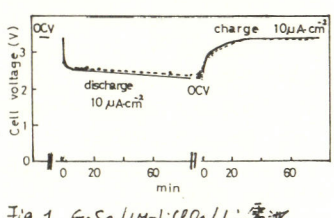


Fig.1 GaSe/1M-LiClO4/Li 電池
— GaSe単結晶電極
--- 〃 錠剤 〃

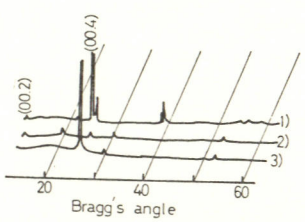


Fig.2. GaSe 単結晶正極の X線回折
1) もとの状態．2) 放電後．0.65V
3) 充電後 final voltage 1.55V

1) 表面科学，5，No.4，(1984)
印刷中

M. Shimura, K. Nobeyama, N. Baba

H 117　　リチウム／$V_9Mo_6O_{40}$電池

（三重大　工）.○武田　保雄、菅野　了次、田中　徹、山本　治

1．　V_2O_5 - MoO_3系に化合物が１つ存在するのが知られている。V_2MoO_8とも$V_9Mo_6O_{40}$とも言われているものである。　Wellsがその著書で分類している様に$M_{3n}O_{8n-3}$ シリーズに属しReO_3型ブロックが3xn(n=∞)の鎖を形成してつらなっている（図１）。V_6O_{13}（n=2に対応）同様、Li イオンの挿入抽出がトポ化学的におこると期待できる。そこでリチウム電池の正極剤として検討した。

2．　この化合物の組成は人によって異なる。我々はV_2O_5/MoO_3の種々の比に混合したものを石英管中に真空封入し、600℃で焼成し生ずる相を調べた。その結果、$9V_2O_5/12MoO_3$（$V_9Mo_6O_{40.5}$）で単一相となり、その両側ではそれぞれV_2O_5,MoO_3がみられた。よって組成は$V_9Mo_6O_{40.5}$($M_{3n}O_{8n-3}$型にすると金属が一部還元された$V_9Mo_6O_{40}$)となる。
我々は$V_9Mo_6O_{40}$を作成し、以下の実験を行った。

3．　電池は負極にLiシート、電解質に、PC + DME + $LiClO_4$の混合物、正極は$V_9Mo_6O_{40}$にアセチレンブラック、テフロンを加えて成形した。X線はArガスを密封した状態で測定した。

4．　図２にLi/$V_9Mo_6O_{40}$のOCVと電流密度を変化させた場合の放電曲線が示されている。OCVを見るとX = 0 ～ 3.5で急激な電圧の降下、それ以降 X≒15までゆるやか減少という二段の変化を示すが、V_2O_5にみられる様な水平部分はなく、Liのインターカレーションによる単一相の形成反応と見られる。X線回線によれば、C軸方向に対応するピーク（たとえば 001や 002）が大きく低角へシフトしており、放電が深くなるにつれてピークはブロードになり電極はアモルファス化してくる。図３にX=5～12　での1mA/cm²でのサイクル の様子を示す。かなりよい放電特性をしめしている。

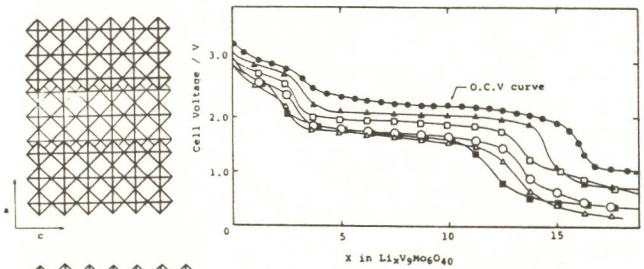


図2．Li/$V_9Mo_6O_{40}$の放電曲線
▲ 0.5mA/cm²　□ 1mA/cm²　○ 2mA/cm²
■ 3mA/cm²　△ 4mA/cm²

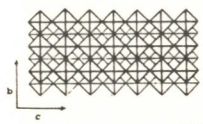


図１．$V_9Mo_6O_{40}$の構造

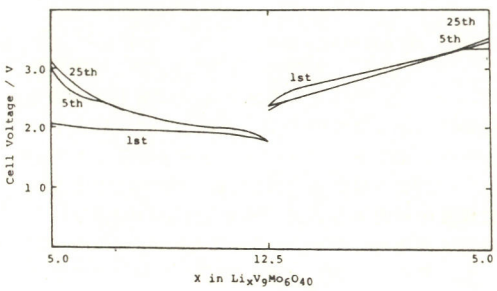


図３．Li/$V_9Mo_6O_{40}$ cellのサイクル特性（1mA/cm²）

T. TAKEDA . R.KANNO. T. TANAKA. O.YAMAMOTO

H 118　　$Li_xMo_6S_{8.0}$（0<x<5）を正極とするリチウム二次電池の開回路電圧

東京工業大学工学部　○内田　隆・渡辺和男・脇原将孝・谷口雅男

1．目　的：リチウムシェブレル相化合物$Li_xMo_6S_8$を正極に用いたリチウム二次電池に関する研究が数多く行われているが[1-4]、これらのほとんどは充放電過程に関するものであり、開回路電圧を測定した例は少ない。本研究ではMo_6S_8とリチウムナフタライドとの反応により、さまざまな組成の$Li_xMo_6S_8$を合成し、格子定数および開回路電圧の測定を行った。

2．実験方法：硫黄欠損の少ないクラスター化合物$Mo_6S_{8.0}$の調製法は前報[1]と同様である。Ar雰囲気のドライボックス中で、各種濃度のリチウムナフタライドを含むテトラヒドロフラン溶液を作り、これと$Mo_6S_{8.0}$ との反応により$Li_xMo_6S_{8.0}$(0<x<5)を得た。リチウム組成xは試料を加熱王水に溶解させ原子吸光法により決定した。X線回折は、試料板をドライボックス中でポリエチレン膜でおおい、グリースで封じて大気との接触を絶った状態で強力X線（理学電機RU-200，40kV，80mA)を用いて行った。開回路電圧は次式のCellについて$10^9\Omega$の入力インピーダンスを持つ電圧計を用いて測定した。

Li|$LiClO_4$(2M)－PC+THF(4:6)|$Li_xMo_6S_{8.0}$(0<x<5)

3．結果と考察：$Li_xMo_6S_{8.0}$（菱面体構造）の格子定数を六方晶系のa，c軸長に換算し、その組成変化を文献値とともに、図１に示す。また、図２に上式の開回路電圧の組成変化を、前報[1]の電流密度0.5mA/cm²での第１回目放電曲線とともに示す。図１に示されるように、格子定数の異る三種類のリチウムシェブレル相が存在した。これらをリチウム組成の低い方から順にA相、B相およびC相とする。これら三相はかなり広い領域で隣合う二相と共存しており、共存組成では開回路電圧はほとんど一定値となった（図２）。B相の単相は確認できなかったが、図１，図２の整合性はよく、上記三相の相関係は次のようであると思われる。

A相：　0<x<0.30
B相：　(0.80<x<1.29)（未確認）
C相：　3.2<x<4.0

x>4.0では未確認の異る相が存在した。

開回路電圧から計算したこの電池の最大エネルギー密度は268 Wh/kg(0<x<4.0) であった。

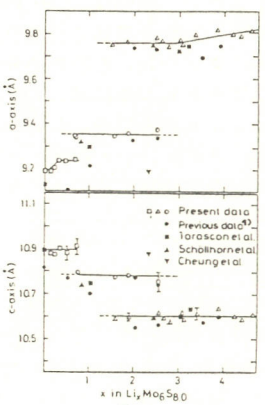


図１

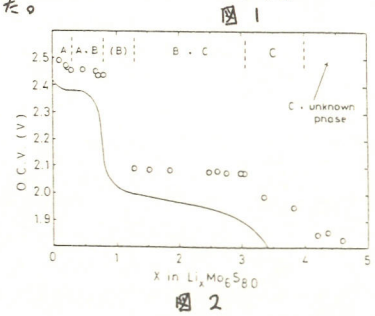


図２

1) T. Uchida et al., Chem. Lett., (1985) 1095.
2) J.M.Tarascon et al., J. Solid State Chem., 54(1984) 204.
3) R.Schöllhorn et al., Mat. Res. Bull., 14(1979) 1039.
4) K.Y.Cheung et al., Solid State Ionics, 1 (1980) 337.

Takashi UCHIDA · Kazuo WATANABE · Masataka WAKIHARA · Masao TANIGUCHI

H 119　リチウム極表面の吸着種の影響

NTT電気通信研究所　○鳶島真一，荒川正泰，山木準一

1．目的　$LiClO_4$を電解質に用いた電解液中でのLiの充放電特性は析出Liと溶媒の反応性に影響される。我々は先に[1]プロピレンカーボネート(PC)にLi^+イオン配位性の添加剤を加えると添加剤が析出Li表面に吸着することを、Liの析出形態、溶媒とLiの反応活性度、電極／電解液界面モデル等から予想した。本報告では、$LiClO_4$-PCにN,N-ジメチルアセタミド(DMA)あるいはN,N-ジメチルアセトアセタミド(DMAA)を添加した電解液系についてLi表面の吸着種がLiの充放電特性に与える影響及び電解液の導電率に関する検討結果を報告する。

2．実験　作用極としてPt極を、対極および参照極としてLi極を用いた単セルを作製し、低電流法により一定量のLiを作用極上に析出させた後、析出したLiを再びLi^+として溶解させる充放電サイクルを繰り返すことにより、式(1)よりLiの充放電効率($E_{f,i}$)を算出した。この場合、0.8Vvs Li/Li^+を溶解終止点とした。

$$E_{f,i} = Q_s / Q_p \times 100\ (\%) \quad (1)$$

Q_p：Liを析出させるのに要した電気量

Q_s：Liを放電させるのに要した電気量

3．結果　DMA,DMAAの主な物性値をPCと比較して表1に示す。DMA,DMAAはPCより低粘度である。DMAAは1分子あたり2ケの>C=O基を有しLi^+に対する溶媒和力は、DMAA>DMA>PCと予想される。図1に電解液の導電率測定の一例を示す。DMAA添加によりPC単独に比較して導電率は向上し、R[=[Li^+]/[DMAA]]=1.0付近で25%向上した。同様に、DMA添加の場合もR=4～5でPCより2.7倍高い導電率を得た(表2)。この原因は低粘度化によりイオンの移動度が向上したためと考えられる。表2に示すように、DMAおよびDMAAを添加することによりLiの充放電効率($E_{f,i}$: 1～10サイクルの平均値)は変化した。これは、析出反応に与かるLi^+がDMAあるいはDMAAに選択的に溶媒和され析出Li／電解液界面における添加剤の濃度が沖合に比較して高いため、$E_{f,i}$の値に添加剤の反応性が反映されているためと考えられる。DMAと類似構造を有するN,N-ジメチルホルムアミドはアルカリ金属と反応することが知られており、添加系の$E_{f,i}$がPCより若干低い原因は、Liとの反応性がDMA<DMAA≦PCであるためと考えられる。

表1．溶媒の主な物性値

溶媒	誘電率 (25℃)	粘度 (cP,20℃)	ドナー数
DMA	37.8	0.919	27.3
DMAA		1.054	
PC	64.0	2.53	15.1

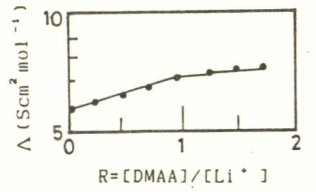


図1．1M $LiClO_4$-PC+DMAAのモル導電率(Λ)

表2．1M $LiClO_4$-PC+DMAあるいはDMAA中でのLiの平均充放電効率($E_{f,i}$)
5mA/cm², 0.6C/cm²

添加剤	[添加剤]/[Li^+]	$E_{f,i}$ (%)	モル導電率 (Scm² mol⁻¹)
DMA	5	60.9	16.4
DMAA	1	65.8	7.5
なし		67.0	6.0

1) S.Tobishima & T.Okada: Electrochem.Acta, 30, 1715 (1985)

Shin-ichi TOBISHIMA, Masayasu ARAKAWA and Jun-ichi YAMAKI

H 120　銅バナデート中へのリチウム挿入に伴う銅金属析出現象

NTT電気通信研究所　○櫻井庸司，山木準一

1．目的　我々は、CuO-V_2O_5系混合酸化物（以下銅バナデートと称す）が非水溶媒系リチウム二次電池用正極として適用可能である事を示し、その電池特性を先に報告した(1)。銅を含む酸化物正極の多く[CuO, $CuBi_2O_4$, $Cu_4O(PO_4)_2$, $CuMoO_4$]は銅金属析出を伴った非可逆な二相反応を起こすことが知られている。一方、銅シェブレル相($Cu_x Mo_6S_8$)は放電時に銅金属が析出するものの充放電可能である事が報告されている(2,3,4)。本研究では、Li^+イオン挿入に伴う銅バナデートの構造変化を明らかにする事を目的とする。

2．方法　正極活物質及び正極の作製は既報(1)に準じて行った。1M-$LiClO_4$/PC+DME[1:1]浴中0.36mA/cm²で充放電を行い、各充放電状態での正極をTHFで洗浄し乾燥した後、X線回析・SEM観察・化学分析を行った。

3．結果　Li/α-$Cu_2V_2O_7$系の放電特性を図1に示す。放電は3段階($0 \lesssim x \lesssim 1$, $1 \lesssim x \lesssim 3$, $x \gtrsim 3$)で進行するが、第1,2段階におけるOCVのD.O.D.に対する変化率はほとんど変わらず、第2段階が大きな過電圧を伴った反応である事がわかる。図2に放電過程における正極活物質のX線回析パターンの変化を示す。図1,2より、第2段階で銅金属が正極上に析出するとともにX線的に無定形化していく事がわかる。二相反応を考えた場合のLi_2Oの存在は認められず、Li^+イオン挿入による銅金属塩析(2)の可能性が強い。又、SEM観察から、これらの事象と符合して活物質に亀裂が生じてくる事が明らかとなった。充電過程では析出銅金属が溶出し、その一部はイオン化傾向の違いでLi極上に金属銅として析出した。化学分析の結果、銅の析出・溶出量は数%以下と見積もられ、2回目の放電でも再び銅金属析出が観測された。

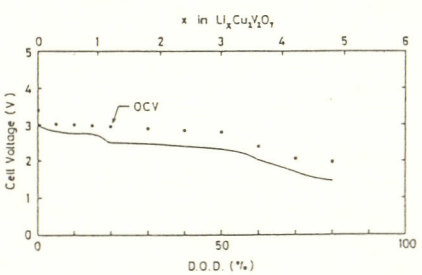


図1　OCV及び放電電圧の放電深さ(D.O.D.)依存性

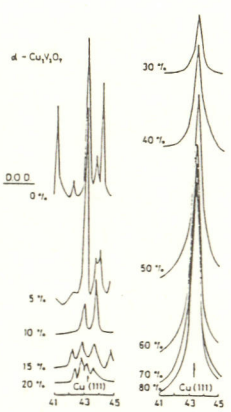


図2　放電過程での銅金属析出

参考文献
(1) 櫻井，山路，第23回電池討論会予稿集、P.57 (1982).
(2) W.R.McKinnon and J.R.Dahn, Solid State Commun. 52, 245 (1984).
(3) Y.Takeda et al., Mat.Res.Bull., 20, 71 (1985).
(4) T.Uchida et al., Chemistry Letters, 1095 (1985).

Yoji SAKURAI and Jun-ichi YAMAKI

H 121

V_2O_5-TeO_2 ガラス中へのリチウム挿入反応

NTT電気通信研究所　○平井敏郎、岡田重人、山木準一

1．目的　リチウム二次電池用正極活物質として各種のバナジウム酸化物が注目されている。非晶質ではV_2O_5-P_2O_5が優れた特性を示す事が先に明らかにされた(1)。一方、非晶質V_2O_5-TeO_2（a-V_2O_5-TeO_2）については、50mol%V_2O_5-TeO_2の放電挙動が報告されている(2)。本報告では、V_2O_5高含有量のa-V_2O_5-TeO_2を対象としてLi^+イオン挿入反応を検討し、リチウム二次電池用正極活物質としての可能性を明らかにした。

2．実験　a-V_2O_5-TeO_2は、所定量のV_2O_5とTeO_2を混合、熔融後急冷して得た。Li^+イオン挿入量と開路電圧(OCV)の関係はコインセルを用いて測定した0.5mA/cm² で0.1Li^+/a-V_2O_5-TeO_2の電気量通電した後、定常値のOCVを記録した。

3．結果　Li^+イオン挿入量とOCVの関係の一例を図1に示す。充電、放電とも一本の直線で示されたa-V_2O_5-P_2O_5の場合と異なり、a-V_2O_5-TeO_5の場合は、複数の直線で示されるOCV変化を示した。ネットワークフォーマ(NWF)のTeO_2は、Li^+イオン挿入反応をおこし、上記のOCV変化の形態は、V_2O_5に強く影響されたOCV変化とTeO_2に強く影響されたOCV変化の重畳された形となっている。

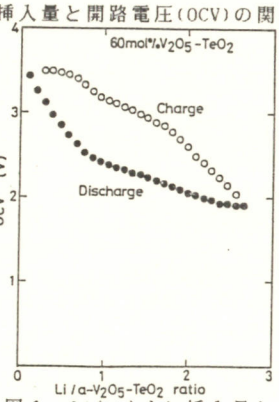


図1．Li^+イオン挿入量とOCVの関係(60mol%V_2O_5-TeO_2)．

図2には、放電の2つの傾きとその変曲点の位置をV_2O_5含有量に対して示したものである。変曲点の位置は、V_2O_5含有量に対し直線的な依存性を示した。また、高電圧側の傾き(1st slope)はV_2O_5含有量に強く依存し、a-V_2O_5の傾きをV_2O_5含有量で補正した値と良い一致を示した。一方、低電圧側の傾き(2nd slope)は、V_2O_5含有量による大きな変化はないものの、含有量とともに大きくなった。これらの点より、OCV変化は組成比に極めて敏感であり、V_2O_5/TeO_2比を変えることにより、充放電の電圧プロファイルの設計が可能となる。電解液の分解に至るまでの関与電子数は、2.1 - 2.4であり、充放電に伴う残存Li量は、<60mol%で0.3e^-、>70mol%で0であった。

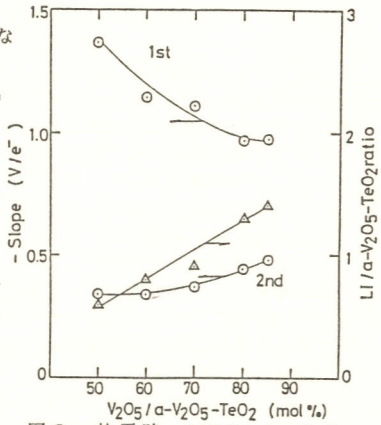


図2．放電時、OCVの1st，2nd slopeと変曲点のV_2O_5含有量による変化。

（参考文献）
(1)櫻井，山木，岡田，電気化学協会第53回大会予稿A206(1986).
(2)山縣，美浦，岸，永井，同第51回大会予稿D208(1984).

Toshiro HIRAI, Shigeto OKADA and Jun-ichi YAMAKI

H 202

塩化物水溶液中におけるMn^{2+}イオンの挙動

（神戸大学工学部）○出来成人、大森将弘、寺坂雅行、梶並昭彦、金治幸雄

1．演者らは、高濃度電解質水溶液中におけるイオンの挙動を明らかにする目的で、高濃度電解質水溶液中に各種イオンを添加し、マトリックス溶液の組成による添加イオンの溶存状態の変化について検討を加え、塩化物水溶液中では、マトリックス溶液濃度により大きく影響を受けることを見出し報告して来た。1,2)

今回は、塩化亜鉛型乾電池の電解質として用いられている高濃度$ZnCl_2$水溶液中におけるMn^{2+}イオンの挙動について検討を加えることを目的として、$Mn^{2+}-CaCl_2$系と比較させ、可視吸収スペクトルと輸送物性からの検討を試みた。

2．市販の試薬特級の$CaCl_2\cdot 2H_2O$、$ZnCl_2$を用い、所定量の蒸留水を加え溶解させた後、60℃でガラスフィルターにて加温濾過し、$CaCl_2$水溶液は、6.5mol/l、$ZnCl_2$は、10.0mol/lの試料原液を調製した。これら試料原液に$MnCl_2\cdot 4H_2O$を添加し、蒸留水にて所定のマトリックス濃度となるよう希釈した。

可視吸収スペクトルは、種々の組成の$Mn^{2+}-ZnCl_2-H_2O$系、$Mn^{2+}-CaCl_2-H_2O$系、$MnCl_2-H_2O$系について石英セルを用いて、通常の方法にて室温にて吸光度、吸収極大波長を測定した。

輸送物性の測定は、通常の方法による電気伝導度測定、起電力法による輸率の測定を試みた。

3．Fig.1,2に395～440 nm領域のスペクトルを示した。両系において$^6A_{1g}\rightarrow{}^4A_{1g},{}^4E_g(G)$帯に帰属される400～420 nmの吸収波長のマトリックス濃度依存性に顕著な差異が認められた。　$CaCl_2$系では、濃度と共に大きな長波長側へのシフトが認められ、$Mn(H_2O)_6^{2+}$の配位子が逐次Cl^-に置き換わったものと考えられる。5.2 mol/lでは、412 nmまでシフトし、$MnCl_6^{4-}$の生成が認められた。一方$ZnCl_2$系では、この様な顕著なシフトは、認められず、10.0 mol/lで$MnCl_2(H_2O)_4$に基づくと考えられる 405 nmの吸収が認められた。これは、$ZnCl_4^{2-}$の生成に因りfreeなCl^-が減少するためと考えられる。輸送物性においても同様のマトリックス濃度依存性が両系に認められた。

（参考文献）　1)出来、大多和、金治、日化、1979,1623,　2)出来、金治、旭硝子工業奨励会研究報告、45, 97(1984)

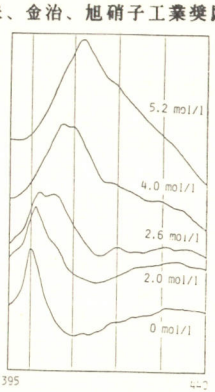


Fig.1 VS spectra of Mn^{2+}-$CaCl_2$-H_2O systems. $MnCl_2$; 0.5 mol/l

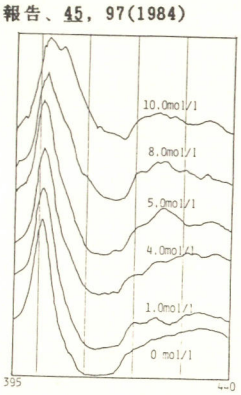


Fig.2 VS spectra of Mn^{2+}-$ZnCl_2$-H_2O systems. $MnCl_2$; 0.5 mol/l

S. Deki, M. Oomori, M. Terasaka, A. Kajinami, Y. Kanaji

H 203　昇華法による塩化アルミニウムの精製とその限界

（北大工）　近田　昭一，　成田　敏夫，　○石川　達雄

【目　的】

著者等が長年にわたり行なってきた、塩化アルミニウム含有の高温塩化物溶融塩を使用するアルミニウムの電解採取プロセスは、二重電極電解槽型式にすると大幅に電力原単位の切り下げが可能になる。また、電解に際しては、通常、原料である塩化アルミニウムをボイラーにより昇華精製を行なった後、気体状態で電解槽内へ導入している。このため、石英セルを用いた実験室的電解によっても、99.9％以上の比較的純度の高いアルミニウム金属が得られる。ここで、より純度の高い原料を用いるならば、より高純度アルミニウムを一回の電解によって製造できる可能性がある。広知のように、４N以上の高純度アルミニウムは、ホール・エルー法による一次地金をさらに三層電解法あるいは偏析法などによって製造している。なお、三層電解法における電力原単位は、ホール・エルー法のそれよりはるかに大きい。また、偏析法においては、所謂歩留まりが問題になる。従って、これを一回の電解により、製造することが可能ならば、省エネルギーの観点から、極めて有利である。

本研究においては、スクラップの塩素化、精製、塩化物溶融塩電解による高純度アルミニウムの製造に関する基礎的知見を得るために、まず、通常の昇華法による塩化アルミニウムの精製に関して、改めて実験的検討を行なった。

【方　法】

ホッパー（３㍑容量）内に 4～5 Kgの市販粒状(4～5 メッシュ）の塩化アルミニウムを充填し、200 ℃前後に加熱してある下部のボイラー（２㍑容量）内へ、ロータリー・フィーダーにより定速供給する。　ボイラー内には予め 30 g の塩化ナトリウムが添加してあり、供給された塩化アルミニウムとこの温度で溶融融状態にある。この低温溶融塩中に溶け込んだ塩化アルミニウムは、その温度における蒸気圧に応じて気化する。窒素キャリアーガスとともに水冷した逆昇華室へと導かれ、結晶成長しながら、微粒状で落下、下部の広口瓶（１㍑容量）中に捕集される。従って、不純物として含まれる酸化物、あるいは他の塩化物などは、大部分、前記ボイラー内の低温溶融塩中に捕捉される。なお、再結晶させた塩化アルミニウム粒子の粗大化を防ぐため、逆昇華室は常に電動ハンマーによる衝撃が加えられる。

上記の一次昇華精製終了後、広口瓶に捕集した塩化アルミニウムを別のホッパーに充填しなおし、ロータリーポンプにより減圧状態で保存し、全く同様の操作による二次昇華精製の原料とする。これらの昇華精製の操作中、約 500g 毎に分析用の試料を採取した。なお、ボイラーにおける昇華温度は、185 ℃ならびに195 ℃、その際の塩化アルミニウムの供給速度は、それぞれ、650g/hr および 850 g/hrである。

【結　果】

市販原料をＩＣＰ（プラズマ発光分光光度計）で定性分析してみると、 Fe, Si, Mg, Ti, Zn, Cu, Mn 等の存在が認められる。 185 ℃で一回精製した場合、 Fe : 26 → 2.4(ppm), Mg : 119 → 8.4 (ppm), Si : 変化なし－ 1～2 (ppm) , となり、他の元素は、ほとんど検出感度以下に減少する。二次精製処理後の、上記３元素のうち、Fe, Mgは、さらに１オーダー程度の減少が認められた。しかしSi成分については、変化が認められない。Si成分をさらに減少させるためには、昇華過程以前に、電解精製など別の手法を組み込む必要があろう。

S. Konda　T. Narita　T. Ishikawa

H 204　ガス拡散電極を用いた臭化水素の気相電解

九州大学 総合理工学研究科
○清水陽一，鬼塚隆治，三浦則雄，山添 昇

1・目的　臭化水素の電極反応については気相法を採用すれば液相法よりも利点が多いが[1]，高電流密度を得るにはアノードでのガス拡散性が問題となる。[2] 本研究ではアノードにテフロン結着型拡散電極を用いた場合の電極特性について検討した。

2・方法　ガス拡散電極は本尾らの方法[3]を参考にPtメッシュ上にカーボンとＰＴＦＥの混合物をホットプレス(370℃,主に640kg/cm²)して作製した。(電極の厚さは0.4mm) アノード特性は423 Kにおいて13 kPaのHBrガスを流しながらＳＣＥ参照極を用いて半電池法により測定した。ただし電解液には85％リン酸を対極にはPt板を用いた。

3・結果　まず単層と複層構造をとる触媒無添加の電極について比較検討した。単層式の電極では高表面積（830 m²/g）のカーボンブラック#3000Bを用いた。Fig 1(a)に示すようにＰＴＦＥの最適添加量は35％であり、0.8Vで275 mA/cm²という良好な特性を得た。ただし、144 mA/cm²で定電流電解したところ約７時間でカーボンの剥離による急激な性能の低下が見られた。これに対してガス供給層（ガス側）と反応層（電解液側）を組み合わせた複層式では前者に撥水性のより高いデンカブラック（表面積 74 m²/g）を用いているためＰＴＦＥ最適添加量はFig 1(b)に示すように約18％と少なかった。この場合、電極性能は単層式とほぼ同程度であるが電極の耐久性は向上した。反応層については厚さを変えても性能にあまり差がないためガス供給層でのガス拡散律速になっていると思われる。ところで複層式の電極性能はFig 2 に示すように従来のカーボンフェルトを用いた電極よりも 0.8Ｖで約２倍の電流密度が得られており、ガス拡散性がかなり向上していると思われる。一方、Pt触媒の添加についてはFig 2 に示すようにカーボンフェルト電極の場合と同様あまり効果が見られなかった。

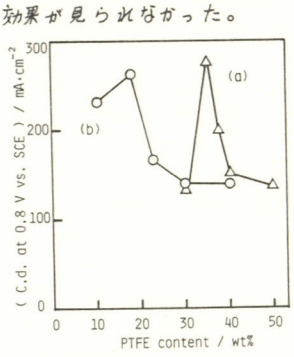


Fig.1　Influence of PTFE content in electrode on electrode performance.
(a) single layer
(b) double layer (gas supply layer)

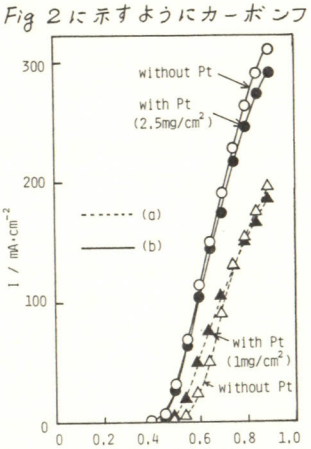


Fig.2　Polarization curves of various electrodes.
(a) carbon felt electrode
(b) teflon bonded carbon electrode

1) W.Kondo,S.Mizuta,Y.Oosawa,T.Kumagai,K.Fujii, Bull.Chem.Soc.Jpn.,56,2504(1983).
2) 三浦則雄，太田和広，鬼塚隆治，山添 昇，日化，1986,73.
3) S.Motoo,M.Watanabe,N.Furuya,J.Electroanal.Chem., 351(1984).

Y.Shimizu , R.Onizuka , N.Miura , N.Yamazoe

H 205

定電流電解操作による撹拌電解槽内でのCe(Ⅳ)の電解還元速度(2)

(埼玉大・工)　○ 鷲谷忠博、小林秀彦、松本史朗、高島洋一

1．目的

撹拌電解槽内での注目成分の電解還元速度および濃度の経時変化を予測することは、電解槽の設計ならびに操作条件の決定に必要なものである。本研究では、撹拌電解槽を使用し、$Ce^{4+}-H_2SO_4$水溶液の定電流電解を行い、水素気泡発生反応の共存下で、Ce^{4+}およびH_2の濃度の経時変化を測定した。各成分に対する物質収支と電流収支に基づいて、前報[1]のCe^{4+}の還元速度の推算式に水素気泡発生の影響を考慮することにより、各成分の電解還元速度および濃度の経時変化について数値計算による計算値と測定値との比較・検討を行った。

2．方法

陰極として円筒状の白金板（面積６５㎠）を電解槽内壁に固定し、陽極として白金線（面積０.６㎠）を電解槽中央に取り付け、シンクロナスモーターで撹拌状態を制御した撹拌電解槽を使用した。電解操作は定電流電解により行い、また、物質移動係数の測定には拡散電流法を使用した。Ce^{4+}の分析にはモール塩による酸化還元滴定と、フェロシアン化カリウムによる吸光光度法、およびCe^{4+}の特性吸収を利用した吸光光度法とを併用し、水素と酸素の分析にはＴＣＤ検出器によるガスクロマトグラフを各々使用した。

3．結果

水素気泡発生の共存する電解条件下では、陰極表面からの水素気泡の脱離に伴い物質移動係数は増加することが知られている。そこで、前報[1]の推算式に対して、次の様なモデルを適用することにより、水素気泡発生共存下での物質移動係数の増加を考慮した推算式を確立した。

（1）　水素気泡の電極表面からの脱離に伴う物質移動係数は浸透モデルに従う。

（2）　強制対流による物質移動係数と水素気泡の脱離による物質移動係数との関係にVogt[2]と同様に核沸騰モデルを使用する。

図１は各撹拌速度におけるCe^{4+}濃度の経時変化を示したものであり、撹拌速度の増加とともに、Ce^{4+}の還元速度が増加している。図中の実線は本モデルによる計算値をプロットしたものであり、測定値と良好な一致を示している。

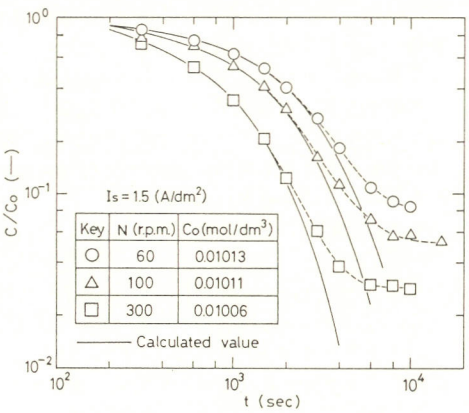


図１　　Ce^{4+}濃度の経時変化

1)　小林秀彦、'86電気化学協会、第53回大会要旨集、B208
2)　H. Vogt, Electrochimica Acta, 23, (1978),203-205

T. Washiya, H. Kobayashi, S. Matsumoto, Y. Takashima

H 206

過塩素酸水溶液中におけるオゾンの電解生成（II）

横浜国大工　○貝田　浩一、神谷　信行、太田　健一郎

1．目的

近年、各方面で注目されているオゾンは、現在おもに無声放電法により製造されているが、高濃度が得られない、付帯設備が大きいなどの問題点がある。そこで、より簡便な電解法が見直されてきている。本研究では電解によるオゾン生成の反応を基礎的な立場より見直しており、本報では電解液として過塩素酸を選び、そこにおけるオゾン発生反応を主に電位を中心に解析することを目的としている。

2．方法

電解液として過塩素酸（濃度１Ｍ～８Ｍ）、電極に面積規制した白金線ならびに、二酸化鉛（チタン上に白金を熱分解被覆した後に二酸化鉛を電着したもの）を用いた。所定の電流密度、電解液濃度、温度においてアノードより発生するガス中のオゾン濃度を間接ヨウ素滴定または、紫外線吸収を利用するオゾンメーターで測定した。電極電位はカレントインタラプター法により測定した。

3．結果

Fig.１に４Ｍ過塩素酸中における、白金電極での電解電流密度とオゾン濃度の関係を示す。同一温度で比較したとき、電流密度が高いほどオゾン濃度が高い。また、同一電流密度で比較したとき、温度を下げればオゾン濃度が高くなることもわかる。同一条件（濃度、温度、電流密度）において、二酸化鉛を電極にしたとき、オゾン濃度は白金でのそれに較べて、およそ２倍の値が得られることもわかった。また4.8Ｍ硫酸溶液中での値と比較すると、同じ電流密度で得られるオゾン濃度は、約２倍であることもわかった。

Fig.２には、Fig.１の結果より得られたオゾン発生速度と電位との関係を白金電極について示す。同一温度で 4.8Ｍ硫酸中の結果と比較すると電位が高くなっている（１０℃で比較すると過塩素酸の方が0.45Ｖ高い）。定電流で較べた際（Fig.１）高濃度のオゾンが過塩素酸中で得られたのは電位が硫酸中より高くなっていたのも一因と思われるが、電位の上昇分に比べてオゾン発生速度はそれ程大きくないといえる。また、得られるガス中のオゾン濃度は定電位で比較すると温度によらず一定であった。これは過塩素酸中での酸素発生反応とオゾン発生反応の温度依存性が全く同じであるためである。

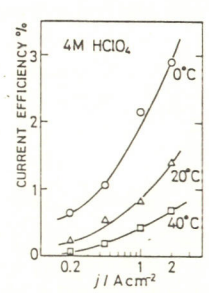


Fig.1 Current efficiency for ozone generation

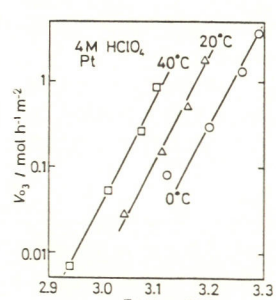


Fig.2 Dependence of ozone generation rate on potential

H. Kaida, N. Kamiya, K. Ota

H 207

抵抗体電極におけるセル抵抗と電流分布解析

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）　大面積を有する工業電解槽において抵抗の大きい電極を使用する場合，その抵抗損失が無視出来ないばかりでなく，電流分布の不均一化を生じて電解効率の低下を招く。　この対策として給電部，給電端子を適切に配置させる工夫がとられる。

本報では，Fig. 1に示す2種類の給電配置を有する電解槽モデルを考え，セル抵抗と電流分布を解析し，給電間隔の効果について考察した。

（方法）　Fig.1で，電解槽の高さをH(幅W)とし，陽，陰両極に等間隔2hごとにn個の給電端子が，A モデルではそれらが向かい合う位置(same ends)[1]に，B モデルでは互い違い(opposite ends)に配置される。　抵抗率ρ_a, ρ_c,厚さt_a, t_cの陽，陰極内で電流はy方向のみに，又，抵抗ρ_dの溶液・膜内では，電極に垂直なx方向にのみ流れると仮定する。　又，陽，陰極には1次関数近似の過電圧を与え，その勾配をb_a, b_cとする。

（結果）　A，B各モデルの全セル抵抗γ_tは(1)，(2)式で与えられる。

$$\gamma_t = \{(\rho_d + b_a + b_c)/(Hw)\} \cdot \{\theta/\tanh(\theta)\} \quad (1)$$

$$\gamma_t = \{(\rho_d + b_a + b_c)/(Hw)\} \cdot \{\theta/(p+p^{-1}+2)\} \times \{\theta + 2/\sinh(\theta) + (p+p^{-1})/\tanh(\theta)\} \quad (2)$$

ここでθは(3)式で表わされる無次元の変数である。

$$\theta = \{(\rho_a/t_a + \rho_c/t_c)/(\rho_d + b_a + b_c)\}^{1/2} H/(2n) \quad (3)$$

(2)式のpは電極抵抗比$\rho_c t_a/\rho_a t_c$を表わす。

(1)，(2)式の比較から，θ一定の条件では，A モデルのセル抵抗の方が小さい。　一方，抵抗体電極から流れ出すx方向の電流は，給電端子から遠ざかるほど減少し，不均一分布を生じているが，その度合を表わす尺度として最大電流密度i_{max}と平均電流密度i_{av}の比を考えると，A,B各モデルで(4),(5)式を得る。

$$i_{max}/i_{av} = \theta/\tanh(\theta) \quad (4)$$

$$i_{max}/i_{av} = p\theta \cdot \{\cosh(\theta) + p^{-1}\} / \{(p+1)\sinh(\theta)\} \quad (5)$$

Fig.2には，θ, $p+p^{-1}$を変数として(1),(2)式のγ_tと(4),(5)式の電流比の関係を図示した。　$p+p^{-1} \to \infty$の線がAモデルに対応する。　一定のθに対してBモデルの電流分布がより均一となる。

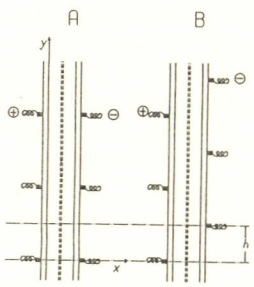


Fig. 1 Schematic of electrolysis cells with (A) same ends configuration and (B) the opposite ends configuration.

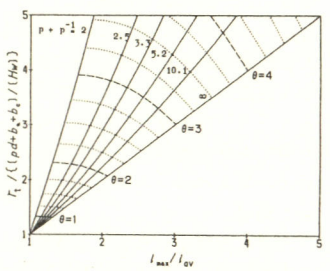


Fig. 2 Plots of the dimensionless total cell resistance against i_{max}/i_{av}.

Y. Nishiki,　K. Aoki,　K. Tokuda　and　H. Matsuda

(1)　P.Robertson, Electrochim. Acta, 22(1977) 411

H 208

苛性ソーダ製造用低水素過電圧カソードの開発

東京都立大学工学部　○小川　淳　　森　健実

1．目的　苛性ソーダ製造用の耐食性に優れ、かつ水素過電圧の低いカソード極用として Ni-S 電極についての研究報告がなされている。著者は、同族のカルコゲン元素である Se,Teを用いた Ni-Se,Ni-Te電極を開発し、その電極特性を検討した。

2．実験　市販の軟鋼板に硫酸ニッケル及びスルファミン酸ニッケルをベースとしたメッキ浴でニッケルメッキを施し、その上に更にこの浴に Se,Teを亜セレン酸カリ、亜テルル酸ナトリウムの形で添加した浴からパルス電源を用いてメッキを施した。この試料片を樹脂に埋め込み電極の面積を 0.5cm² に一定して表面観察、表面積測定、サイクリックボルタモグラム、組成分析、x線回折、分極測定、定電流電解試験などの実験を行なった。

3．結果

1．Watts 低温型及びスルファミン酸ニッケルのメッキ浴にK_2SeO_3を添加することによって 5.4wt%-14.7wt% のSeを含むメッキが得られた。この電着物に含まれているSeの量は浴に添加したK_2SeO_3の量違いにに比べるとメッキ物中のSeの含有量には、それほど大きな差は見られなかった。また非水溶媒を用いた浴では、良好な電着物を得られなかった。

2．電極中にSeが含まれていることによって、水素発生電位が低下し、2.5N NaOH 40°C 1A/dm² の電解条件でNiに比較して約95mV水素過電圧が低下したことが判明した。

3．ＳＥＭ及び表面粗度測定の結果と、定電位法による分極測定によって、水素過電圧の低下は電極の表面積と電極反応の変化の複合作用と推定した。

4．Se以外のカルコゲン元素であるTeを用いて実験を行なった結果、電極中の含有量が同じ場合SeよりもTeの方が水素過電圧を低下させる作用が強いことが判明した。またSe単体での測定から併せて推定すれば、これらカルコゲン元素の水素過電圧は一般に低いことが推定された。

5．水素化触媒反応に対してK_2SeO_3やK_2TeO_3は触媒毒になると言われているが本実験はこれとは逆の性質を示した。これは電着物中のカルコゲン元素が孤立電子対を持たないか、あるいは金属状で包含されているためと思われる。

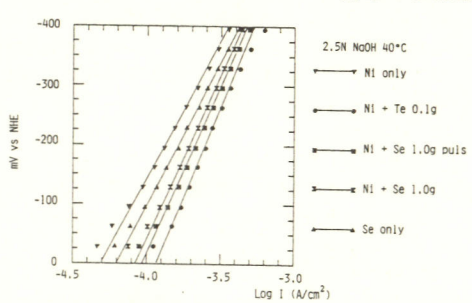


Fig.1 Tafel Plot

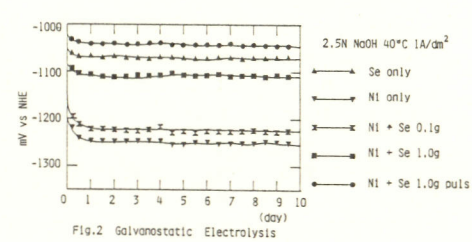


Fig.2 Galvanostatic Electrolysis

ATSUSHI OGAWA , TAKEMI MORI

H 209　塩化白金酸の熱分解における有機物添加の効果と熱分解で作った電極の特性

（横浜国大工、東工大資源研）○神谷信行、小原光晴、高田十志和、太田健一郎

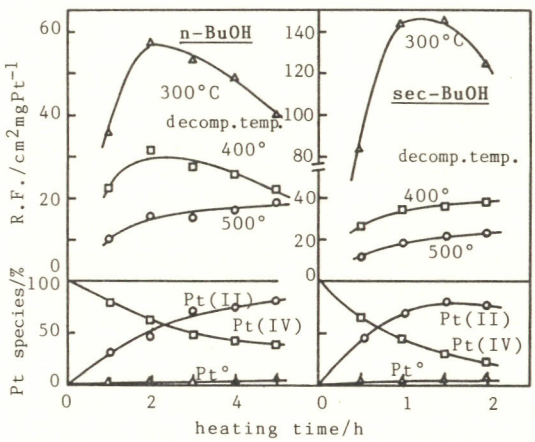
1．目的

Ti基体の上に貴金属を熱分解で担持させたＤＳＡタイプの電極は工業的に重要であるが、貴金属塩をアルコール等の有機溶媒に溶かして基体上に塗布、熱分解することでラフネスの大きい、特性のよい電極を作ることができる。ここでは有機溶媒と塩化白金酸(H_2PtCl_6)との反応および熱分解で作った電極の特性について明らかにする。

2．方法、結果

H_2PtCl_6、$PtCl_4$を熱分解させてPtを得るには500℃以上の高温が必要となるが、ブタノール(BuOH)等の有機物を加えると熱分解温度が100℃以上も低下することがわかった。この反応ではPtイオンと有機物の錯体の形成を経てPt^0まで分解することが考えられるので、まずH_2PtCl_6を種々のアルコールに溶かして、Pt(IV)とアルコールの反応を調べた。BuOHでは４種の異性体のどの場合も加熱することにより短時間で反応しPt(II)を生じた。溶液が茶褐色になることからPt^0も少しは生ずると思われるが主生成物はPt(II)でPt(IV)－アルコキシドの分解により生成するものと考えられる。アリルアルコールを作用させると室温でも約２週間で、加熱（80℃）すると２時間程度で無色の沈殿を生じ、分析の結果$(CH_2=CH-CH_2)_2O\cdot PtCl_2$であることがわかった。$H_2PtCl_6$に含まれるHClが触媒となってジアリルエーテルが生じ、このπ結合がPt(II)に配位し、安定な錯体を作るものと思われる。熱分解に先立つ塗布、乾燥過程でこの種の錯体が生じ、分子内酸化還元をしやすくするため、分解温度が低下するものと考えることができる。

H_2PtCl_6のBuOH溶液を加熱し、溶液中にPt(II)を含む状態でTi上に塗布、熱分解した電極のR.F.を調べるとsec-BuOHについて加熱時間とともにR.F.が大きくなり、溶液中のPt(II)の増加と対応している。しかしながら、n-BuOHでは加熱時間が２時間以上になると次第にR.F.がさがる傾向があり、時間とともに増加する有機物の二次、三次反応物が熱分解に複雑に関係していると思われる。このように添加有機物の種類により加熱時間とR.F.には最適条件が存在することがわかる。



Dependence of R.F. and Pt species on h.t.

N. KAMIYA, M. OBARA, T. TAKADA, K. OTA

H 210　電極触媒特性からみた塩水電解用アノード材料の変遷

横浜国立大学 工学部　○日置 晃、高橋 正雄

目的　食塩水の塩素イオンをアノード酸化するプロセスはソーダ電解、無隔膜での次亜塩素酸塩、塩素酸塩の製造、海水電解など重要である。実験室的に白金から始ったその電極には90年前になる黒鉛の人造、20年を経てしまったチタン基体に白金族酸化物を被覆した画期的な新材料の実用化など 100年の歴史がある。触媒特性からこれを眺めよう。

方法・結果　実験室的なNo.2白金に代るNo.1人造黒鉛、その欠点を補うNo.3磁性酸化鉄とNo.4二酸化鉛までを第1期とし、1959年「電極基体としてのチタンの応用」を契機に白金族が工業電極材料となった第2期はNo.5熱分解被覆のチタン白金、その改良を意図したNo.6 白金イリジウム、工業電気化学今世紀最高の発明であるNo.7 酸化チタン固溶酸化ルテニウム、塩素発生効率最高のNo.8 酸化パラジウム電極について塩素発生電極としての特性を比較する。熱力学的に優先する副反応の酸素発生を抑止し目的の塩素発生を高揚するのが役目である。電流密度0.1A cm^{-2},25°Cで0.25Ah dm^{-3}の電解を無隔膜で行い、食塩濃度を飽和から希薄へかえて検討する。図1は第1期のNo.1～4、図2は第2期のNo.5～8の各電極について電解電位と効率を示す。食塩濃度が高いと効率はよく電位は低く優劣は小さいが濃度を低くすると相互の差異は明らかとなる。No.1 黒鉛の優れた耐久性は白金不要の電解工業を確立させたが、低食塩濃度での低効率と消耗が新材料を要求、No.3 磁性酸化鉄、No.4 二酸化鉛が出現、充分な満足は得られない。Ti基体の応用で白金系電極が再度利用可となるが、No.5Ti／Pt は高電位低効率で黒鉛の代替とはならない。No.6Ti／Pt－Ir が多少の特性改善をしたが、黒鉛70年の「非金属電極」がチタン基体の「金属電極」へ第2期の電極革命を実現したのは、寸法安定性とともにNo.7Ti／RuO_2-TiO_2の優れた触媒特性である。高効率、低電位の理想はNo.8のPdO電極によって実現された。総合的な高性能化を求めて改良は進められている。

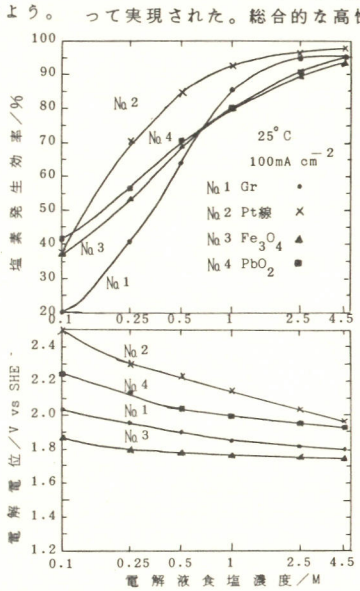


図1 No.1～No.4各電極の塩素発生効率の電解電位

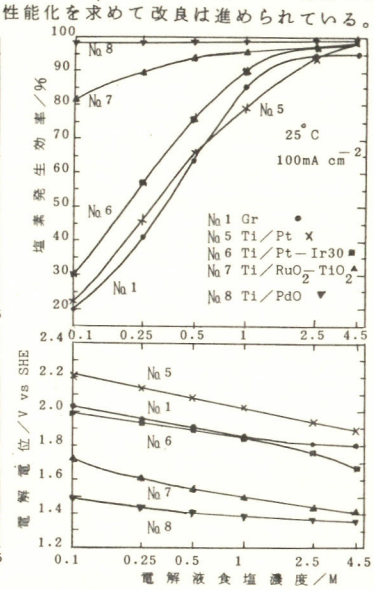


図2 No.5～No.8各電極の塩素発生効率と電解電位

A.Hioki,M.Takahashi

H211　海水電解用アノードの塩素発生効率に及ぼす電解条件の影響

（埼玉大学　工学部）○野口文雄、弓削定義、飯田武揚、三田村　孝　（石福金属）亀ケ谷洋一、佐々木康文、古宮正久

1．目的　臨海発電所の冷却配管内での海洋微生物付着を防止するための次亜塩素酸生成電解プロセスで用いる海水電解用アノード(MODE:Metal Oxide Dispersed Electrode)の特性に及ぼす電解条件(電流密度、液濃度、温度)の影響を調査した。

2．方法　電解後の有効塩素濃度が約150ppmとなるまで定電流電解を続けたのち、よう素滴定法(JIS K0101 28.2)により電解液中の有効塩素濃度を測定して電流効率を求めた。塩素飽和した3%食塩水中で電位走査法(走査速度 3mV/s)によりアノード分極曲線を測定し塩素過電圧を調べ、また酸素飽和させた1M硫酸溶液中で同様な方法により酸素過電圧を調べた。1M硫酸溶液中のサイクリックボルタモグラムから電極の粗度係数を求めた。TiO_2含有酸化ルテニウム被覆チタン（Ti/RuO_2)および白金メッキチタン電極(Ti/Pt)についても同様な測定を行い比較した。

3．結果　電流密度および食塩濃度の電流効率に及ぼす影響をFig.1に示す。Ti/RuO_2の粗度係数はMODEの約２倍であるにもかかわらず、MODEは電流密度0.3A/cm²まで 96%の電流効率を維持し、0.8A/cm²の場合を除きTi/RuO_2より高い電流効率を示した。0.8A/cm²での電流効率の逆転は高電流密度域でMODEの酸素過電圧が低くなるためであることがわかった。MODEの電流効率の食塩濃度依存性では、20 g/l以下の低濃度側で Ti/RuO_2の方が高い電流効率を示している。両電極とも電流密度の増加、電解液濃度の低下に伴い電流効率が下がることよりCl^- イオンの溶液内拡散の影響が現れていることが示唆された。 Ti/RuO_2は温度の低下に伴い電流効率が徐々に下がるが、MODEは10℃まで一定の値を示したのち急激に減少に転じ、 5℃では両電極ともほぼ同一の電流効率を示した(Fig.2)。Ti/Ptの電流効率は低いものの温度の影響をほとんど受けないことがわかった。このことはTi/Pt の塩素過電圧が温度の影響を受けないのに反してMODEは0.2A/cm²以上の電流密度領域で低温の場合、高い塩素過電圧を示すことに対応している(Fig.3)。

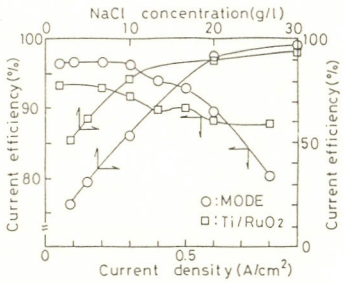


Fig.1 The dependence of current density on current efficiency in 3% NaCl solution at 20°C and the dependence of NaCl concentration on current efficiency at 0.2 A/cm².

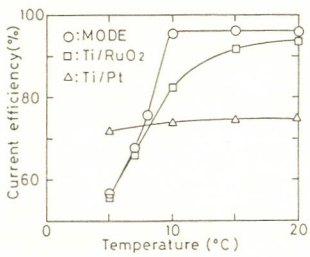


Fig.2 The influence of temperature on current efficiency in 3% NaCl solution at 0.2A/cm².

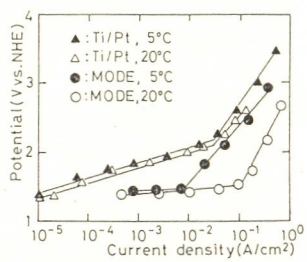


Fig.3 Tafel plots of anodic polarization curves obtained in Cl_2-saturated 3% NaCl solution.

F.Noguchi, S.Yuge, T.Iida, T.Mitamura, Y.Kamegaya, Y.Sasaki, M.Komiya

H212　塩水電解用酸化イリジウム系電極の性能劣化に関する考察

横浜国立大学 工学部　○苅込 時夫、高橋 正雄

目的　塩水電解用電極には目的とする塩素発生を高揚し熱力学的に優先する酸素発生を抑止する性能が要求される。電極近代化はチタンを基体とする白金電極から始まり、その欠点を補うため Pt／Ir が出現、これはPt/IrO_2の二相からなり後に電極技術の革新となった白金族酸化物応用の先駆となった。この優れた特徴と使用中に著しく劣化する問題を扱う。

方法・結果　チタン線を基体とし、Ir分が30wt%となるPtとIrの塩化物のブタノール溶液を塗布液とし、常法による500℃熱分解被覆を行う。劣化特性改良のためIrO_2にSnO_2を固溶させるのは塗布液に所定濃度(白金族に対し30モル%)のオクチル酸スズを加える。塩素発生効率の優劣は食塩濃度が低い0.1Mで明らかであるが、電位測定の確度から0.25M として無隔膜電解を行い有効塩素量の分析から効率を求めた。図1 は100, 50,20mA cm^{-2}の電流密度で電解した場合の電位と効率を示す。Pt／IrO_2(以下Pt／Irと記す)を構成するPtは電位が高く効率は低い。IrO_2は電位は高くないが効率は低い。この両者から極めて低い電位で塩素だけを選択的に発生するPt／Irが生まれる。図1 の全電流を効率から塩素と酸素発生の部分電流とし電位に対しプロットすれば図2 となる。単体では塩素過電圧の大きいPtをIrO_2に70%も加えて、その塩素過電圧を極端に切下げ、酸素過電圧を少し高めて優れたPr／Irが生まれた。しかし、この優れた電極は使用中に急激に劣化するのでその防止が重要である。Pt／Irを1M硫酸、0.1A cm^{-2},3時間酸素発生を行い加速劣化させると図3 A に示す優れた特性がA'へと著しく劣化し使用に耐えなくなる。これを部分電流で理解すると図4 で初期の優れた塩素発生触媒能が実線のA からA'へと劣化するのに副反応酸素発生のそれは点線A からA'へと少し劣化するだけで選択性は極めて悪化する。この劣化に耐久性を賦与する方法としてIrO_2にTiO_2やSnO_2を固溶させれば、SnO_2固溶のASが示すように図3 で電位、効率ともにPt／Irの初期の優れた特性を少し下げるが使用中の劣化を極めておそくできる。この劣化も塩素側である。

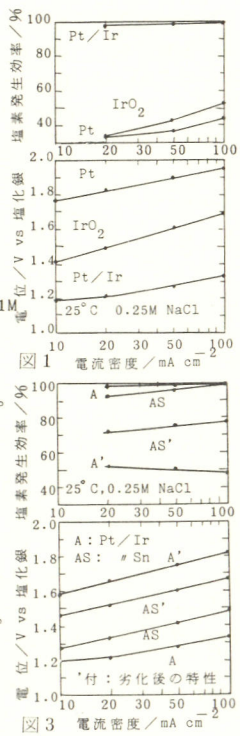


図1　図3

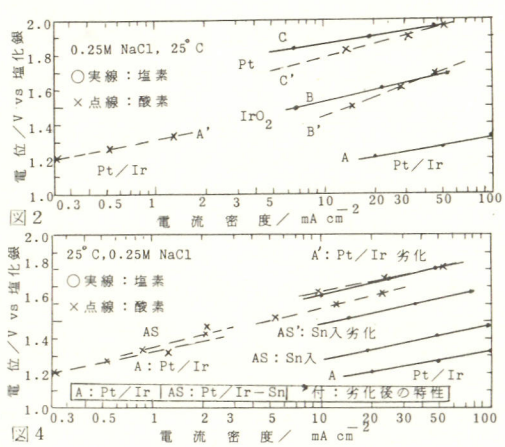


図2　図4

K.Karikomi,M.Takahashi

H213

酸素発生反応に対するイリジウム分散鉛電極の触媒活性

大阪大学工学部　　○岩倉千秋、山本大作、米山　宏

緒言　PbはZnの電解採取、Crめっき、電解MnO_2の製造、船舶の電気防食などにおけるアノードとして広く用いられているが、酸素発生用アノードとして使用する際の化学的安定性や触媒活性は比較的乏しく、それらの向上が望まれている。本研究ではPbの高活性化を目的として、Pbの表面に微量のIrを分散させることを試みた。

実験　Pb表面にIrを分散させた Pb/Ir電極は機械的研磨および電解研磨を施したPb基体を0.01M $IrCl_4$ 水溶液中に一定時間浸漬させることによって作成した。さらに、その Pb/Ir電極に空気雰囲気下、所定の温度で 1時間熱処理を施すことにより、熱処理 Pb/Ir電極を作成した。これらの他、Ir電極、IrO_2電極、$Pb_2Ir_2O_7$電極なども常法によって作成し、実験に供した。電気化学測定はすべて0.5M H_2SO_4水溶液中、30℃で行なった。

結果と考察　0.01M $IrCl_4$ 水溶液中へのPb基体の浸漬時間を変えて作成した Pb/Ir電極のサイクリックボルタモグラムから、酸素過電圧は浸漬時間が長くなるにつれて次第に低下し、10分あたりでほぼ飽和に達することがわかった。これは浸漬時間とともにIr量が増加する傾向と大体一致していた。

浸漬時間を10分と定めた Pb/Ir電極に熱処理を施す際の温度の影響を調べた。その結果を図1に示す。熱処理温度が約 250℃ときに酸素過電圧が最も低くなることがわかる。定常電流－電位曲線を求めて比較した結果、熱処理 Pb/Ir電極の酸素過電圧は平滑Ir電極よりもずっと低いこともわかった。 Tafel勾配はPb電極および熱処理Pb電極で約120 mV、Ir電極および Pb/Ir電極で約80mV、熱処理 Pb/Ir電極、IrO_2電極、 Ti/IrO_2電極および$Pb_2Ir_2O_7$電極で約 60 mVであった。熱処理 Pb/Ir電極および関連電極を100 mA/cm²で陽分極したときの電位－時間曲線を比較検討した結果、熱処理することによって、酸素過電圧が低下するのみならず、安定性が向上することもわかった。

さらに、これらの電極の表面におけるIrの酸化状態を XPSで調べた結果、熱処理 Pb/Ir 電極のIr $4f_{5/2}$、$4f_{7/2}$ 電子の XPSスペクトルは$Pb_2Ir_2O_7$のものと非常によく似ていることがわかった。その他の結果もあわせると、熱処理 Pb/Ir電極の表面はパイロクロア型$Pb_2Ir_2O_7$と類似した酸化物となっており、$Pb_2Ir_2O_7$電極やIrO_2電極の場合と同じ機構で酸素発生反応が進行していると考えられた。

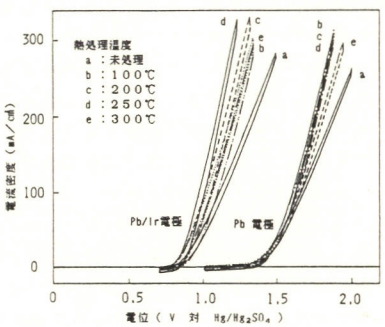


図1　熱処理 Pb および Pb/Ir電極の電流－電位曲線

C. Iwakura, D. Yamamoto, H. Yoneyama

H214

酸素発生用アノードとしての白金族被覆チタン基体電極の損耗とその対応

横浜国立大学 工学部　○渡辺 雅人、高橋 正雄

目的　各種電解の対極反応として重要な酸素発生反応に使えるチタン基体白金族電極としてはIrO_2系やPt／IrO_2系などが開発されているが、硫酸濃度が高かったり、高温、高電流密度(高電位)での使用や有機物の溶存などで実用に遠い。本研究は高濃度硫酸中での著しい電極損傷を基体チタンの問題として究明、対応する。

方法・結果　白金族電極被覆材の消耗特性が明確な白金被覆電極でこの問題を扱うと、表1 に示すように、白金線の消耗は1M 硫酸で5μg／Ahが4Mでは却って少い3μg／Ahとなるのに、Ti基体に白金被覆した電極では、1M硫酸では白金線とかわらぬのに4Mでは10μg／Ahと著しい損傷を受ける。これはチタン基体および白金被覆との接合部の損傷が硫酸濃度の増大で現われるものと推定される。図1,図2はチタンの硫酸中での分極曲線であり、水素電位より卑な領域での活性溶解、不動態化電流ともに1M硫酸にくらべ4Mで激増し、このチタンの特性が高濃度硫酸中でのチタン基体電極の損傷増大につながるものと考えられる。チタンより耐食性が優れているタンタルは全く活性溶解は示さず、10Vまでのアノード電流もチタンにくらべ極めて小さい。このような電極基体を使えば問題は解消するが、それはさておきチタン基体で耐久性を賦与する方策を考えることとする。白金被覆以外で被覆材バルクの消耗が試験できるものにPt／Ir(30%)がある。線材の消耗は表1に示す1M硫酸 20μg／Ahが4Mで8μg／Ahとなり白金同様、4M硫酸の方が消耗は少い。この組成をチタン基体に熱分解被覆すれば Pt／IrO_2となるためか表1に示すように被覆材バルクの消耗の1M硫酸では1／30であり4M硫酸でも1／8 であって白金被覆で遭遇した硫酸濃度の増大によるチタン基体の損傷は現れない。1mg cm^{-2}の担持電極で現在、700時間の電解に耐え、その間の消耗がそれぞれ0.7と1 μg／Ahと測定されており、このまま続けば1M硫酸で1400h、4M硫酸で1000hと予測される。チタン基体、その接合部の損傷が電極消耗を支配していると考えられる高濃度硫酸中での電極性能が被覆材の種類で向上するとは興味をそそり対応の出発点となる。

表1 酸素発生電解での白金族電極の消耗と硫酸濃度との関係

40°C, 1A cm^{-2}

電極材料	消耗速度 μg cm^{-2}h^{-1}	
	1M H_2SO_4	4M H_2SO_4
白金線	5	3
Ti／Pt	6 (160h)	10 (100h)
Pt／Ir線	20	8
Ti／Pt-Ir	0.7 (<700h)	1 (<700h)

( )1mg cm^{-2}担持電極の電解可能時間

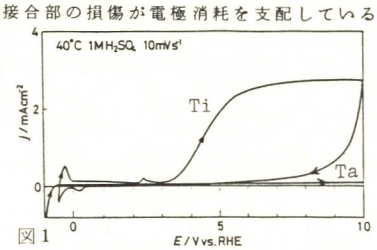


図1

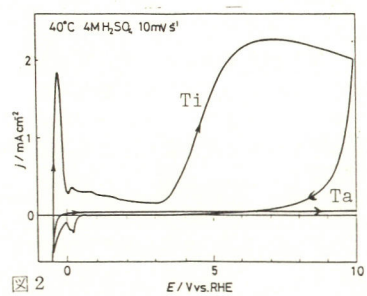


図2

M.Watanabe, M.Takahashi

H215　有機溶媒を含む溶液でも異常消耗することのない酸化物系酸素発生アノード材料

横浜国立大学 工学部　°田辺 絹子、高橋 正雄

目的　チタンを基体とする白金族酸化物電極の出現は工業電解に画期的な進歩をもたらし、塩素発生用に止まらず対極反応として重要な酸素発生用として期待されファインな有機電解に試みられた。しかし電解液に溶媒などの有機物が混入するとこれは異常消耗し実用にならぬことが注目されている。本研究はこれに応え、古い歴史のある二酸化鉛やフエライトでは有機物による異常消耗がないことを明らかにし、これを有機電解用アノード材料開発への指針とする。

方法・結果　白金族アノードで酸素発生を行うと有機物の溶存で酸素発生電位に異常な上昇がみられ、この電位上昇に応じて電極の消耗は加速され、溶媒として一般的なアセトニトリルが最も著しいことを明らかにした。これから有機物による異常消耗のない有用材料の探究はこの電位上昇の探査からと始めたところ、古くからの二酸化鉛とフエライトは表1に示すようにともに、CH_3CN の溶存で電位は上昇しないことを知った。試験電極は二酸化鉛が熱分解白金被覆チタン線を基体とし、1M硝酸鉛、pH 1の溶液、40°C、20mA cm^{-2} のアノード電解を15時間行って調製、フエライトは TDK(株)製の含ニッケルフエライト電極である。電位上昇のないフエライトは硫酸中での4mg Ah^{-1} の消耗がCH_3CN の溶存で6mg へとわずかな増大に止り二酸化鉛は0.2A cm^{-2} の電解での消耗速度は表2に示すように極めて小さいので、1A cm^{-2} の加速を行って、硫酸中の0.3mg Ah^{-1} を求め、これがCH_3CNの溶存で0.1mg Ah^{-1} へと却って減少することを認めた。表2はチタン基体各種白金族酸素発生電極のCH_3CN溶存硫酸中での消耗原単位を二酸化鉛、フエライトとくらべて示した。上記のように二酸化鉛の消耗は小さく、700時間(140Ah)の電解でもその減量は1mgに達しないので、仮に0.007mg Ah^{-1} 以下としておく。IrO_2、Pt−IrのIrを含む被覆電極は1mg cm^{-2} の被覆が残っているのに電解使用が不能となる。これらの事実は有用電極開発への有力な指針となる。

表1　硫酸電解液への有機物(CH_3CN)混入による電解電位と電極消耗への影響 (40°C, 0.2A cm^{-2})
電解電位／V vs RHE, 消耗原単位／mg Ah^{-1}

項目 ＼ 電解液	1M H_2SO_4		1M H_2SO_4 + 1M CH_3CN	
電極材料	電解電位	消耗原単位	電解電位	消耗原単位
白金線	2.19	0.005	2.70	1.3
二酸化鉛	2.31	0.3#	2.30	0.1#
フエライト	2.70	4	2.65	6

1A cm^{-2} での加速消耗試験の値。

表2　各種工業電極材料の有機溶媒混入硫酸(1M H_2SO_4 + 1M CH_3CN)中酸素発生電解における電極消耗特性 (40°C, 0.2A cm^{-2})

電極材料	消耗原単位
Ti／Pt	1　mg Ah^{-1}
Ti／IrO_2	0.2　(0.1)※
Ti／Pt−Ir	0.5　(0.25)※
Ti／PbO_2	0.007#
フエライト	6

※ 2mg／cm^2 の担持電極が1mg／cm^2 を残存して電解不能(　)は正味の消耗原単位。
#700時間(140Ah)での消耗は1mg以下。

K.Tanabe, M.Takahashi

H216　ペルオキソ二硫酸アンモニウム(過硫安)の電解電流効率を向上させる添加剤効果に関する考察

横浜国立大学 工学部　°苅込 時夫、高橋 正雄

目的　白金系電極は有機物が溶存する電解液で酸素発生を行うと異常な加速消耗を受ける。酸素発生に要する電位が異常に上昇するので消耗が加速される。有機物の溶存は酸素発生反応を著しく抑制すると考えられる。過硫安生成のような電解反応では目的とする反応の電流効率の低下は熱力学的に優先する酸素発生の副反応によるので、これの抑制は効率向上となる。フッ素イオンやロダンイオンの添加がこれである。本研究は、白金の消耗加速の著しいアセトニトリル添加による効率向上を扱う。

方法・結果　1cm^{2}の熱王水処理白金線を電極として無隔膜電解で生成効率を求めようとするので対極白金は0.02～0.2cm^{2}と小さくし、生成過硫安濃度を理論値でも0.04M に止め還元損失を極力小にする。30分間電解しその平均効率を求めるが電解開始5～10分の効率は低いので,定常電解での値より低くでるが添加剤の効果を知ることはできる。図1 は3.2M硫安＋0.4M硫酸電解液、35°Cで電流密度を1～0.2A cm^{-2}にかえて電解した場合の電解電位と電流効率を示す。電流密度を上げれば効率は上昇するが、よく知られたF$^-$は2.5mM の添加で40%もの効率向上が認められる。CH_3CN 2mM(わずか80mg／dm^3)の添加も期待に応えてF$^-$と同等の効果を示している。電解電位には30mVの上昇があるが、これら添加剤は目的とする過硫安生成を高揚するか、副反応の酸素を抑制するかが注目される。全電流は効率により過硫安生成電流と酸素発生電流に割けられるのでこれらと電解電位との関係を示すと図2となる。これから、工業的に行われる全電流0.3A cm^{-2} で考察すれば、CH_3CN 2mM の添加は目的とする過硫安生成を電位換算でわずか10mVだけ抑制するだけなのに副反応の酸素発生の抑制は100mV にも及んでおり、効率向上はここにある。溶液側因子として過硫安生成が起り難く酸素だけ発生する硫酸中でCH_3CN が添加されれば大きく電位は上昇、白金は消耗が加速されるが、硫安溶液で過硫安が生成する30mVの上昇ではわずかである。

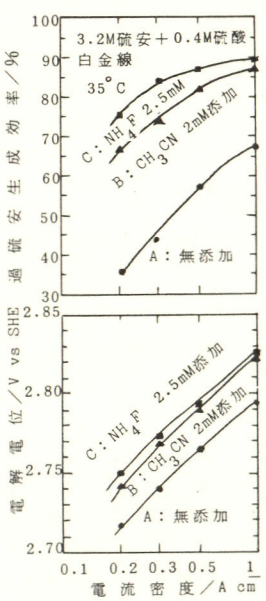


図1 電流密度と電解電位、電流効率に対する添加剤の影響

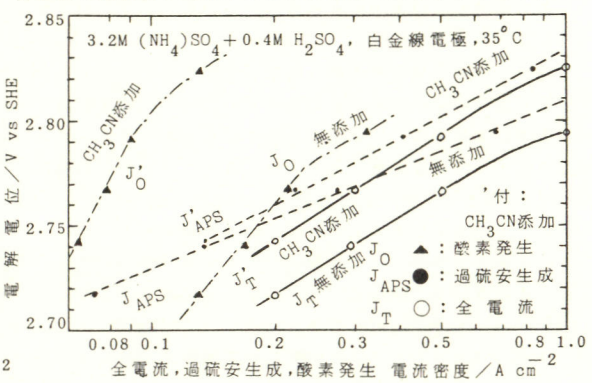


図2 全電流、各部分電流と電解電位に対する添加剤の影響

K.Karikomi, M.Takahashi

H217　白金を機械的に研磨した表面にみられる特異な電極特性

横浜国立大学 工学部　高橋正雄

目的 白金は実験室的な電解用電極としてだけではなく電気化学の基礎研究での固体電極の代表として広く用いられるが、固体であるためその電極特性は表面状態に敏感である。有効な表面積や結晶面による差異など精密な考慮が払われる。本研究は白金表面を平滑にするためによく行われる機械的研磨により結晶がつぶされて非晶質状となった表面での特異な電極特性を明らかにする。

方法・結果 1mmφ の白金線の下端 0.5cm^2 を作用面積として試験電極とする。これを熱王水処理して標準状態の電極 Bとする。これを#1000エメリー研磨して Aとすればその表面の差異は図1 のボルタングラムで明らかである。研磨表面の Aは Bより吸着酸素の還元電気量は小さく、水素の吸脱着特性は明りょうではなく、水素と酸素は発生し易そうである。図2 は酸素過電圧特性の差異を示し、研磨面A は標準面B より有効表面は大きいとは考えられぬのに酸素発生に容易で数拾mVも低く活性である。これが硫安の電解で過硫安の生成を目的とするとき、B で80%以上の生成効率が得られる電解条件でA は数%以下の低効率しか得られない原因となる。メタノール燃料極としての活性は図3 に示すが研磨面A はB の1／10である。このような特性の研磨面で酸素発生を行い電位を2V(vs RHE)以上にするとB にくらべ容易に厚い酸化層を生成する。これを還元すると研磨表面の特異な特性は消失し、図1 のC に示す有効表面積の大きい粗面化した結晶状表面に戻る。高温酸化によるも同じ。メタノール活性も図3 のC と粗面化の分だけ大きくなり、酸素発生も図2 のC と活性になり過電圧は低下するが元の研磨面の特性には及ばない。

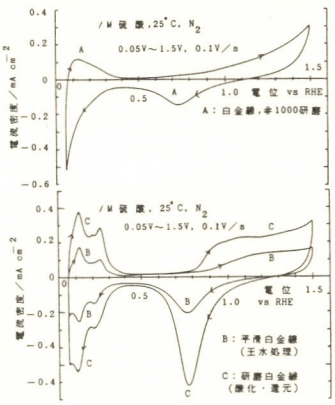


図1 A,B,C電極の電位走査ボルタングラム

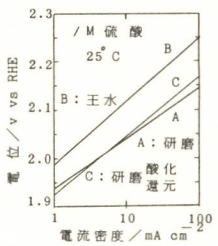


図2 A,B,C電極の酸素過電圧特性

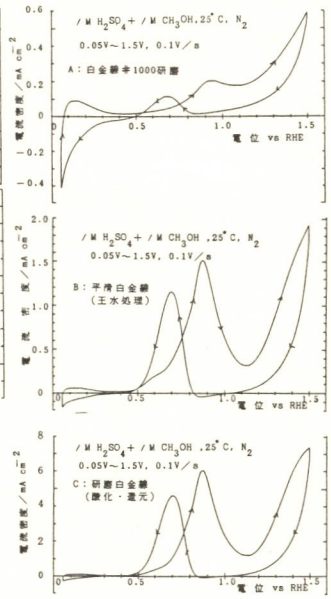


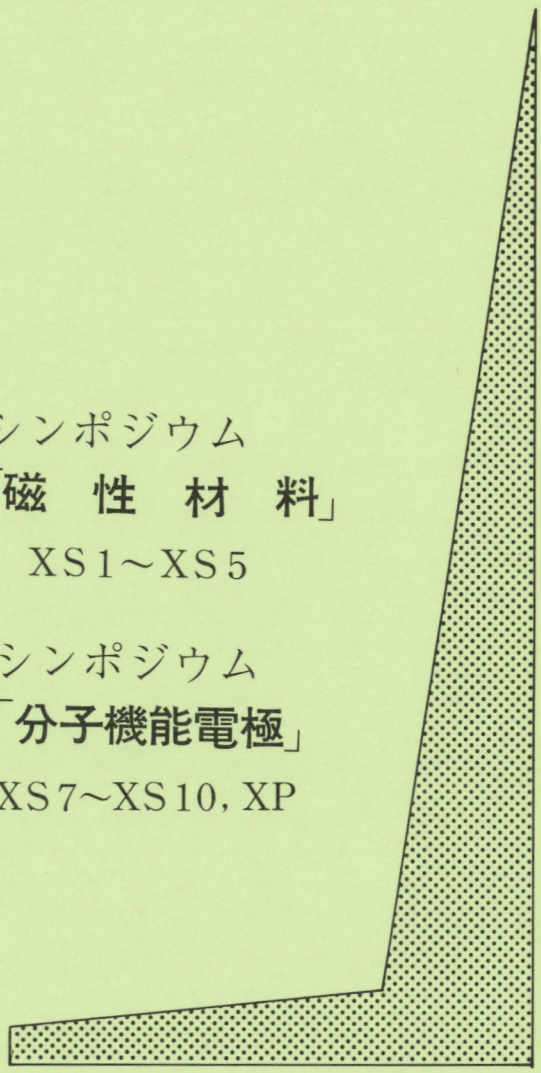
図3 A,B,C電極のメタノール燃料の酸化反応活性

M.Takahashi

X 会 場

シンポジウム
「磁 性 材 料」
XS1～XS5

シンポジウム
「分子機能電極」
XS7～XS10, XP



XS1

走磁性細菌から分離した磁気微粒子の利用について

東京農工大学工学部資源応用化学科　松永　是

1、走磁性細菌の磁石はマグネトソームといわれる500～1500Åの小胞体が10～20個連なったものである。マグネトソームは主にマグネタイト（Fe_3O_4）を含むといわれている。走磁性細菌の合成する磁気微粒子は非常にサイズがそろっており、単磁区である。一般に磁気微粒子はサイズが大きければ多磁区構造をとり、スピンが逆平行になる領域を多くもつことになり、粒子全体の磁気エネルギーは低下する。一方、走磁性細菌の磁気微粒子は単磁区であり内部スピンが全て平行であるために磁気モーメントが大きい。しかも、粒子径も500～1500Å程度なので血管などの微小空間をも移動可能である。このような走磁性細菌の磁気微粒子を酵素、抗体、薬剤などにつけて、その特性を利用すれば、磁力で操作できる酵素、抗体、薬剤も可能である。また、免疫担当細胞であるリンパ球、マクロファージなどに磁気微粒子を導入すれば細胞に磁性を持たせることができ、磁気誘導によるターゲッティング療法により患部を治療することができる。このように走磁性細菌の磁気微粒子は非常に優秀な特性を有し、将来の応用が有望視されるにもかかわらず、今までほとんど利用の道が開かれていなかった。すなわち、走磁性細菌は培養が非常に困難でまとまった量の磁気微粒子を細菌からとることができなかった。ここでは、走磁性細菌の培養、磁気微粒子の分離およびキャラクタリゼーション、酵素・抗体の固定化、動物細胞への導入について検討を行った。

2、走磁性細菌は日本各地の海岸、池、沼などで集菌を行った。円柱状容器にイオン交換をした蒸留水を満たして、容器の上部に磁石のS極を置き、下部にろ紙をとりつけてそれを海岸、池、沼に沈め、砂や泥の上に数時間放置して走磁性細菌を集菌した。また、走磁性細菌は海岸、池、沼などの沈殿物50mlに蒸留水200mlを加え、種々の炭素源、窒素源、鉄を加え集積培養を行い、磁石を用いて集菌した。集菌した走磁性細菌を遠心洗浄し、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、磁気微粒子を被覆しているタンパク質を5M NaOHで12時間処理し取り除き磁気微粒子を分離した。走磁性細菌より分離した磁気微粒子は透過型電子顕微鏡、エネルギー分散型分析装置、電子線回折装置、FT-IR、試料振動式磁力計により分析した。磁気微粒子への酵素の固定化は磁気微粒子を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リン酸緩衝液中で1時間反応させた。これをグルコースオキシダーゼ溶液あるいはウリカーゼ溶液中で4℃、12時間反応させ洗浄し、磁気微粒子に酵素を固定化した。抗体の固定化はγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、グルタルアルデヒドと反応後、さらに、トリアミン（1.8-ジアミノ-4-アミノメチルオクタン）、グルタルアルデヒドと反応させ、抗大腸菌抗体溶液中で4℃、12時間反応させることで行った。人工の磁気微粒子であるマグネタイト微粒子（1000Å）およびZn-フェライト微粒子（5000Å）にも同様の方法で酵素および抗体を固定化した。酵素、抗体の固定化量はLowry法により測定した。固定化酵素の活性は分光光度計により測定した。抗大腸菌抗体を固定化した磁気微粒子は大腸菌懸濁液中に加え撹拌し大腸菌を磁気微粒子に結合させ磁気微粒子を磁気的に分離し大腸菌の分離に用いた。大腸菌の分離は大腸菌懸濁液中の残存菌数を測定することで検討した。動物細胞への磁気微粒子の導入はヒツジ赤血球をモデル細胞として行った。走磁性細菌をショ糖を等張剤としたマレイン酸緩衝液に懸濁し、リゾチーム1mg/ml、EDTA1mg/mlを加え、3時間反応し走磁性細菌のスフェロプラスト化を行った。スフェロプラスト形成の確認は透過型電子顕微鏡で行った。スフェロプラスト化率の測定は浸透圧ショック法により低張処理し破裂させることで行った。ヒツジ赤血球と走磁性細菌をポリエチレングリコールにより細胞融合させることで血球に磁気微粒子の導入を行った。洗浄したヒツジ赤血球と走磁性細菌のスフェロプラストを混合し、40％ポリエチレングリコール6000を加え20分間放置し細胞融合を行った。ヒツジ赤血球への磁気微粒子の導入率は磁気感受性となった血球数を光学顕微鏡下で計測することで求めた。

3、集菌装置を用い走磁性細菌の集菌を行ったところ、磁石のS極側に走磁性細菌を集めることができ、白から黒い色を呈し菌群が肉眼で観察できた。この菌群を光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡により観察したところ、6～7種の走磁性細菌が確認できた。電磁石により80～200A/mの範囲で磁場の強さを変化させても走磁性細菌の移動速度は磁場に依存せずに71～75μm/sと一定であった。また、オートクレーブ滅菌した走磁性細菌は磁場をかけても移動しなかった。集菌した走磁性細菌や走磁性細菌を含む泥や砂をコハク酸、硝酸ナトリウム、塩化アンモニウム、鉄源を含む培地で約2日間培養すると、走磁性細菌は約10倍に増加した。しかし、走磁性細菌の生存条件は非常に厳しく低塩濃度（海洋性走磁性細菌は海水の塩濃度）、微好気、pH変化が少ないということが条件となる。例えば、0.01～1％の塩化ナトリウム溶液で塩濃度に対する影響を調べたと

T. Matsunaga

ころ、塩濃度が低いほど生存率が高く、0.1%以上の培地では極端に生存率が低くなった。また、酸素濃度が高くなると生存率は低くなったが、完全嫌気条件でも全く走磁性細菌は生存できなかった。0.5～6%の酸素濃度において、最も安定して走磁性細菌が生存できた。pHは6.0～6.5の範囲で生存率が高く、それ以上でもそれ以下でも生存率は低かった。また、少しでもpHが変化すると生存できなくなる細菌であった。走磁性細菌から分離した磁気微粒子は透過型電子顕微鏡観察により500～1500Å程度のサイズで同種の菌が合成する磁気微粒子はサイズ、形状ともに非常に均一であった。また、電顕写真からは角柱または円柱状にみえるが、実際には六角柱であるといわれている（図1）。磁気

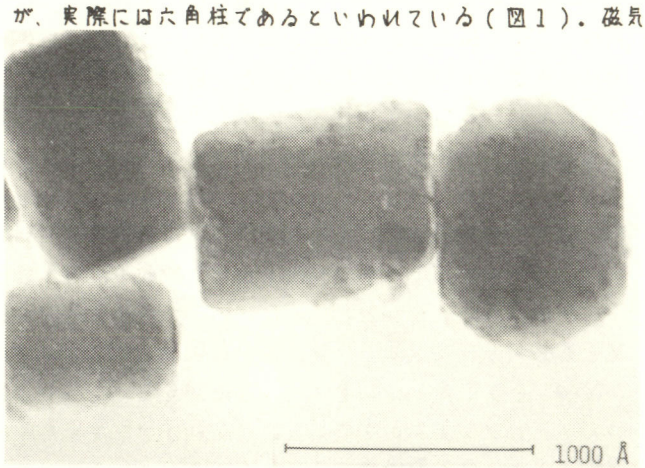


図1．走磁性細菌より分離した磁気微粒子

微粒子を分離、精製後、しばらく放置すると角柱の上部および下部がかけてくる。このことから、中心部は極めて密度が低いと考えられる。エネルギー分散型分析装置を用い走磁性細菌の磁気微粒子を分析したところFe、Oが主元素であった。さらに、FT-IR吸収スペクトル、電子線回折から磁気微粒子がマグネタイト（Fe_3O_4）であることが明らかになった。試料振動式磁力計により磁気微粒子を含む菌体の磁化率を測定したところ1emu/g dry wt. cellsであった。これを微粒子あたりに換算すると約50emu/gとなり、ほぼ人工マグネタイトと同様の磁化率となった。また、保磁力は230Oeであった。磁気微粒子にグルコースオキシダーゼおよびウリカーゼの固定化を行ったところ、走磁性細菌より分離した磁気微粒子には単位重量あたり200μg/mgのグルコースオキシダーゼが固定化された。これに対し、マグネタイト微粒子では2.5μg/mg、Zn-フェライト微粒子では1.8μg/mgのグルコースオキシダーゼが固定化された。走磁性細菌より分離した磁気粒子はZn-フェライトに比べて1/10と粒子径が小さく、さらに、凝集性が低く二次微粒子を形成しにくいため表面積が大きい。そのため、グルコースオキシダーゼがZn-フェライトに比べ100倍以上が固定化され、ウリカーゼについても同様の結果が得られた。また、表面積が大きいことおよび固定化された酵素量が多いために非常に高い酵素活性を示した。すなわち、グルコースオキシダーゼを固定化したZn-フェライト微粒子の40倍の酵素活性がみられた。また、少なくとも4回の酵素の再使用性があることが示された。ウリカーゼにおいても同様な結果が得られた。一方、Zn-フェライト粒子に酵素を固定化すると、反応を繰り返す間にZn-フェライトから金属が溶出し、酵素が阻害された。この反応液にEDTAを加え反応させると非阻害型のMichaelis-Mentenの反応に戻った。磁気微粒子に抗大腸菌抗体の固定化を行ったところ、抗体の固定化量はZn-フェライト微粒子に比べて走磁性細菌から分離した磁気微粒子は70倍以上の650μg/mgという高い値を示した。また、単位微粒子あたりの表面積が大きく、固定化量が多いため表面活性が高かった。抗大腸菌抗体を固定化した磁気微粒子を用い、抗原抗体反応により大腸菌を磁気微粒子に結合させ磁気的に分離を行ったところ、大腸菌数の減少がみられた。これに対し、乳酸菌および酵母においては抗大腸菌抗体を固定化した磁気微粒子に全く結合せず菌数の変化はみられなかった。このことから、抗大腸菌抗体を固定化した磁気微粒子は大腸菌のみを選択的に分離できることが示された。また、大腸菌が抗原抗体反応により結合した磁気微粒子は0.2Mグリシン-HCl緩衝液（pH 2.3）で洗浄することで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が再使用できることが示され、少なくとも5回の再使用が可能であった。赤血球に走磁性細菌の磁気微粒子を導入するため、走磁性細菌のスフェロプラスト化を行った。球菌をリゾチーム・EDTA処理するとスフェロプラスト化し、細胞壁、べん毛が消失することが透過型電子顕微鏡により観察された。桿菌の場合には細胞壁が取り除かれ菌体が球状となるために、菌体内に含まれるマグネトソームが変形した。走磁性細菌3.2×10^8 cells/mlをリゾチーム・EDTA、ショ糖を含む0.02Mマレイン酸緩衝液（pH6.5）、37℃の等張液中でスフェロプラスト化を行ったところ、走磁性細菌のスフェロプラスト化率は次第に増加し、3時間で60%以上の走磁性細菌がスフェロプラストとなった。このように調整した走磁性細菌のスフェロプラストと赤血球を混合し、40%ポリエチレングリコール6000溶液中で反応し、走磁性細菌の磁気微粒子の赤血球への導入が行われた。透過型電子顕微鏡観察により、赤血球内に磁気微粒子が導入されていることが確認され、赤血球内に数本の磁気微粒子チェーンが観察された。磁気微粒子が導入された赤血球はSm-Co磁石を回転させると、その回転に合わせて回転し、磁気感受性となった。磁気感受性となった赤血球数を光学顕微鏡により計測し、赤血球への走磁性細菌の磁気微粒子の導入率を測定した。温度25℃、40%ポリエチレングリコール6000溶液中で赤血球3.8×10^6 cells/ml、走磁性細菌3.2×10^7 cells/mlを処理し、磁気感受性となった赤血球数を測定したところ、ポリエチレングリコール処理時間の増加に伴い磁気微粒子の導入率も高くなり、20分で約3%の赤血球に走磁性細菌の磁気微粒子が導入された。

XS2

新しい磁性薄膜（組成変調磁性膜）

千葉大学工学部・奥野　光

1　目的

磁性金属材料に新しい機能を持たせようとする場合に従来行なわれて来たのは合金法であるが、一方薄膜技術を応用して二種類以上の物質を交互に積層し平衡状態図にない新しい材料を合成する試みが最近注目されている[1]。本研究では、二元マグネトロン高周波スパッタ装置を用いて作製した(Gd+Co),($Fe_{70}Co_{30}$+SiO_2),(Fe+SiO_2)組成変調膜の波長と磁気特性、膜構造の関係について報告する[2)3)]。

2　実験方法

膜の作製は、図 1に示す二元マグネトロン高周波スパッタ装置で行なった。膜厚方向に層状となった多層膜あるいは組成変調膜を得るため基板を回転し、二つのターゲット上を交互に通過させた。作製条件を表 1に示す。二種類の材料の各膜厚が等しくなるように設定し、(Gd+Co) 組成変調膜の場合は基板回転数を変えることにより組成変調周期を変化させている。比較のため、Gd,Co,$Fe_{70}Co_{30}$,Fe の各膜も作製した。 X線回折はCo-Kα線(30 kV,10 mA) で、飽和磁化 $4\pi M_s$及び保磁力 H_cは試料振動型磁力計で測定した。

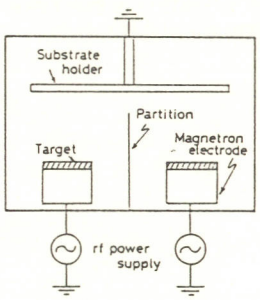


図 1　基板回転型二元マグネトロン高周波スパッタ装置

表 1　薄膜の作製条件と特性

材料	rpm	rf power(W)	$4\pi M_s$(kG)	Hc(Oe)
Gd	1	250	----	---
Co	1	400	10.3	62
Gd+Co	1～30	250+400	0.48～9.6	14～94
$Fe_{70}Co_{30}$	2	200	23.9	140
$Fe_{70}Co_{30}$+SiO_2	2	200+200	10.1	14
Fe	4	170	14.2	144
Fe+SiO_2	4	170+170	1.81	---

3　X線小角散乱

組成変調物質は、原子間隔より充分大きな人工的周期構造によって X線小角散乱領域に構造が現われる。したがって、小角散乱での回折ピークの位置と強度がわかれば組成変調の波形を推定することができる。

以下に、組成変調波形と X線回折図形との関係を求める。 r方向において2ℓを周期とし電子密度がε(r) の任意の組成変調波を考える。ε(r) は以下のようにフーリエ級数で表現できる。

$$\varepsilon(r)=a_0+\sum_{p=1}^{\infty}\{a_p\cos(p\pi r/\ell)+b_p\sin(p\pi r/\ell)\} \qquad (1)$$

いま、 X線回折強度を Iとすると、I はε(r) のフーリエ変換の２乗に比例するから

$$I=\alpha\left|\int_0^R\varepsilon(r)\,e^{i(k-k_0)r}dr\right|^2 \qquad (2)$$

$$=\alpha\frac{\sin^2(k-k_0)m\ell}{\sin^2(k-k_0)\ell}\{2\sin^2(k-k_0)\ell\}\times\left[\left\{\sum_{p=0}^{\infty}a_p\frac{(k-k_0)\ell^2}{p^2\pi^2-(k-k_0)^2\ell^2}\right\}+\left\{\sum_{p=1}^{\infty}b_p\frac{p\pi\ell}{p^2\pi^2-(k-k_0)^2\ell^2}\right\}^2\right]$$

ここで、α；比例定数　　R;全膜厚　　m;全周期数

$k_0=(2\pi/\lambda)S_0$;入射波の波数ベクトル　　$k=(2\pi/\lambda)S$;反射波の波数ベクトル　　S_0,S;入射及び反射方向の単位ベクトル

$(k-k_0)\ell=0$のとき　　(p=0)

$$\lim_{(k-k_0)\ell\to0}(2)\text{式}=2a_0^2\ell^2 \qquad (3)$$

$(k-k_0)\ell=p\pi$のとき p番目の項以外は 0となり、

$$=(\ell^2/2)(a_p^2+b_p^2) \qquad (4)$$

以上から一般の場合回折ピークの位置と高さは、表 2のようになる。つまり我々は、回折ピークの角度から組成変調の波長を、相対強度から変調波形を知ることができる。

表 2　組成変調膜による X線小角散乱ピークの位置と高さ

ピーク	位置	角度 2Θ	高さ
第 0	$(k-k_0)\ell=0$	0	$\alpha\cdot m^2\cdot2a_0^2\ell^2$
1	$=\pi$		$\alpha\cdot m^2\cdot\ell^2/2(a_1^2+b_1^2)$
2	$=2\pi$	$2\Theta=2\sin^{-1}(p\lambda/4\ell)$	$\alpha\cdot m^2\cdot\ell^2/2(a_2^2+b_2^2)$
⋮	⋮	⋮	⋮
p	$=p\pi$	(λ;X線の波長)	$\alpha\cdot m^2\cdot\ell^2/2(a_p^2+b_p^2)$

4　結果と考察

表 1に示したように(Gd+Co) 組成変調膜作製の場合、スパッタ放電条件はすべて同じにして基板回転数のみを30 rpmから1 rpmまで変えた。ここで異なる装置間での比較を可能にするため、基板回転数W rpm を次の式で一回転当たりの各材料の堆積時間 Tに置き換える。

$$T=(60/W)\times(1/8)\quad(s/r) \qquad (5)$$

係数1/8 は、回転時の堆積レート実測値が静止時の1/8 であることによる。s/r は秒／回転を意味する。以下 Tを使って議論を進める。

4．1　X線小角散乱による組成変調波形の推定

回折強度I の一般式(2) を用いれば、すべての組成変調波形を解析できる。さらに、本研究における二元スパッタ法による膜の場合は、作製法上から各層の境界上で相互拡散が生じ、組成変調波形は方形波の境界を対称にぼやけさせたものになると考えられる。したがって組成変調波形は原点をずらせば偶関数と近似できるので、フーリエ級数展開(1)式はCOS項のみ、すなわち回折強度(2)式は括弧[　]中の第2項のみとなる。回折ピークの位置と高さは表 2において $b_p=0$ とおけば得られる。

OKUNO HIKARI

堆積時間 T=0.94 s/r で作製した(Gd+Co) 試料の X線小角散乱図形は図 2のようになる。第1ピークの 2θが3.5°であるので組成変調の半波長ℓ は次式により

$$\ell=\lambda/4\sin\theta=1.79/\{4\sin(3.5/2)\}=14.7\ (\text{Å}) \quad (6)$$

したがって

$$\varepsilon(r)=a_0+a_2\{\sqrt{26.5}\cos(\pi r/14.7)+\cos(2\pi r/14.7)\} \quad (7)$$

これを図示すると図 3のようになる。

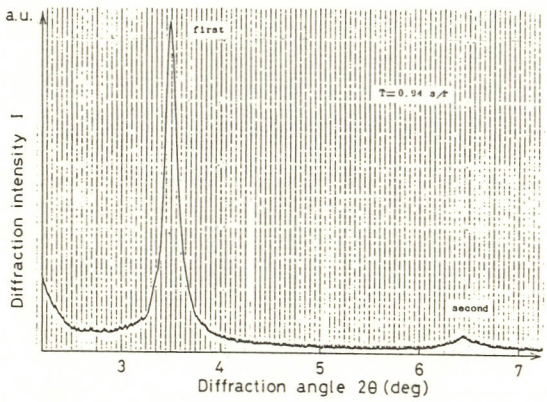


図 2 (Gd+Co)薄膜の X線小角散乱図形 (堆積時間 T=0.94 s/r)

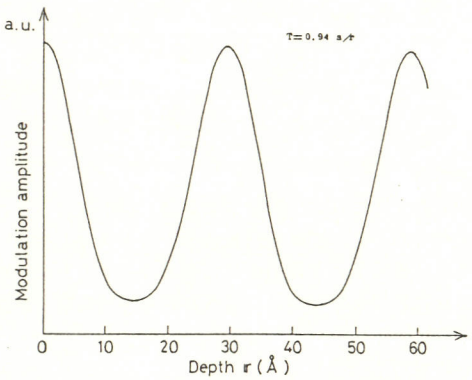


図 3 図 2から推定した組成変調波形

以下同様にして、 X線回折図形から組成変調波長を推定すると、表 3のようになる。これからわかるように、組成変調膜は蒸着時間がT=0.63 s/r以下では作製できず、一方T=0.94 s/r 以上では作製できた。表 3から2ℓ/Tは40 Å・r/sと推定される。

表 3 X線回折図形から推定した組成変調波長

Material	Exposure time T (s/r)	Wavelength 2ℓ (Å)
Gd+Co	7.5	280
	5.0	216
	3.8	146
	3.1	128
	1.9	94
	0.94	30
	0.63	homogeneous
	0.25	homogeneous
$Fe_{70}Co_{30}+SiO_2$	3.8	44
$Fe+SiO_2$	1.9	homogeneous

4．2 磁気特性

図 4に(Gd+Co)膜の飽和磁化 $4\pi M_s$及び保磁力H_cと組成変調波長 2ℓとの関係を示す。 T=1.9 s/r (2ℓ=94 Å)以下では、H_cの増減は $4\pi M_s$の動きと逆である。一方、T=1.9 s/r 以上では $4\pi M_s$もH_cも共に2ℓの増大で増加している。

$Fe_{70}Co_{30}$単層膜と($Fe_{70}Co_{30}+SiO_2$) 組成変調膜、磁気特性の比較を表 1に示す。($Fe_{70}Co_{30}+SiO_2$) 組成変調膜の場合、$Fe_{70}Co_{30}$単層膜と比較して $4\pi M_s$は約 1/2になるがこれは全体の体積がSiO_2の部分だけ増加して2倍になると考えれば理解できる。保磁力は組成変調膜にすれば1/10 に減少する。このことは組成変調膜による軟磁気特性改善の可能性を示す。

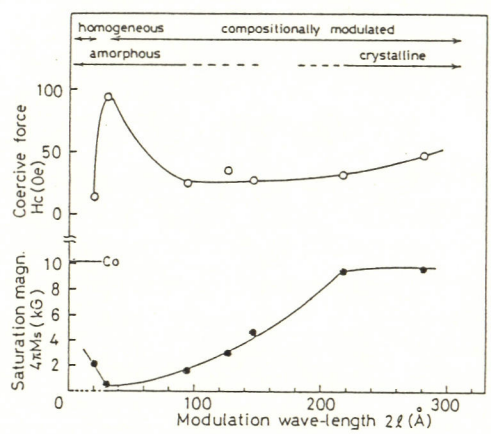


図 4 (Gd+Co)薄膜の組成変調波長と飽和磁化 $4\pi M_s$及び保磁力H_cの関係

参考文献

(1) B.J.Thaler,J.B.Ketterson and J.E.Hilliard;Phys. Rev.Letters,41(1978)336.

(2) 奥野 光，榊 陽，桜井良文；電気学会ﾏｸﾞﾈﾃｨｯｸｽ 研究会資料MAG-84-94(1984).

(3) H.Okuno,Y.Sakaki and Y.Sakurai;J.Phys.D;Appl.Phys., 19(1986)873.

XS3

Nd-Fe-B超高性能磁石

住友特殊金属株式会社　　佐川　眞人

永久磁石は現代の工業技術に不可欠の機能素子である。これまでの永久磁石材料の中で最強のSmCo磁石は$SmCo_5$とSm_2Co_{17}金属間化合物を主相としている。これらの3d-4f金属間化合物中では、3d電子間の強い交換相互作用により、室温より十分高い温度まで強磁性が安定化され、3d-4f相互作用により、強い異方性をもった4fの磁気モーメントが熱擾乱に抗してキュリー温度まで保持される。最近我々はSmCo合金に代わる材料として、高い磁気特性をもち，資源的にも有利なNd-Fe-B磁石を開発し、量産化に成功した。

この磁石の主相は$Nd_2Fe_{14}B$で、図1のような正方晶構造をもっている。この構造は大部分（～93%）の鉄原子が集中し、かつ鉄原子のみからなる原子層が希土類イオンとボロンとを含む原子層を隔てるように存在することによって特徴づけられる。この構造的特徴が、この化合物の磁性を決定づけていると考えられる。

$Nd_2Fe_{14}B$のNdの代わりに他の希土類(R)で置換した$R_2Fe_{14}B$相はほとんどのRに対して存在することが確認されている。表1に$R_2Fe_{14}B$の格子定数，密度，および磁気的性質を示す。これらの磁化や磁気異方性は単結晶試料を用いて測定された。

$Y_2Fe_{14}B$の磁化31.4μ_B／FUからFe原子当りの磁気モーメントは2.23μ_Bと求められる。これはR-Fe2元系の1.7～1.9μ_Bよりかなり大きく、純鉄中のFeモーメントにほぼ等しい。他の$R_2Fe_{14}B$中でもFeモーメントが2.23μ_Bとして、RモーメントM$_R$を求めた。M$_R$とg$_J$Jを比べるとよく一致している。すなわち$R_2Fe_{14}B$中ではFeもRも金属中で持ち得る最大のモーメントを持っている。また$R_2Fe_{14}B$のキュリー温度TcはR-Fe2元系のTcと比べて、それぞれのRについて、200～250K高い。永久磁石の保磁力H_{cJ}はその主相の異方性磁場H_Aと直接関係している。$R_2Fe_{14}B$のH_Aは、軽希土系ではR＝NdとPrが重希土系ではR＝DyとTbが大きい値を持っている。この事情はR-CoやR-Fe2元系の場合R＝Sm，Er，Tmのグループが大きいH_Aを持っているのと、全く逆である。このような$R_2Fe_{14}B$の特異な性質の起源の解明は実用的にも、基礎研究面でも重要である。

Nd-Fe-B磁石の発表以来3年余の間に$R_2Fe_{14}B$関係の論文が250以上発表され、今後ますます研究が盛んになる傾向にある。

Nd-Fe-B磁石はつぎの工程で製造される。

(1) 高周波溶解により所定組成のNd-Fe-B合金を溶解し、インゴットを作製する。

(2) ジョークラッシャー，ディスクミル，ボールミルなど粗粉砕機と微粉砕機の組合せにより、平均粒径3μmまで粉砕する。

(3) 粉末を磁場中でプレスして、c軸方向がそろった圧粉体を作る。

(4) 圧粉体をA$_r$中，1,100℃付近の温度で焼結する。

(5) 焼結体をA$_r$中，約600℃で熱処理する。

表2に、代表例として、$Nd_{15}Fe_{77}B_8$の組成を持つ焼結磁石の磁気特性を最高特性のSm－Co磁石，$Sm(Co_{0.7}Fe_{0.2}Cu_{0.09}Zr_{0.01})_{7.3}$と比較して示す。Br，$H_{cB}$，$H_{cJ}$および(BH)maxの全てにおいて、Nd-Fe-B磁石はSm－Co磁石を圧倒している。しかし、$Nd_2Fe_{14}B$のTcが比較的低いため、Nd-Fe-B磁石のBrおよびH_{cJ}の温度係数αおよびβがSm－Co磁石のそれらに比べて大きい。

3d金属と4f金属の組合せが高性能永久磁石材料として最適であることは疑う余地がない。3d金属としては磁気モーメントも大きく、資源的に無尽蔵に近いFeが最適であり、4f金属としては、NdとPrが磁気的性質の面でも、資源的にも最適である。

したがってNd-FeまたはPr-Feの組合せは永久磁石材料として最適である。$R_2Fe_{14}B$相は、磁気的性質のところで述べたように、Nd，PrとFeの性質を最大限に引き出すことのできる一つの形態である。

それではB以外の可能性はないだろうか。これまで1650種類のR－T－X化合物が知られているが、構造も性質もよく知られていない。永久磁石に限らず広い見地からこの未知の系を探索する必要があるだろう。

Masato　Sagawa

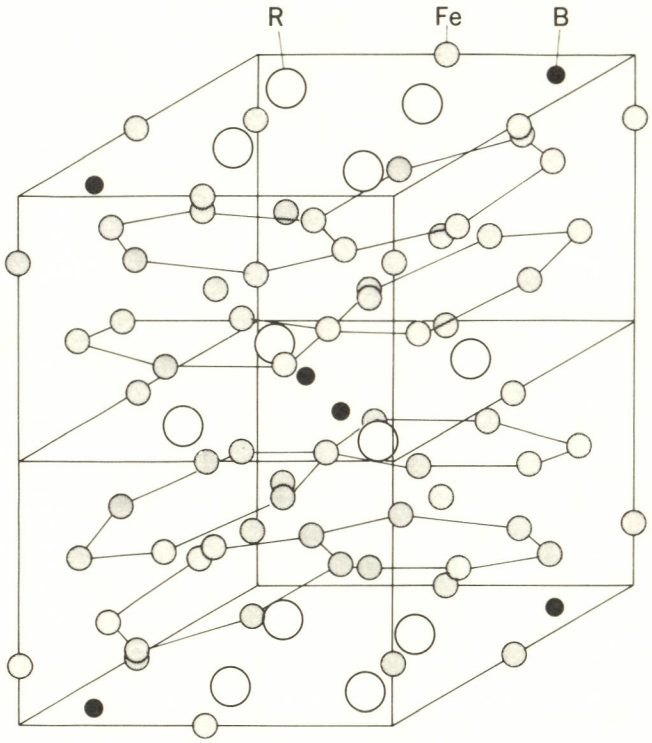


図1　$R_2Fe_{14}B$の結晶構造

表1　$R_2Fe_{14}B$の格子定数，密度，および磁気的性質

R	格子定数		D_X	$I(T)$		$M_S(\mu_B/FU)$		$M_R(\mu_B)$	$g_J J$	T_C(K)	H_A(kOe)	
	a(nm)	c(nm)	(Mg/m^3)	4.2K	300K	4.2K	300K				4.2K	300K
Y	0.876	1.200	7.00	1.59	1.42	31.4	27.8	0	0	571	12	20
Ce	0.875	1.210	7.69	1.47	1.17	29.4	23.9	—	0	422	30	30
Pr	0.881	1.227	7.49	1.84	1.56	37.6	31.9	3.1	3.2	569	320	87
Nd	0.881	1.221	7.58	1.85	1.60	37.7	32.5	3.2	3.3	586	—	67
Sm	0.882	1.194	7.82	1.67	1.52	33.3	30.2	1.0	0.7	620	—	—
Gd	0.874	1.194	8.06	0.915	0.893	17.9	17.5	6.7	7.0	659	16	25
Tb	0.877	1.205	7.96	0.664	0.703	13.2	14.0	9.1	9.0	620	306	220
Dy	0.876	1.199	8.07	0.573	0.712	11.3	14.0	10.1	10.0	598	167	150
Ho	0.875	1.199	8.12	0.569*	0.807	11.2*	15.9	10.1	10.0	573	—	75
Er	0.875	1.199	8.16	0.655	0.899	12.9	17.7	9.3	9.0	551	—	—
Tm	0.874	1.194	8.23	0.925	1.15	18.1	22.6	6.7	7.0	549	—	—

* (001)方向で測定した4.2Kにおける$Ho_2Fe_{14}B$の磁化の値．

表3　Nd-Fe-B磁石（$Nd_{15}Fe_{77}B_8$）と$SmCo$磁石（$Sm(Co_{0.7}Fe_{0.2}Cu_{0.09}Zr_{0.01})_{7.3}$）の磁気特性．$\alpha$は$B_r$の温度係数，$\beta$は$H_{cI}$の温度係数

Magnet	B_r (T)	H_{cB} (kA/m)	H_{cI} (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m^3)	α (%/K)	β (%/K)	Tc (K)
Nd-Fe-B	1.25	910	1030	290	−0.126	−0.6	585
Sm-Co-Fe-Cu-Zr	1.12	530	550	240	−0.03	−0.3	1070

XS4

垂直磁気記録用薄膜材料

大内一弘　(東北大学電気通信研究所)

— まえがき —

新しい垂直磁気記録方式の研究[1]が開始されておよそ10年になるが、最近この記録方式を用いたフレキシブル磁気ディスク装置の試作機も相次いで報告され、ようやく実用化の機運がたかまってきた。垂直記録の具体的構成には垂直ヘッドと呼ばれる短冊状の一枚の軟磁性膜を主磁極とし、これが媒体面に垂直に配置され走行し、媒体には Co-Cr膜と基板との間に裏打ち軟磁性層を形成したいわゆる二層膜媒体を使う方法が取られる[2]。ヘッドにはリング型ヘッドを用いる準垂直記録[3]も検討されているがやはり理想的には前者の構成が望ましい。このように、垂直記録ではヘッド、媒体ともに薄膜技術を活用することになる。ここではこれら薄膜材料についてその特徴や性能ならびに作成法などの要点を述べる。

— 垂直記録媒体に用いる材料 —

垂直記録媒体においては垂直磁気異方性エネルギー$K_\perp$や異方性磁界 Hk が静磁エネルギー $2\pi Ms^2$ や減磁界 $Hd = 4\pi Ms$ との間に

$$K_\perp >> 2\pi Ms^2 \quad , \quad Hk >> 4\pi Ms \qquad (1)$$

なる関係にあること (Ms；飽和磁化) が望ましいと考えられていた (いわゆる垂直磁化膜)。

しかし、その後、(1) の関係が必須とは限らず、もっと緩い条件、すなわち、$Hk \fallingdotseq 4\pi Ms$ 程度の垂直異方性膜であれば良いことがわかってきた。図1 に他の垂直磁化膜と比べた Co-Cr垂直記録媒体の位置づけを示す。Ba Ferrite や MnBi、GdCoなど他の垂直異方性膜は (1) 式を充分にみたし、垂直磁化膜といえる。ところが、単層 Co-Cr膜媒体 (S.L.) のMsの低い領域でのみ垂直磁化膜を得るが、大きなMs域では、$Hk \fallingdotseq 4\pi Ms$で垂直異方性膜ではあるが、(1) 式の条件を満たさない。二層膜媒体の Co-Cr層 (D.L.) では、殆どのMs領域で最早、垂直磁化膜ではなく、垂直異方性膜の範疇にのみ入る。これは垂直反平行磁化転移では減磁界によるビットの拡がりや磁化の減少がないため、媒体定数 (Hk, Hc, Msなど) が記録の分解能に関与しない[4]ので、バブル材料、光磁気材料程の厳しい材料要求がないためである。

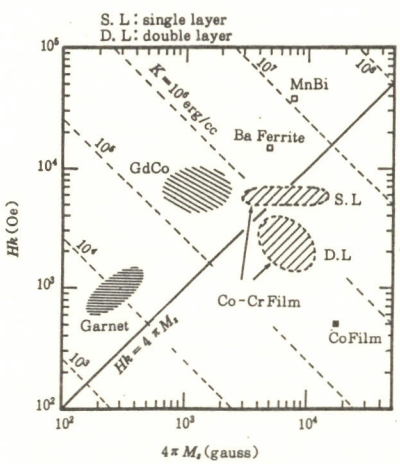


図1　典型的な垂直磁化膜と Co-Cr垂直磁気異方性膜の比較

— Co-Cr垂直記録媒体の特徴 —

磁気特性　スパッタ法などにより形成したコバルト・クロムの合金膜は基本的には固溶体を形成していると考えられ、その飽和磁化MsはCr量の増加に伴い単調に減少し、Cr含有量で膜のMsを広範囲に制御できる。 M-H 曲線は垂直方向に理想的角形を示し、狭い磁化転移を形成するひとつの理由となっている。抗磁力Hcは成膜中の基板温度によって大幅に (300 ～20000e) 変えることができる。異方性磁界HkはMsの変化があっても～ 6k0e 付近の一定

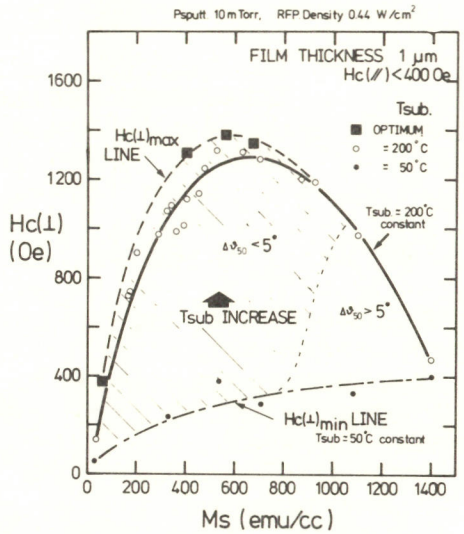


図2

の値を得る。得られる磁気特性の範囲を図2に示す。

結晶構造　Co-Cr膜の垂直異方性は Co-Cr合金が hcp (最密六方) 結晶構造をもち、かつその c軸、結晶磁気異方性の容易軸が膜面に垂直に鋭く配向しているために発生することが直接の原因である[5]。 従ってこの垂直異方性はCoをベースとした他のCo-M合金でもhcp c 軸の垂直配向が成立すれば概ね得られる。しかし、 Co-Cr合金が最も大きな異方性を発揮する[6]。

Co-Cr膜は典型的な柱状粒子構造を示すこともその際立った特徴である。すなわち、基板から垂直に成長し粒径のそろった柱状粒子の稠密に充填された構造で粒径は膜厚の 1／10程度、長さは膜厚と同じである。粒径は作成条件で制御できる。表面は極めて平滑である。各粒子の長軸が概ねhcp c 軸と一致し、膜成長に伴い粒径も大きくなる。粒子内部でしばしば結晶不整が認められる。粒界にはＣｒが偏析していると予想されている。膜のHcが高いほどこの偏析の組成差が大きく、粒界では非強磁性の成分となり、磁壁の移動を妨げ、高い抗磁力の原因になると考えられる。このような柱状粒子構造の場合、各粒子が独立に挙動する可能性が強く、Hc角度依存性の結果[7]は回転磁化機構を支持している。このような垂直磁気異方性と粒子構造とが相伴ってCo-Cr 膜の高い記録分解能を実現しているものと考えられる。総合的にみて Co-Cr媒体の粒子構造と磁化転移構造とは図3のモデル図のようになっていると考えることができる。

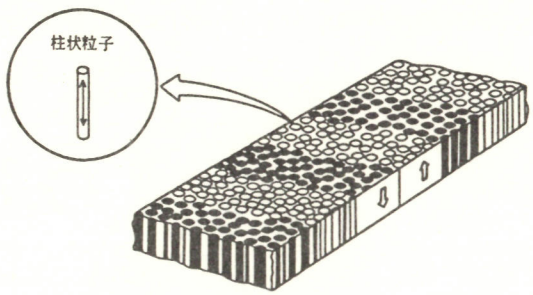


図3　Co-Cr媒体の磁気粒子構造と垂直磁化モードのモデル

記録の性能と材料の性質　上に述べた性質をもつ Co-Cr膜の記録の性能は様々な形で研究がなされており、従来方式をはるかに凌ぐ性能を示すことが知られる[8]。特にCo-Cr 膜の裏面に軟磁性層 (現在はパーマロイ膜が主流だが飽和磁化の高い材料に興味が向かっている。) を施すと主磁極との磁

Kazuhiro　OUCHI ; Research Institute of Electrical Communication of Tohoku University

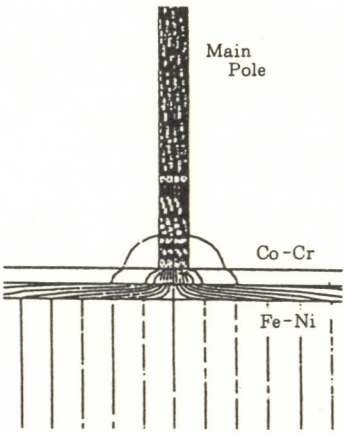


図4　垂直ヘッドと裏打ち軟磁性層による磁束の集中効果[9]

気的相互作用のため記録・再生感度に格段の向上が見られ、この媒体の導入で著しくその実用性を高めている[2]。

図4は二層膜媒体における磁束の集中効果を示している。主磁極と裏打ち層の高透磁率な性質が相互に作用し、主磁極からの殆どの磁束を Co-Cr層（記録層）内に集中させる[9]。したがって、二つの軟磁性膜で形成するこのT字型磁路の磁束集中の効率が記録や再生の効率を大きく支配することになる。この意味で軟磁性裏打ち層はヘッドの一部としての機能をもち、その厚み、飽和磁化、透磁率、異方性等が記録の性能にかかわり、設計上しばしば議論される[10]。即ち、主磁極の総磁束量に見合ってこれを吸収するに充分な磁束量になるよう裏打ち層の厚みや飽和磁化を決定する必要がある。

一方、 Co-Cr記録層は、透磁率が低いので、主磁極裏打ち層磁路間の空隙に相当しその厚みが薄いほど記録感度を増す。薄すぎると出力が減少する。このような Co-Cr記録層厚みの効果は垂直ヘッドそのものの記録・再生性能によって変わるので常に磁気ヘッドとの関連で設定することになる。

ヘッド主磁極材料としては記録時には飽和磁化が大きく強い垂直磁界を発生する効率の良いもの、再生時には高透磁率で再生感度の高いことが要求される。このため当初はCu-Mo-Permalloy スパッタ膜、現在では非晶質Co-Zr-Nbスパッタ膜を用いるようになっている[8]。垂直記録ではヘッド材料が性能を決定する要因が大きいので今後も重要な研究課題である。

── Co-Cr垂直記録媒体の作成法 ──

Co-Cr媒体の作成法としては当初よりスパッタ法が用いられている。これは再現性が良く、作成膜の表面平滑性、機械的強度、熱的安定性なども優れているからである。また高融点金属の Co-Cr合金等の形成にも都合が良い。

スパッタ法は真空槽内の不純物ガスを充分にお排気することが前提となるが、スパッタの条件として最も重要な因子は基板温度で、c-軸垂直配向を通じ、Hkに関係し、また抗磁力を支配する唯一の因子で基板温度が高いほどHcが増加する[6]。この基板温度を制御することによって、DCマグネトロン法のような高膜堆積速度でかつ低温のスパッタ法でもHc、Hkの高い垂直媒体の作成が可能となっている。量産化には高堆積速度のみならず、連続作成のための長寿命のターゲットを備えることが必要だが、このための新しい方法も提案されており[11]、媒体品質も含め今後の進歩が期待される。現在、図5のような連続作成装置での量産が考えられており、裏打ち層による性能の向上、あるいは雑音やモジュレーションの低減についての検討が進められている。作成法の研究はスパッタ法が中心であるが、真空蒸着法も適用可能[12]で媒体量産の今後の見通しは明るいと言える。

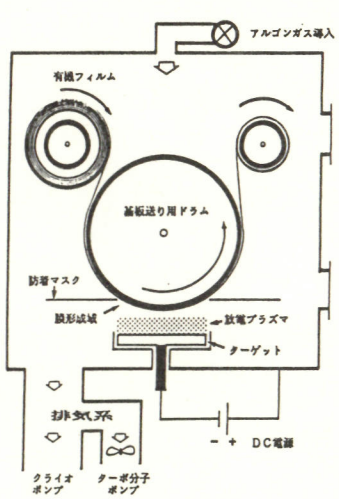


図5

── Co-Cr膜以外の垂直記録媒体 ──

Co-Cr膜以外の垂直記録媒体も最近活発に提案されている。例えば図1にあるBa Ferriteはスパッタ法で薄膜にも作成でき垂直磁化膜となる。これの単層ディスク媒体も試作され記録特性も示された[13]。この材料は酸化物であるだけに化学的安定性がきわめて高い。ただし、高温で作成されるのでフレキシブル基板はいまのところ使われてておらず、リジッドディスク[13]の研究がなされている。

一方、化学メッキによるCo-Mn-P 系薄膜によるリジッドディスク[14]、陽極酸化したアルマイトの微細孔にFeやCo粒子をメッキした媒体[15]なども開発が進められている。これらは真空装置を用いない方法と言う点で特徴がある。しかし、いずれも二層膜化の問題は残されていよう。また、Co-Ni-O 系蒸着膜[16]などでも垂直異方性が見いだされている。これらは Co-Cr膜との比較、相違が明確にされる必要があろう。Fe系の膜として、Fe-Cr 合金膜[17]やFe-Sn-O 膜[18]なども提案され、Coを用いなくても垂直磁気異方性膜が形成できる点、その異方性の原因も含め興味深い。このような Co-Cr膜以外の他の材料の開発研究も一つの流れとして活発である。それぞれ候補材料の特徴を充分に理解してそれぞれの応用を考えることが大切であろう。

── むすび ──

垂直記録用薄膜材料に関し、その要件や、現在最も活発に実用化が検討されている Co-Cr垂直異方性膜媒体についての特質、性能、作成法などを簡単に述べた。さらにこれ以外の材料にも触れたが、今後、それぞれの特徴を生かした使用法が考えられると思われる。 垂直磁気記録は将来の極めて有望な技術として期待されている。今後その媒体の量産供給体制を図ること、高性能なヘッドの開発などが最も重要な課題であり、その完成がまたれるところである。

いつも御指導戴く岩崎俊一教授、討論戴く中村慶久助教授に感謝致します。

参考文献

1）S.Iwasaki and K.Takemura；IEEE Trans.on Magn.,vol. MAG-11,no.5, pp1173-1175 (1975)　2）S.Iwasaki,Y.Nakamura and K.Ouchi；IEEE Trans.on Magn.,vol. MAG-16,no.6, p1456 (1979)　3）鈴木、岩崎；信学技報MR81—8,p31, (1981)　4）S.Iwasaki and Y.Nakamura；IEEE Trans.on Magn.,vol. MAG-13,no.5, pp1272-1277 (1977)　5）岩崎、大内；信学会論文誌J63-C, no.4,pp 238-245 (1980)　6）大内、岩崎；東北大通研シンポジュウム論文集「垂直磁気記録」pp131-141, (1982)　7）S.Iwasaki, K.Ouchi and N.Honda ；IEEE Trans.on Magn.,vol. MAG-16,no.5, p1111 (1980)　8）中村、岩崎；東北大通研シンポジュウム論文集「垂直磁気記録」pp35-45, (1982)　9）岩崎、田辺；信学会論文誌J65-C, no.10, p74 (1983)　10）K.Ouchi and S.Iwasaki ；IEEE Trans.on Magn.,vol. MAG-20, no.1, pp99-101 (1984)　11）K.Nakamura,T.Yamada,Y.Ohta and A.Itoh ；IEEE Trans.on Magn.,vol.MAG-18, p1080 (1982)　12）R.Sugita and F.Kobayashi；IEEE Trans.on Magn.,vol. MAG-17,no.6, (1981)　13）M.Matsuoka and M.Naoe ；30th 3M Conf.,Abstracts 1B-11,Nov.27-30, (1984)　14）後藤、逢坂、小岩、田中、青山、菅沼；日本応用磁気学会第32回研究会資料「垂直磁気記録方式」10月 (1983)　15）S.Kawai ；J.Electro.Chem.Soc.,vol.123,no.7,p1047, (1976)　16）Y.Ohta,N.Tani,M.Ishikawa,T.Yamada,K.Nakamura and A.Itoh ；IEEE Trans.on Magn.,vol. MAG-20,no.5, p768 (1984)　17）斉木、尾西、沼田、斉藤、井口、桜井；第8回日本応用磁気学会学術講演概要集13aA-9,　18）N.Akutsu,M.Akimitsu and T.Mizoguchi ；86'Intermag Digests, HA-10, (1986)

XS5

磁性酸化物人工格子膜

京都大学化学研究所　　坂東 尚周

1. はじめに

人工格子は異なる超薄層を交互に積層した周期性多層膜をさすが、超薄層の構造は結晶質でもアモルファスでもよく、またエピタキシャル成長した超格子も含まれる。人工格子の他に組成変調膜、多層膜などとも呼ばれている。

これら人工格子を微細構造で分類すると3つのタイプに分れる。タイプAは従来から人工超格子と呼ばれているもので、格子常数の同じ結晶を互にエピタキシャル成長させた単結晶膜である。タイプBはガラス基板などに成長させた人工格子で結晶方位の異なる結晶粒から成るが、その粒内では人工超格子を作っている。タイプCは各層が結晶質かアモルファスであり、各層間には結晶学的関連は存在しない場合である。

従来の超格子が同じ結晶構造、同じ格子常数の組合せに限られていたが、最近はミスフィットのある組合せの歪超格子が注目されるようになってきた。

ミスフィットがある場合、それを吸収するには界面でミスフィット転位を作るか、各層が弾性歪を生じるかによる。ミスフィットがある値以下で、しかも各層の厚さが薄くなれば、各層の格子が歪んで、歪超格子を作るようになる。超格子の組合せを考えるとき、格子常数や結晶構造による制限が取り除かれると、飛躍的に人工超格子の対象が広がり、この分野の研究の展望が大きく開けることになる。

一方、タイプCの人工格子では、その組合せは無限となり、特に異なる化学結合を持った物質の組合せまで広がるので、新材料として十分期待が持てる。ここではSiO超薄層と組み合わせた人工格子の場合について述べる。

2. 酸化物薄膜およびその人工格子の作成

酸化物として直接蒸着できる物質はSiO、SnO、WO_3、MoO_3など比較的限られている。これは真空中加熱によって酸化物が分解されるため、生成する酸化物の組成の制御が困難なためである。むしろ金属や酸化度の低い酸化物を蒸着させて蒸着時に酸素ガスで酸化する反応蒸着法で酸化物の組成を制御する方が容易である。酸化度は金属の種類、基板温度、酸素圧、金属蒸気の到達速度などによってきまる。反応蒸着の場合には排気しながら酸素を導入し、一定の酸素圧下で金属を蒸発する。

人工格子は二つの蒸発源からの蒸気をシャッター操作によって交互に基板に蒸着させることによって作る。Fig. 1は我々の研究室で使用している酸化物人工格子製造装置である。ここでは蒸発源を動かして交互蒸着を行なっている。水晶発振式膜厚計で膜厚をモニターする。人工超格子の作成には単結晶基板が必要であり、岩塩、サファイヤ、マグネシヤなどが考えられる。

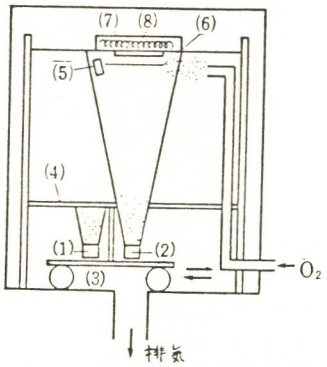


Fig. 1 酸化物人工超格子の合成装置
(1)(2) 金属蒸発源 (3) ラック
(4) しゃへい板 (5) 膜厚センサ
(6) シャッタ (7) 基板 (8) ヒータ

我々が選んだ組合せはCoO、NiO、Fe_3O_4から成る3つの組合せで、いずれも酸素のパッキングがfccで、かつミスフィットも1.7%以下と小さく、超格子になる条件を備えている。

よく知られているように、Fe_3O_4は860Kにキュリー点を持つフェリ磁性、CoO、NiOはそれぞれ291、520Kにネール点を持つ反強磁性である。超格子を作ることによって、磁性がバルクとどう相違し、また相互作用がどのように働くかに興味がもたれる。

3. CoO−NiO超格子の構造と磁性

岩塩(100)面に10nm程度のNiOエピタキシャル膜を作り、この上に(100)面の人工超格子を作る。基板温度200～250°Cで、単結晶状の超格子が得られる。Fig. 2は各層をしだいに薄くしていった場合の、X線回折(200)反射の変化を示している。各層厚が20nmと厚い場合には、CoO、NiOの(200)に対応した2つのピークがみられるが、4.2nmと薄くなると、1本のピークになり、そのまわりに衛星ピークが現れる。この衛星ピーク位置から人工周期dが測定できる。その強度は原子散乱因子、および原子間距離や組成の変調の大きさによって決まる。

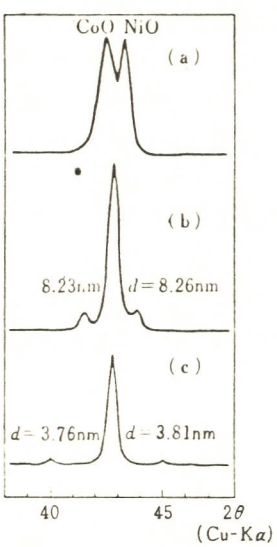


Fig. 2 CoO-NiO超格子のX線回折
(a) {CoO(20nm)−NiO(20nm)}×10
(b) {CoO(4.2nm)−NiO(4.2nm)}×25
(c) {CoO(2.3nm)−NiO(1.7nm)}×25

CoO−NiO系は原子散乱因子がよく似ているので、衛星ピークの強度は弱い。$(CoO)_{20}(NiO)_{20}$

Y. Bando

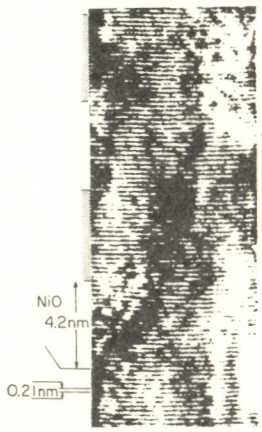


Fig.3 $(CoO)_{20}(NiO)_{20}$ の格子像

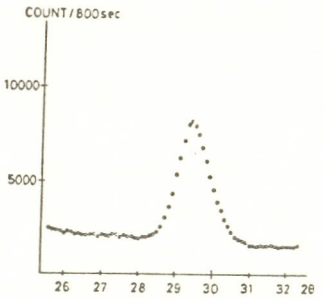


Fig.4 $(CoO)_7(NiO)_8$ の $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ の磁気散乱ピーク
中性子の波長 $\lambda=0.2450$nm

の格子像(200)をFig.3に示しているが、各原子面の乱れは少なく、全体にきれいに2つの格子が積層している。ここではCoO、NiOの区別はつきにくいが暗視野像でCoO、NiOが4nm(20原子)ずつ積層していることを確かめている。

(111)面で積層した$(CoO)_m(NiO)_n$ ($m,n\leq 7$)のネール点や磁気構造を調べるため、中性子回折を行なった。膜厚は50nm程度と薄いにもかかわらずFig.4のように磁気散乱ピーク($\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$)が観測されている。これは超格子が完全性の高い単結晶で、しかもスピンが膜面に平行に配列していることを示す。回折強度の温度変化からそれぞれのネール点を求めると、固溶体と同じように組成比によって連続的に変化している。

4. CoO-Fe_3O_4系超格子の構造と磁性

Fe_3O_4はスピネル構造であり、酸素の格子はCoOと同じfccである。Feイオンは8面体と4面体位置にあり、単位格子はCoOの2倍となる。したがってこの系は構造が異なる組合せであるが、その相違は金属イオン分布だけである。

岩塩基板上には(100)面で互にエピタキシャル成長して超格子を作る。超格子の各層はそれぞれバルクと同じ結晶構造を保っていることは電子線回折やX線回折によって明らかである。

強磁性と反強磁性の組合せのため、まず界面で強い交換異方性が働くことが考えられる。特に交換異方性は界面で働いているので、異方性の大きさはFe_3O_4層の厚さに依存する。

磁気構造はCoO層をはさんで上下のFe_3O_4の磁化は、平行(フェロ的)か反平行(反強磁性)の関係にあると考えられる。磁場中冷却でFe_3O_4層の磁化をそろえるとそれに対応してCoOのスピンが配向する。このため無磁場で冷却した場合に比べ、磁場方向に一方向異方性をもった部分が多くなる。Fig.5は77Kにおける磁場中冷却した試料と、無磁場冷却した試料の磁化曲線を比較したものである。飽和磁化はいずれの場合も常温の値(38emu/g)より低い値である。これは磁場中冷却してもCoOをはさんで反平行に磁化した部分があることを示している。無磁場の飽和磁化はさらに低い値であり、反平行な関係にあるFe_3O_4層が多くなるためであろう。Fig.6は150℃から20℃まで磁場中冷却した磁化曲線を示している。やはり一方向異方性を示し、CoOのバルクのネール点(18℃)以上で交換異方性が働いていることは逆に超格子のCoOのネール点が高くなっていることを示している。このように超格子を作ることによって、他の方法では実現困難なCoOのネール点を上昇させるという効果が生じたことになる。

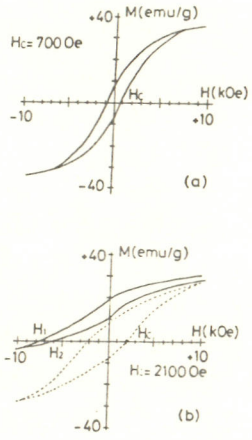


Fig.5 CoO(6nm)Fe_3O_4(9nm) 超格子の磁化曲線
(a)室温 (b)液体窒素温度
(実線は磁場中冷却)

一方Fe_3O_4の飽和磁化はFe_3O_4層厚が減少すると減少する。これはスピネル格子のFeイオン分布が変化したためと考えられる。

5. Fe_3O_4超薄膜の構造と磁性

Fe_2O_3/SiO人工格子は比較的作りやすく、これを250℃で水素還元するとFe_3O_4/SiO人工格子が得られる。この方法では還元条件を一定にしているのでFe_3O_4の定比性が保障されると考えられる。還元による体積変化が94%と小さいので、Fe_3O_4層に多少の空孔やクラックがみられるものの、Fe_3O_4は薄膜として生成し、人工格子を形成している。

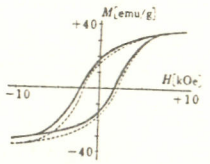


Fig.6 CoO(2.2nm)Fe_3O_4(9nm) 超格子のヒステリシスループ
実線は150℃から室温まで磁場中冷却した室温の曲線、点線は磁場中冷却なしの曲線。室温で一方向異方性が存在することはCoOのネール点(18℃)よりかなり高いことを示す。

Fe_3O_4の層厚が減少すると、飽和磁化が急激に減少し、3nm以下になるとほとんどなくなる。この超薄膜の磁性を調べたところ、Fe_3O_4という組成にもかかわらず反強磁性的で、自発磁化が4Kで3emu/gという非常に小さい値であった。またメスバウワースペクトルは4KでFe_3O_4によく似ているが磁場を掛けてもスピンは配列しないことがわかる。常温でのスペクトルは常磁性的で、イオン分布は$Fe^{3+}_{1.4}[Fe^{2+}_{1.0}Fe^{3+}_{0.6}]O_4$(ここで[ ]内は8面体位置、他は4面体位置として解析できる。

Fe_3O_4の層が厚くなると飽和磁化は大きくなるが、表面から1.5nmの部分が反強磁性、すなわち磁化をゼロとして計算し、内部を本来のFe_3O_4の磁化として計算すればほぼ説明がつく。

この試料はFe_3O_4の酸化に対して安定であり、従来Fe_3O_4超微粒子が酸化されるなどの不安定さをもっていたのに対し、物性測定の試料としては非常に優れている。

XS7

電極反応論の進歩

松田博明

電極反応は一つ以上の電荷移動過程とそれに付随して起る種々の過程から成る複合反応と定義される。電荷移動過程は電極反応そのものであり，電極/溶液界面を電荷が通過することにより溶液中のイオン，分子あるいは電極を構成する物質が酸化あるいは還元される反応である。従って電極反応は次の特徴をもつ。

(A) 一般に組成の異なる電気伝導性の2相の界面には電位差が生ずる。電極は金属，半導体，グラファイトなどの電子伝導体であり，溶液は電解質溶液，溶融電解質などのイオン伝導体であるので，電極/溶液界面には大きな電位差が存在することになる。この電位差（電極側の電位から溶液側のそれを引いた値）は一般にその電極の電極電位とよばれる。電荷移動過程はこの界面を通して電荷が通過することにより進行するので，電荷移動過程の速度は大きく電極電位に依存することになる。

(B) 電荷移動過程は電極/溶液界面を電極相より溶液相へあるいはその逆方向に電荷が通過することにより進行するので，電極反応の進行に伴って電極から溶液へあるいはその逆方向に Faraday の法則に従う電流が流れる。

(C) 電荷移動過程は電極/溶液界面でのみ進行するので電極反応は典型的な不均一反応である。従って電極反応の速度は電荷移動過程のみならずそれに先行あるいは後続して起る諸過程，例えば拡散，吸着，化学反応などの速度によって大きく左右されることになる。

(D) 電極の抵抗および溶液相の抵抗に起因する電位差（IR 電位降下，オーム損などとよばれる）のために，また溶液相中のイオン分布の不均一さに基づく電位差（拡散電位とよばれる）のため，電極電位を外部より直接制御したり，測定したりできない場合がしばしば生ずる。

電極反応はもちろん化学反応の一種であるのでその速度は一般の化学反応の速度論により記述されるが，電極反応の速度論を考察するにあたっては，普通の化学反応の場合の因子に加えて上記4つの特性から由来する因子を考慮に入れなければならない。

次に，次式で表わされる最も簡単な酸化還元電極反応を例にとって考えてみよう。

$$\mathrm{Red(溶液)} \rightleftarrows \mathrm{Ox(溶液)} + ne\mathrm{(電極)} \quad (1)$$

ただし Ox および Red は一組の酸化還元対の酸化体および還元体を表わし，n は(1)式の反応に関与する電子数であり，e は電極相にある電子を意味する。(1)式の電荷移動過程が一次反応であると仮定すれば，その反応速度 v は次のように与えられる。

$$v = \vec{k} C_R^s - \overleftarrow{k} C_O^s \quad (2)$$

ただし，$\vec{k}$ および $\overleftarrow{k}$ はそれぞれ酸化および還元方向の反応速度定数であり，C_O^s および C_R^s はそれぞれ反応の場における Ox および Red の濃度を意味する。

さて，普通の化学反応においては温度および圧力一定の条件の下では，（簡単のため，Ox および Red の活量係数の問題を無視すれば）$\vec{k}$ および $\overleftarrow{k}$ は定数となるが，電極反応の場合には特性(A)のため $\vec{k}$ および $\overleftarrow{k}$ はそれぞれ電極電位の関数となる。すなわち，電極電位の値を外部より変えることができれば，電荷移動過程の速度は大きく変化することになる。次に，特性(B)により，(1)式の電極反応が左から右へあるいはその逆方向に進行するときには，電流が電極から溶液へあるいはその逆方向に流れることになる。従って，Faraday の法則により，電極/溶液界面の任意の場所における電流密度（単位面積を通して流れる電流値）i は次式で表わされる。

$$i = nFv = nF\{\vec{k}(E) C_R^s - \overleftarrow{k}(E) C_O^s\} \quad (3)$$

ここに，$\vec{k}(E)$ および $\overleftarrow{k}(E)$ はそれぞれ $\vec{k}$ および $\overleftarrow{k}$ が電極電位 E の関数であることを表す。更に，特性(C)によれば，電極反応は不均一反応であるので，(2)式および(3)式に含まれる濃度 C^s は電極/溶液界面の溶液相側における濃度であり，一般に溶液母体中における濃度 C^o とは異る。そしてこの濃度差 $C^o - C^s$ は，(1)式の電極反応が左から右へ進行する場合を考えれば，Red の溶液母体中から界面への補給および界面で生成した Ox の界面から溶液母体中への除去の速度により決められる。一般に，この補給および除去は物質移動によって行われるが，しばしば，化学反応し吸着，結晶化などを含む）が物質移動に連結していることがある。最後に，特性(D)の影響について考えよう。電荷移動過程の速度に大きな影響を与える電極電位 E は電極/溶液界面の任意の点における電極と溶液との間の電位差であり，一般に直接制御したり測定したりできる量ではない。例えば，電極の抵抗が無視できない場合には，電極/溶液界面の電極側の電位は測定あるいは制御可能な電極の端子電位とは IR 電位降下分だけ異っている。また，溶液側については，溶液相中のすべてのイオンの分布が均一な場合には電極の場合と同様に IR 電位降下のみを考慮に入れる必要があるが，イオン分布が不均一となれば更に拡散電位の寄与も考慮しなければならない。

Hiroaki MATSUDA

本講演においては，上記4つの特性がどのように定式化されて来たかを示し，また，今後に残された問題についても考察する。最後に，電極反応速度論において最も重要な役割を演ずる電流密度－電極電位曲線の解析法について簡単に論ずる。

XS8

FETセンサの進歩と展開について

（東北大学工学部）　松尾　正之

1　はじめに

高入力抵抗デバイスである絶縁ゲート形電界効果トランジスタ（insulated gate field effect transistor, IGFET）とイオンやガスセンサを一体化（集積化）したものをFETセンサといい、多くの研究が行われるようになった。FETセンサはIC技術を用いて製作するので、超小形多重化量産化が容易で、しかもFET増幅器を内蔵しているので出力抵抗が極めて低い、など多くの特長を有している。これによって従来困難であったin vivoでの成分モニタ、あるいは微量サンプルの測定など容易となった。更に多重化センサ、信号処理回路の集積化などにより、センサ機能の高度化（インテリジェント化）も可能となっている。

FETセンサは，1)イオン選択性電極とIGFETを集積化したISFET（ion sensitive FET）[1][2][3]，2)Pdをゲート電極とし、Pdの触媒作用を利用した水素ガスセンサ[4]、に大別される。両者のセンシング機構は互いに異なるが、測定量が界面電位の変化となり、その界面電位の変化を半導体の電界効果で検出している点は全く同じであるので、ここではISFETのみを取り上げ、その現状を展望するとともに、特にFETセンサとして興味あるゲート膜の化学修飾について説明する。

2.　ISFETの原理

導く不純物を拡散させたSi基板（S）の表面に数千ÅのSiO_2などの絶縁物（I）とAlなどの金属（M）の薄膜を形成したものをMIS構造という。MIS構造において、金属とSiとの間に電圧を印加することによってSiの表面電荷を制御することができる（半導体の電界効果）。この現象を利用し、Si表面の空乏層容量を印加電圧によって変化させるMISコンデンサ、及びSi表面の反転層のコンダクタンスを印加電圧によって変化させるIGFET、を実現することができる。半導体の電界効果を用いるデバイスの最大の特長は、絶縁物を介して電位を検出するため、入力抵抗の高い理想的な電位検出器となる点である。

一方イオン選択性電極（ISE）は、液中の特定イオン濃度に依存して電極界面に発生する電位を参照電極を基準として測定し、特定イオン濃度を決定している。したがってISEの界面電位を、半導体の電界効果を生じさせる印加電圧の一部として用いれば，MISデバイスとISEの集積化ができる。このため図1のようにMIS構造の金属電極を取り去り、代りにイオン感応膜（ISM）を直接接合すればよい。これが半導体の電界効果を用いたイオンセンサの原理である。

なお容量形イオンセンサは、界面電位を容量変化として検出する点を除けば、ISFETと本質的な相違はないので本稿では省略する。

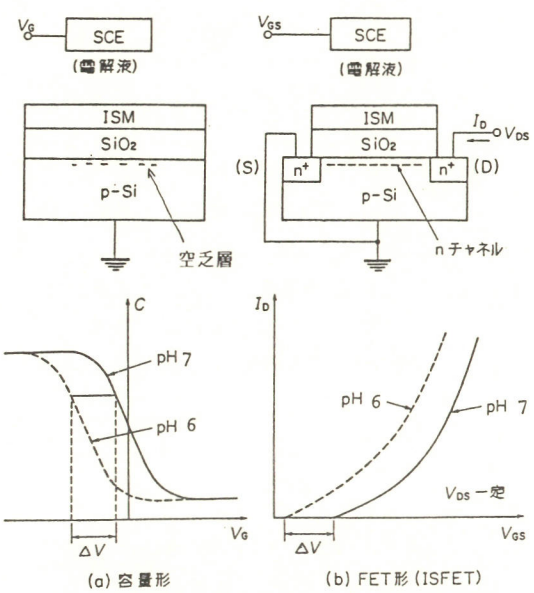
3、設計上の問題点

図2はISFETの基本構造を示すブロック図である。ISFETのドレイン電流I_dは、通常のIGFETと同じように考えることができ、飽和領域では

$$I_d = C(V_{gs}^* - V_T)^2/2,\quad V_{gs}^* = V_{gs} + (\varphi_0 - \varphi_{ref}) \cdots (1)$$

で与えられる。V_{gs}：ゲートバイアス電圧、φ_{ref}：参照電極電位、φ_0：ISMの界面電位、V_T：反転層を生ずる閾値電圧、C：定数とする。

(1)式において、V_TはSiと絶縁物の界面で定まる値で、I



図．1 電界効果形イオンセンサ　の原理図
ISM：イオン感応膜，SCE：参照電極，$\Delta V \simeq 58$ mV/pH

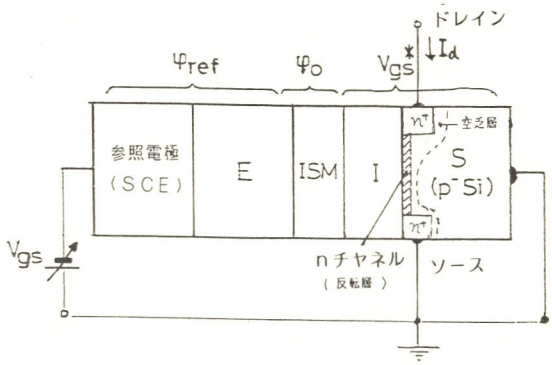


図2　ISFETの基本構造のブロック図（E：電解液）

Tadayuki Matsuo

のFETの設計製作によって定まる電子工学的な問題である。一方ψ_0、ψ_{ref}は電気化学的に決定される値で、従来のISEの問題と同様に考えてよい。したがってISFETの製作には電子工学と電気化学の両面から設計をする必要があり、この両者を如何に巧みに接合するかが最大の問題である。特に、a)液中でFET動作を確保するための対策、b)ISMの安定な固定法、c)ISMとFETの形成法の整合性が問題である。これらの詳細は別途文献を参照されたい。[5]

なおISFETを用いた測定回路は、ISFETが一段の直流増幅であることを考えれば、温度ドリフトを補償するなど低ドリフト直流増幅器設計法の要領を用いればよい。

4. イオン感応膜（ISM）

ISFETのイオン感度、選択性はISMの特性によって決定され、望ましい特性はNernstの式に従って界面電位ψ_0が発生することである。

一方電子工学的な動作機構よりISMを分類すれば次のようになる。

a) 厚膜形〔(0.1～100)μm, 導電性〕
（製作法）デップコート法など
例：NASガラス膜（pNa, pk ISFET）
Ag_2I膜（pI ISFET）
PVC-バリノマイシン膜（pk ISFET）など

b) 表面層形〔(500～2000)Å、絶縁性〕
（製作法）気相成長（CVD）法
例：Si_3N_4、Al_2O_3、Ta_2O_5膜（pH ISFET）
パリレン膜（Reference ISFET）など
（製作法）化学修飾法
例：パリレン膜＋クラウンエーテル固定膜（pk ISFET）
LB膜

厚膜形ISMの界面電位は、ガラス電極の理論など、従来のISEの理論が適用できる。ただしゲート膜は絶縁物であるので、ISM内の拡散電位の項は若干補正する必要がある[6]。

一方表面層形ISMは水和しない絶縁膜であり、ISFETで始めてISMとして用いることが可能となった。その界面電位は電解液と絶縁膜の界面の解離平衡で定まり、Site Binding Model理論で説明することができる。このタイプのISMの必要条件は、特定イオンに対する表面解離基密度が充分大きいことであり、またその応答時間は極めて速い。しかしこのことは逆に絶縁性ISMの特性はその表面状態に大きく依存することを意味し、ISMの製作法によってイオン特性が大きく変わる。

以上のようにISFETゲートの化学修飾は新しいイオンセンサを実現する可能性を秘めており、興味深いものがある。次節で化学修飾形ISFETの例を示そう。

なおpH ISFETを検出器として酵素膜をゲートに固定した酵素FETセンサの研究も多いが、割愛する。

5. 化学修飾

単分子層レベルの高分子膜でゲートを化学修飾することは、ISFETをバイオセンサに応用するにあたり基本となる技術である。この1例としてニュートラルキャリヤであるクラウンエーテル化合物でゲートを化学修飾したpk ISFETを試作し、基礎的な特性を調べた。単分子層レベルの高分子膜で良いイオン特性を得るためには、修飾される下地の膜のイオン特性の影響をさける必要がある。このため図3のようにSi_3N_4ゲート表面をイオン応答の小さいパリレンで覆い、これに4'-aminobenzo-18-crown-6を修飾した。このデバイスは37mV/pKの感度を示し、かつ溶液のイオン強度にも若干応答した。[7]

次にこの実験結果を説明するため、単分子膜層を仮定し、パリレン膜との結合鎖の長さをパラメータとし、界面の電気化学的平衡式ならびにポアッソン・ボルツマンの式を種々の境界条件で解き、K濃度ならびにイオン強度に対する応答を求めた。[8] これは化学修飾形ISFETの一つの設計指針を与えるもので、主な結論は次のとおりである。

pK感度を高めるためには、単分子膜は外部ヘルムホルツ層（OHP）内に存在し、かつ可能なかぎりパリレン表面に近づけること、OHPに近づくにつれイオン強度応答が大となる。単分子膜のイオン感応サイト密度が高いこと、下地の膜の修飾されないサイトを可能なかぎり減ずること、など。

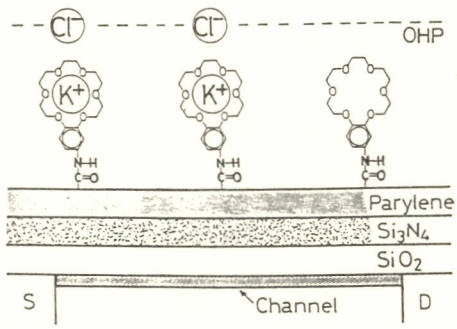


図3. ゲート表面の化学修飾模式図

6. おわりに

FETセンサの今後は一つに新しいイオン感応膜の出現に依存しよう。同時に小形で安定な参照電極の開発も今後の課題である。

一方IC技術の当然の帰結として、センサのマルチ化、インテリジェント化や、マイコンと組合せ高度のシステム化が行われよう。最次の学会における報告でもこの傾向は明らかである。

文献

1) P.Bergveld; IEEE, Trans.on BME, BME-17, 70, (1970)
2) 松尾、江刺；第12回日本ME学会大会予稿集、507（1973）
T.Matsuo et al; IEEE Trans. on BME, BME-21, 485,(1974)
3) S.D.Moss et al; Anal.Chem. 47, 2238, (1975)
4) I.Lundström et al; J.Appl. Phys. 46, 3876, (1975)
5) T.Matsuo et al; Sensors and Actuators, 1, 77,(1981)
6) I.R.Lauks; IEEE Trans. on ED, ED-26, 1952, (1979)
7) T.Matsuo et al; Sensors and Actuators, 9, 115 (1986)
8) T.Matsuo et al; Proc.of 2nd Int.Meet.on Chem.Sensors, 423, (1986)

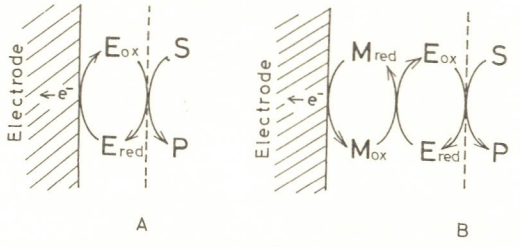
XS9

生体分子機能電極論

京都大学農学部　千田貢

電極表面を酸化還元酵素で修飾して電極自体が電子受容体（酸化反応の場合）または電子供与体（還元反応の場合）として働くようにした電極―これを酵素機能電極またはバイオカタリスト電極と，また具体的な酵素名をつけてたとえばグルコースオキシダーゼ電極などとよぶ―は生体分子機能電極の代表的なものといえよう[1]。生体分子機能と電極機能を結合した生体分子機能電極は広い領域を含むと考えられるが[2]，ここではこのバイオカタリスト電極，すなわち酵素触媒酸化反応または還元反応を電気化学的に進行させる機能をもった電極について，その電極過程―これをバイオエレクトロカタリシスとよぶことができよう―について考察してみたい。

さて，このバイオカタリスト電極を実現するうえでの問題点の一つは電極と酵素間の電子の伝達が滑らかに進行する修飾電極を如何に作るかにある（図1(A)）。この点については電極表面の"プロモータ"修飾や高分子修飾，またいわゆる分子合成金属電極など近年多くの研究が行われている。この電極と酵素間の電子伝達を解決する一つの方法にメディエータを用いる方法（図1(B)）がある。



（図　1）

<u>メディエータを用いる方法</u>：酵素反応がping pong機構により進行するとするとこのエレクトロカタリシスは次のようにあらわせる。

$$S + E_{ox} \underset{k_{1-}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} S\cdot E_{ox} \xrightarrow{k_2} P + E_{red} \qquad (1)$$

$$M_{ox} + E_{red} \underset{k_{3-}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} M_{ox}E_{red} \xrightarrow{k_4} M_{red} + E_{ox} \qquad (2)$$

$$M_{red} - ne \underset{k_{4-}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} M_{ox} \qquad (3)$$

ここでSは基質，Pは生成物，E_{ox}及びE_{red}は酸化型及び還元型の酵素，M_{ox}及びM_{red}は酸化型及び還元型のメディエータである。k_1，…等はそれぞれの速度定数である。

通常酵素が電極表面に固定化（保持）される事をこの固定化を実現することは比較的容易である）が，メディエータも同時に電極に保持されることが望ましい。メディエータが働くためにはメディエータは電極と酵素に交互に近接または結合する必要があると考えられる。このメディエータの保持法についてもいくつかの研究がみられるが，いものところ固定化酵素層内でのメディエータ濃度をある一定値に保持するのが実用的にはもっとも近い解決法と思われる。この場合酵素層内におけるS，P，M_{ox}及びM_{red}の酵素反応をともなう拡散の方程式を解いて，電極表面におけるM_{red}の濃度勾配を求めると，電流の大きさが求められる。酵素反応が濃度について一次反応として近似できるとするとこの解は比較的容易に求められるが，一般の場合は数値積分の必要がある。近似式として酵素反応層の考えを用いて，Sの定常状態における反応量，すなわちSのフラックスf_Sを次式であたえられるとしよう。

$$f_S = \frac{k'_{cat}\cdot[E]\cdot l}{1 + K'_S/[{}^{\delta}S] + K'_M/[{}^{0}M_{ox}]} \qquad (4)$$

ここで

k'_{cat}，K'_S，K'_Mは見掛けの定数で，酵素層内での濃度分極の度合をきめるσパラメータ（σ＝（酵素速度定数）/（拡散速度定数））の影響をうけるが，σ→0でその真の値，すなわち酵素反応最大速度定数k_{cat}及び基質及びメディエータのミカエリス定数K_S及びK_Mに近づく。[E]は酵素濃度，lは酵素層の厚さ，$[{}^{\delta}S]$は酵素層外側面での基質濃度，$[{}^{0}M_{ox}]$はM_{ox}の電極表面濃度である。外側を被覆膜でおおうことが多いので，被覆膜外側溶液内の基質濃度を$^{*}C_S$，膜の基質透過性をP_{Sm}，また基質の酵素層への分配率をβとして，

$$f_S = P_{Sm}\left({}^{*}C_S - [{}^{\delta}S]/\beta\right) \qquad (5)$$

(2)式で生じたM_{red}の内電極で捕集される率をf_Cとおくと，電流は(3)式を考慮して次のように表現される。

$$I = n\pi A f_S\cdot f_C = n\pi A\left(\vec{k}[{}^{0}M_{red}] - \overleftarrow{k}[{}^{0}M_{ox}]\right) \qquad (6)$$

Aは電極表面積である。

ベンゾキノンをメディエータとする著者ら[3)4)]のグルコースオキシダーゼ電極等について，分析用センサ並びに合成用リアクタの立場から，その挙動についてこれらの基本式をもとにして論じる。

<u>バイオカタリスト電極</u>：直接法（図1(A)）を含めて，現状と問題点，さらに今後の問題について論じる。生体電子伝達系と電子導体電極との接点に位置するこの分子機能電極は多くの可能性をもっている。

［文献］　1) 千田，池田，"筑波人語，高分子表面の基礎と応用（下）" p.201．（化学同人（1986）；　2) 千田，"電気化学が拓く将来技術（電気化学ゼミナー）" p.11，（電化関西支部）（1985）；　3) T. Ikeda, et al., Agric. Biol. Chem., 50, 883 (1986) 及びそれにまだ一報文；　4) 千田等，日化，投稿中．

Mitsugi SENDA

XS10

高分子における電子移動

早稲田大学　理工学部　土田　英俊

1．はじめに

高分子化合物は一般には電導性がないのでマトリックス中での電子移動は起らない。ところが、適切な化学修飾たとえば、レドックス活性な有機化合物や金属錯体を導入し連続したポテンシャル場を設計すると、電子移動が可能となる。特に金属錯体は電子授受の媒体となるほか、イオンや小分子の選択吸脱着や選択透過など多様な機能の活性中心となりうる。このような金属錯体の特徴を損なうことなく発揮させるには、高分子に包埋したハイブリド設計が重要で、新材料開発としても極めて興味深いアプローチの一つである。

近年、高分子修飾電極に関する研究が盛んになってきているが、膜厚、密度など物性の均質性、ピンホールや歪等の構造特性が厳密には不明確であるため仲々本質論に立ち入った議論ができない場合が多い。ここでは、分子集合を利用して錯体を埋め込んだ高分子薄膜についての電子過程観測の一例を紹介して御批判に供したい。

2．分子集合を利用した薄膜の作製

高分子材料を用いる薄膜化技術は著しく進歩しているが、オングストロームオーダーでの制御は難しい。界面活性を有するリン脂質分子は細胞膜構成成分としても良く知られているが、単独で膜厚 100A 以下の、しかもピンホールなしの薄膜をかなり容易に形成できるため、最近、機能発現のための特殊環境を提供できる材料として注目されてきている。

分子集合によって形成される二分子膜は有機誘電体膜であり、基本的には絶縁体として挙動する。重合性界面活性分子を用いると二分子膜を高分子化でき、安定膜の固定に役立つため、多くの重合性脂質の例が報告されている。異なる役割を持つ多成分の脂質混合物から形成された二分子膜を機能設計に利用する試みは、結論として各成分の膜中での相溶、非相溶（相分離）、つまり異種分子間の親和性によって一義的に決定される構造、に支配される。ビニル、ジエン、ジアセチレンなどの基をアシル鎖に持つ重合性脂質と、普通の非重合性脂質のハイブリドでは、後重合反応により相分離構造を固定できる。重合させた後、有機溶媒洗浄などの方法により非重合性脂質を除去すれば、高分子骨格の多孔性膜が得られることになる。相分離状態を直接反映するので、孔数や孔径は任意に制御可能である[1)]。

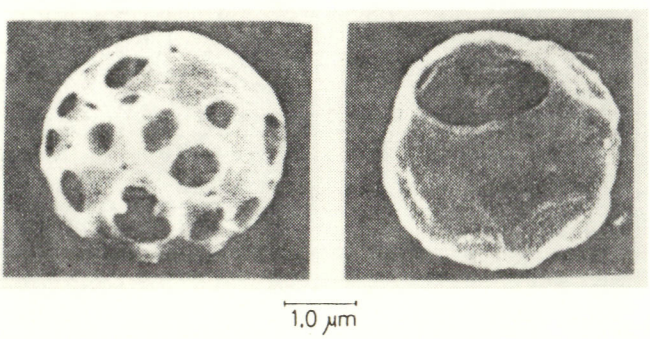


Fig. 1　Skeletonized Poly-lipid Liposomes.

高分子骨格を有する中空の多孔性小胞体（Liposome）の代表的な走査型電子顕微鏡写真（図１）を示した。同様の方法を用い、多孔性二次元高分子膜も得られる（図２）。このような薄膜は集合体雰囲気に金属錯体はじめ機能分子を固定するのに利用できるばかりでなく、物質移動を制御するチャネルとしての利用も可能である。

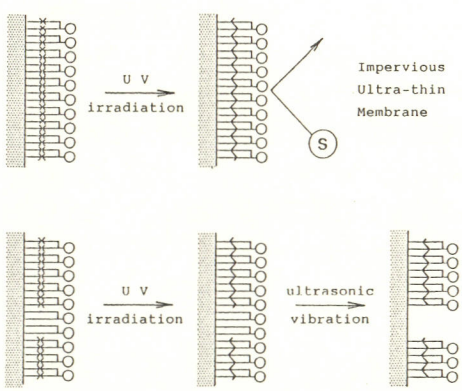
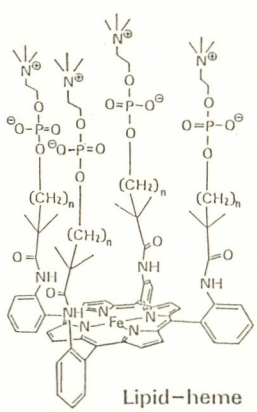


Fig. 2　Two-dimensional Membrane having holes.

3．金属錯体固定薄膜にみられるRedox挙動

金属錯体を膜構成成分の一つとして取り扱い、膜に包埋固定することができる。分子構造に長鎖アルキル基を導入すれば、この部分が脂質集合部と共存して、親和性高く疎水部分に固定される。たとえば、クロロフィル誘導体では錯体部は膜表面に固定され、水に接触する。



Lipid-heme　(n = 18)

Eishun Tsuchida

ガス分子の可逆的吸脱着を可能とする高分子錯体系の設計が筆者らの実験領域であるが、最近は、親疎水性をバランス良く分子設計した鉄ポルフィリン錯体（リビドヘム）を、脂質二分子膜に包埋されるよう工夫し、脂質膜に包埋された錯体部と酸素の相互作用解析を繰り返した結果、生理条件下で可逆的に酸素分子を運搬できる人工赤血球を構成させることができた[2,3]。

高分子膜中に固定した金属錯体の電子移動過程の解明は、機能設計のみならず錯体周囲の化学環境を検知するセンサーとしても有効である。中心金属を亜鉛に置換したリビドヘムを二分子膜に固定し、532 nm のレーザーフラッシュ光照射により励起すると、三重項状態から基底状態に遷移する際に光電子を放出する（図３ａ）。水相に溶存するビオローゲン

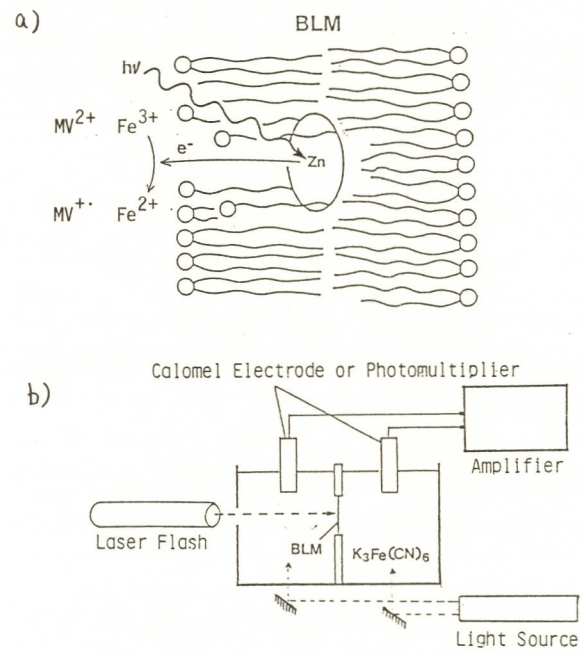


Fig. 3　Detection of Photoelectron Transfer.

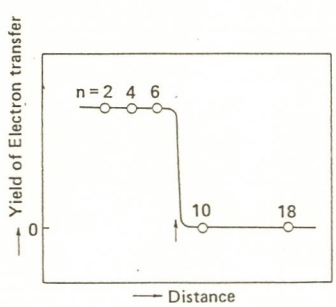


Fig. 4　Relationship between Chain Length and Yield of Photoelectron Transfer.

やフェリシアンイオンと錯体との電子移動反応は電気化学的あるいは分光学的に検知できる（図３ｂ）[4]。二分子膜に埋め込む亜鉛錯体の立体枠組み（リン脂質類似構造をもつアルキル基の長さ）を変えることにより、膜中での錯体の埋め込み深さを制御できる。生成光電子による基質還元効率をアルキル基鎖長に対して検討したところ図４のように不連続点を観測した。また、ビオローゲンカチオンラジカルの生成速度定数（表１）を計算してまとめた。アルキル鎖のメチレン数

Tab. 1　Rate Constant (κ) for Viologen Cation Radical Formation*

n	distance, A	$10^{-9}\kappa$, $M^{-1}s^{-1}$
4	9	2.26
6	12	1.77
10	17	0
18	27	0

* at 603 nm

（ｎ）が６～１０の間で還元反応が生起しなくなる点が存在する。ｎ≧１０では膜を介する電子移動反応は全く観測されない。このことから、誘電体膜である二分子膜中の電子移動は 15～17 A 程度までは起り得ることが明らかとなった。

機能中心として期待される錯体は、適切な分子設計により金属錯体固体薄膜として包埋固定できる。他方、マトリックス（高分子薄膜）の選択は錯体の化学環境を調整することになり（図５）、錯体の特性を損なわずに制御できる新システムとして、今後幅広い利用が考えられる。

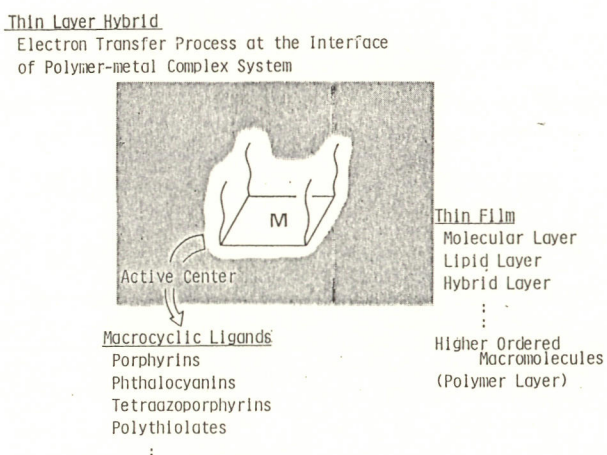


Fig. 5　Design of Functions in Hybrid System.

1) H. Ohno, S. Takeoka and E. Tsuchida, Polym. Bull., 14, 487 (1985).

2) E. Tsuchida, Ann. New York Acad. Sci., 446, 429 (1985).

3) E. Tsuchida and H. Nishide, Topics in Current Chemistry, No.132, Springer-Verlag, Berlin (1986).

4) E. Tsuchida, M. Kaneko, H. Nishide and M. Hoshino, J. Phys. Chem., 90, 2283 (1986).

XP

パ ネ ル 討 論

Y 会 場

シンポジウム

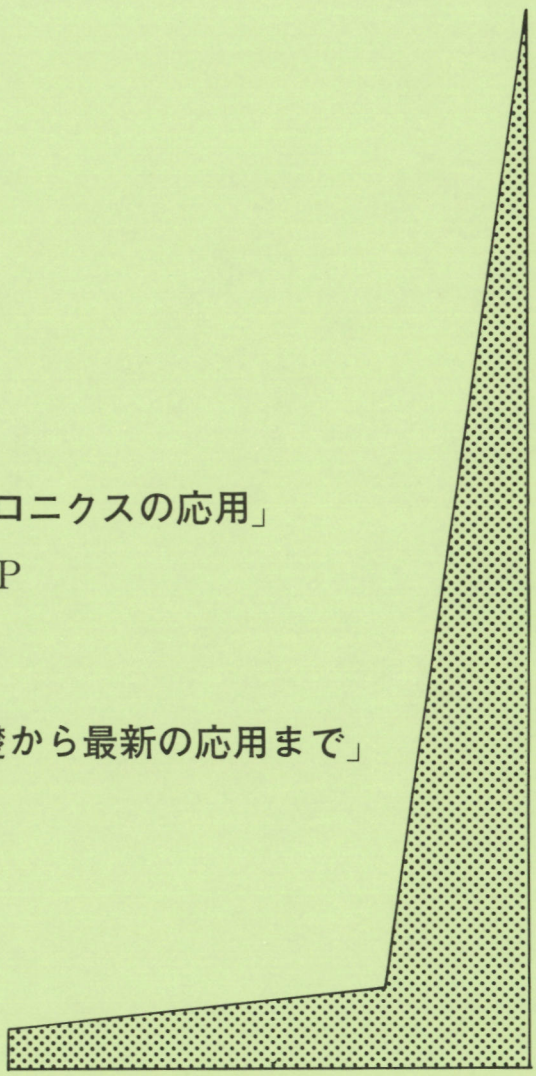
「薄膜の構造設計とエレクトロニクスの応用」

YS1～YS5, YP

シンポジウム

「半導体デバイスプロセスの基礎から最新の応用まで」

YS6～YS10



YS1

ＬＢ膜における機能性原子団の配列制御

埼玉大学　理学部化学科　中原弘雄

生体膜モデルとしてだけでなく、新しい機能を担う分子素子の研究において、生体色素やタンパクを脂質と組み合わせて層状組織体を形成し、その構造と機能を考察することは重要である。水面上の単分子膜を固体表面に移しとる累積膜の手法、いわゆるLangmuir-Blodgett 法を用いて二次元平面内と垂直方向における官能基相互の距離や配向を制御すると、個々の分子ではみられない分子集団の特異な機能を知ることが出来る。近年、様ざまな機能性原子団を導入した両親媒性化合物が合成され、累積分子膜における秩序構造の制御と機能に関して多くの期待が寄せられている。ここでは種々のπ電子系を含む長鎖化合物について、１）分子設計の段階で長鎖置換基の数や位置を変えることにより、膜中で機能性原子団の様ざまな配列状態を実現し得ることを明らかにし、累積膜の電子スペクトルを遷移モーメントの配列と関連づけて考察する。２）Donor および Acceptor からなる２種の長鎖染料を組み合わせた複合累積膜を作り、層状組織体におけるエネルギー移動および電子移動における発色団の配列効果を実証する。３）長鎖染料を含む混合単分子膜について、添加物の種類や混合比ならびに圧縮過程を調節して、膜中における発色団の会合状態の制御を試み、膜面内で特異なＪ会合体の形成条件を明確にする。４）膜中における光異性化反応を検討し、層状組織体における反応の特異性に関する知見を得る。５）膜中における光重合反応性について、官能基の配列・充填状態を変えて調べる。

１）発色団の配列制御[1~3]：アントラキノンやアゾベンゼン環およびフェロセン骨格の異なる位置に親水性のアミドまたはエステル結合を介してアルキル鎖を導入した数種の誘導体を水面上に単分子膜として展開し、それらの表面圧－面積曲線を図１に示す。Ⅰ～Ⅳ、Ⅴ～Ⅷはそれぞれ異性体であり、分子占有面積の相違は膜中における各発色団の配列状態の違いを反映している。固体凝縮膜の直線部分を圧力０に外挿して得られる極限面積$A_{\pi\to 0}$を分子モデルと併せて考察した結果、長鎖置換基の数や位置の相違により膜中において発色団の様々な配列状態を実現し得ることが分かった（図２）。例えば、アントラキノン誘導体の場合、環の長軸が１，４－置換体では膜面に垂直に近く、一方１，８－置換体では水平に配向する。またフェロセン誘導体では膨張膜から凝縮膜への転移点がみられ、両相における分子配向の相違が認められた。この転移点の温度依存性から凝縮膜領域において単鎖誘導体ではシクロペンタジエン環が膜面に平行に、二本鎖誘導体では垂直に近く配向していることが分かった。これらの単分子膜は通常のＬＢ法では累積比が0.5～0.7であるのに対し、水平付着法（図３）によりほぼ理想的なＸ型累積膜が形成される。光学的に測定された膜厚や偏光赤外スペクトルの入射角および偏光面に対する回転角依存性から求めた各結合の配向性からもこれらの分子配向が支持された[4]。単分子膜の圧縮方向によっても配向が影響され、発色団が膜中で二軸配向をとる場合も見出された。また膜面に垂直な入射光を用いて測定した電子スペクトルを溶液のそれと比較した結果、膜面に平行な遷移モーメントでは相対強度の増大と長波長シフトを示し、逆に垂直な遷移モーメントでは相対強度の減少と短波長シフトを示す傾向がある。これは各遷移モーメントの密な規則的配列による双極子－双極子相互作用に基づくKashaの励起子理論を適用して説明出来る[5]。一方、π電子系としてポリチオフェンを含むＬＢ膜についても検討した結果、ターチオフェンのエステル誘導体では短鎖でもかなり安定な凝縮膜を形成し（図４）、そのＬＢ膜の偏光電子スペクトルを溶液のそれと比較した結果を図５に示す。溶液中でみられる 255, 355 nmの吸収帯はＬＢ膜ではそれぞれ270 と310nmにレッドまたはブルーシフトする。４５度の入射角で測定した偏光特性から、長波長側の吸収帯はチオフェン骨格の長軸に帰属され、その相対強度が減少することからも、長軸が膜面に垂直に近く配向していると考えられる[6]。なお、フェロセン単鎖アミド誘導体の膨張膜（１０ｍＮ／ｍ）と凝縮膜（３０ｍＮ／ｍ）について、１ＫＨｚで測定した電気容量（Ｃ）の逆数を層数に対してプロットするとほぼ直線関係が成りたち（図６）、その傾きに両者の分子配向の相違が反映されている[3]。

$$\frac{1}{C}=\frac{1}{\varepsilon_0 A}\left(\frac{d_{ox}}{\varepsilon_{ox}}+\frac{Nd}{\varepsilon}\right)$$

A = 0.196 cm²

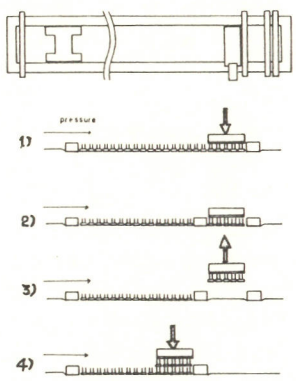


図３．水平付着法．

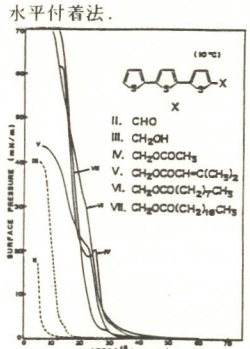


図４．ターチオフェンのエステル誘導体の表面圧－面積曲線．

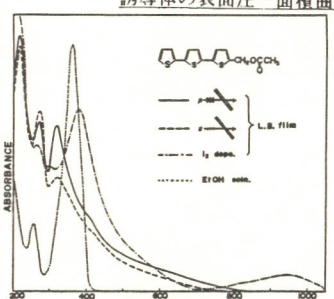


図５．ターチオフェン酢酸エステルＬＢ膜の電子スペクトル．

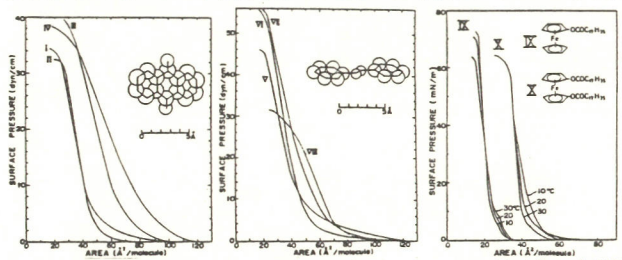


図１．長鎖アントラキノン，アゾベンゼンとフェロセン誘導体の表面圧－面積曲線．

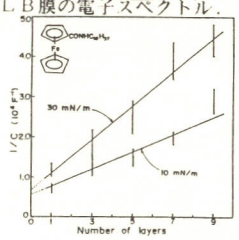


図６．フェロセン単鎖アミド誘導体ＬＢ膜の電気容量．

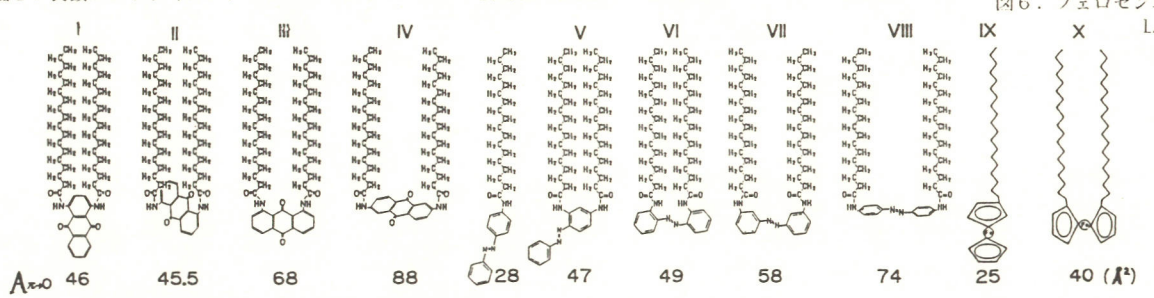


図２．膜中における機能性原子団の様々な配列状態．

H.Nakahara

2）エネルギー移動と電子移動：長鎖シアニン染料をDonorとし、発色団の配向が対称的なアントラキノン長鎖誘導体をAcceptorとする複合累積膜を作成し、DとAの間にアラキン酸塩の累積膜を挿入することによりD－A間の距離dを0～300Åの範囲で変えたり、D層に隣接するA層のアントラキノン染料とマトリックス脂質との混合モル比（1／C）により発色団の二次元平面内での平均距離（R）を変えてDの蛍光のAによる消光を測定した結果、Dの蛍光帯とAの吸収帯に重なりがある場合にはFörster型の共鳴エネルギー移動が実証され、また発色団の配向効果が明らかにされた（図7）[7]。一方、重なりがない場合、DとAの間に炭素数の異なる脂肪酸（C_{14}～C_{20}）を1分子層だけ挿入すると、トンネル電子移動の尺度となる（$I_0 - I_d$）／I_dは温度によらずdに対して指数関数的に減少する。このとき系によっては光照射下でESRシグナルの増加が観測され、さらに暗所でもこれは数時間安定であった（図8）。

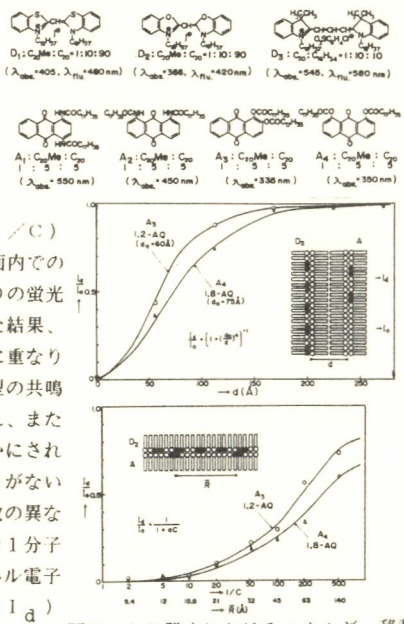


図7．LB膜中におけるエネルギー移動．

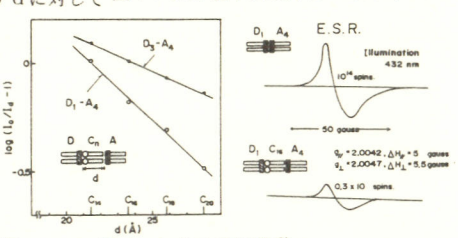


図8．LB膜中における電子移動．

3）混合単分子膜によるJ会合体の形成：非対称な骨格をもつ数種のメロシアニン染料の長鎖化合物について、アラキン酸メチルまたはアラキン酸およびヘキサデカンとの等モル混合物を水面上に単分子膜として展開した場合、一定表面圧下で膜面積は時間とともに指数関数的に減少する。その過程で著しい吸収スペクトルの変化を示し、長波長側に鋭い吸収および蛍光帯をもつJ会合体が形成され（図9a）、その電子遷移モーメントは膜面内で著しい異方性を示した。J会合体の構造として発色団の長軸を膜面に平行にしてレンガ状に積み重ねた幾何学的配置が考えられる。さらにJ会合体からクリスタルバイオレット長鎖誘導体への累積膜中における光励起エネルギー移動を調べた結果、その範囲が著しく拡大されることを見出した（図9b）[8,9]。

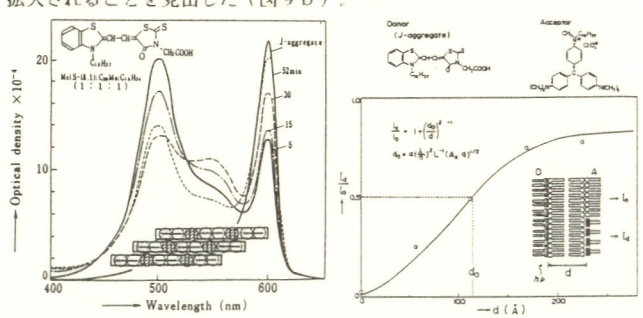


図9．長鎖メロシアニン染料のLB膜中におけるJ会合体形成とエネルギー移動．

4）光異性化反応：LB膜中では容易に発色団の高い局所濃度と特定の配向をとらせることが出来る事から、膜中での特異的化学反応性が期待できる。transアゾベンゼンが平面構造をとり、その長鎖誘導体が凝縮単分子膜を形成するのに対し、cis体では両ベンゼン環がかなりねじれたコンホメーションをとるため膨張型となり、分子占有面積が増大する。溶液中では可逆的な光異性化反応を示すが、LB膜中では分子占有面積が減少する方向のcisからtransへの異性化が優先的に起こり、発色団が密につまって配列したtrans体の膜中ではcis化の反応は抑制される（図10）[10]。しかしながら、適当な二次元的稀釈剤を加えて膜中の発色団の充填状態を緩和すると可逆的な反応を示す傾向がみられた。なお、長鎖スピロピランの一部にはLB膜中でフォトクロミズムを示すものがあるが、さらに反応条件を選ぶとメロシアニン状態でJ会合体を形成し、逆反応が抑制されることも見出された。一方、光異性化反応とは別に、ヘテロ原子を含むトリフェノチアジン類の薄膜の光電気物性も興味深く、そのクロロホルム溶液（赤紫色）に光照射すると青色に変わるが、その長鎖誘導体のLB膜はHClガスにより青色になり、NH_3ガスにより速やかに元に戻る（図11）[11]。これらはセンサーあるいは光メモリーなどの応用が考えられるであろう。

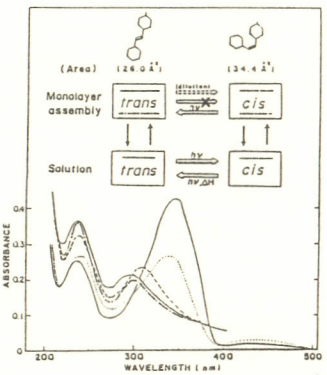


図10．LB膜中における光異性化反応．

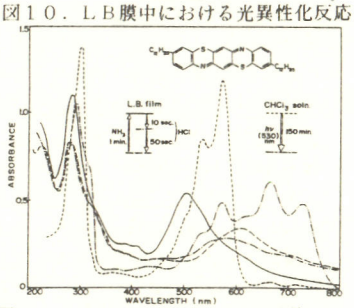


図11．長鎖フェノチアジン誘導体LB膜の可視スペクトル変化．

5）LB膜中における光重合反応：2，4－オクタデカジエン酸は蒸留水上、低温（10℃）では凝縮膜、高温（30℃）では膨張膜となり、中間の20℃では膨張膜から凝縮膜への相転移を示し、またCd^{2+}を含む水相上ではさらに凝縮した膜を与える（図12）。分子占有面積から、膨張膜ではジエン基がほぼ水平に横たわっているのに対し、Cd塩の凝縮膜では垂直に近く配向していると考えられる。LB法を用いると、膨張膜からはX膜が形成されるのに対し、凝縮膜ではY膜性をおびてくる。LB膜中の光重合反応性はバルク結晶に比べて著しく促進され、また生成重合体の1Rスペクトルからその構造に単量体分子の配列状態の相違が反映された[12]。一方、ジアセチレン長鎖脂肪酸について、通常のLB法と水平付着法により形成された累積膜の光重合を比較した結果、その可視スペクトルに反応性の違いがみられ（図13）、また光電子スペクトルの測定から（図14）、重合の進行に伴いイオン化ポテンシャルが6.8から5.0 eV に低下することが分かった[13]。

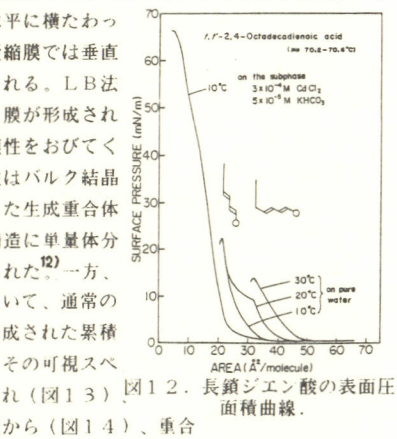


図12．長鎖ジエン酸の表面圧面積曲線．

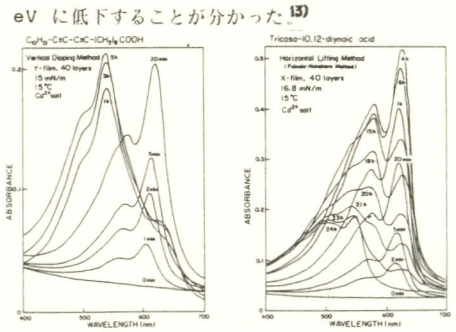


図13．ジアセチレン長鎖脂肪酸LB膜の光重合による可視スペクトル変化．

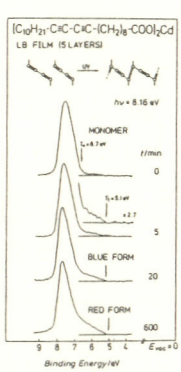


図14．光重合に伴う光電子スペクトル変化．

1)K.Fukuda,H.Nakahara,T.Kato,J.Colloid Interface Sci.,54,430(1976).
2)H.Nakahara,K.Fukuda,J.Colloid Interface Sci.,93,530(1983).
3)H.Nakahara,M.Sato,K.Fukuda,Thin Solid Films,133,1(1985).
4)H.Nakahara,K.Fukuda,J.Colloid Interface Sci.,69,24(1979).
5)H.Nakahara,K.Fukuda,J.Colloid Interface Sci.,83,401(81);98,555(84)
6)中原，中山，尾野，福田，日化第52春季年会（京都，1986）．
7)H.Nakahara,K.Fukuda,Thin Solid Films,99,45(1983).
8)H.Nakahara,D.Möbius,J.Colloid Interface Sci.,in press(1986).
9)H.Nakahara,et al.,J.Phys.Chem.,in press(1986).
10)中原，福田，下村，国武，日化第51秋季年会（金沢，1985）．
11)中原，福田，西，日化第53秋季年会（名古屋，1986）．
12)K.Fukuda,Y.Shibasaki,H.Nakahara,Thin Solid Films,133,39(1985).
13)中原，福田，関，井口，第35高分子年次大会（京都，1986）．

YS2　　ポリイミド超薄膜の作製とその電気特性

東京工業大学工学部　　今井淑夫

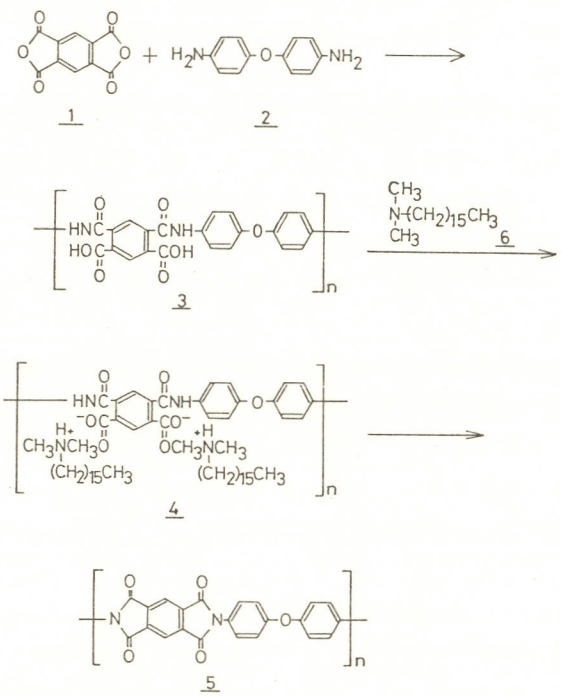
1．はじめに

ポリイミドは高耐熱性絶縁材料として特に電気電子産業分野で多用されている材料であるが、素子の小型化、高集積化に伴い、　より薄いポリイミド膜が要求されてきている。ポリイミド薄膜の作製法としてはスピンコート法が最も一般的であるが、充分に薄い膜を得ることができない。最近、ドライプロセスである真空蒸着重合法が開発され注目を集めている。演者らは、ＬＢ法を使用して４Å単位で膜厚を制御できるポリイミド累積膜の作製に成功した。本講演においては、ＬＢ法と真空蒸着重合法によるポリイミドの超薄膜化法について紹介し、併せてこれらの超薄膜の電気特性についても述べる。

2．ＬＢ法による超薄膜化[1－3]

ポリイミド5は一般に有機溶媒に不溶であり、また熱的に不融であるため、その前駆体であるポリアミド酸3の段階で成形し、こののの加熱処理もしくは化学的処理（無水酢酸－ピリジン系などを用いる）よりポリイミド5に転化する方法が採用されている。演者らは、ＬＢ法の技術を応用することによりポリイミド5の超薄膜化を達成した。本法は次の三段階からなっている。すなわち、１）ポリアミド酸3と長鎖アルキルアミン6から得られるポリアミド酸アルキルアミン塩4を水面上に展開すると気／水界面で4の単分子膜が形成されること、２）この4の単分子膜がガラス、　シリコンなどの基板上に累積可能であること、３）この4の累積膜を無水酢酸－ピリジン溶液中で処理するとポリイミド5の累積膜に転化することの三段階である。

まず第一段階では、テトラカルボン酸二無水物1とジアミン2とからジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）を溶媒としてポリアミド酸3を合成し、試料とした。この3と6から得られるポリアミド酸アルキルアミン塩4の希薄溶液［１ｍｍｏｌ／Ｌ（ＤＭＡｃ：ベンゼン＝　１：１）］を水面上に展開し、表面圧－表面積特性を測定したところ、図１のように、きれいな曲線が得られ（崩壊表面圧が４０ｄｙｎｅ／ｃｍ、極限面積が１３８Å^2）、4が単分子膜を形成していることがわかった。この極限面積の値は分子模型により得られる4の面積とほぼ一致することから、4の単分子膜は水面上に芳香環が横たわった構造をとっているものと推測される。



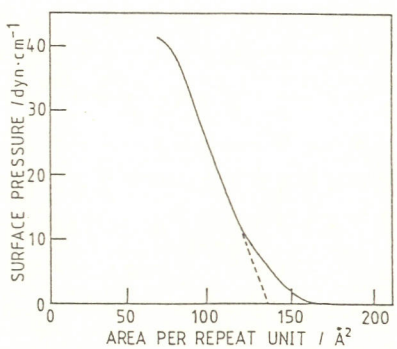


図１　ポリアミド酸アルキルアミン塩単分子膜の表面圧－表面積特性

次の第二段階では、上述のようにして得られた4の単分子膜を垂直浸漬法により基板上へ累積した。累積はＺ型で進行し、累積層数とＵＶスペクトル（２５８ｎｍ）の吸光度との間に直線関係が成立したことから、基板上にきれいに4の累積が行われたことを示している。また、累積膜のＩＲスペクトルは4の構造であることを支持している。なお、基板面に対して4の長鎖アルキル基は垂直に立っておらず、およそ５０°傾いていることがわかった。

Yoshio Imai

最後の第三段階では、上述のようにして調整した4の累積膜を無水酢酸－ピリジンの混合溶液中に約１５時間浸漬することによりポリイミド5への転化を行った。この処理の後、累積層数とＵＶスペクトル（２８４ｎｍ）の吸光度との関係を調べたところ、やはり直線となり、4の累積膜の構造が5に転化した後でも、そのまま維持されていることがわかった。ＩＲスペクトルにおいては、長鎖アルキル基に基ずく吸収が消失し、新たにイミド基の特性吸収が観察されたことから、この処理により4から5への転化が完結したことを示している。Ｘ線回折法、触針法、エリプソメトリーにより、ポリイミド5の累積膜は一層あたり約４Åという非常に薄くて均質な累積膜から成っていることがわかった。

電気特性測定用の試料は、スライドガラスに下部電極としてＡｌを真空蒸着した基板上にポリイミド薄膜を作製し、上部電極としてＡｌを真空蒸着して用いた。一般にＬＢ膜の静電容量Ｃと累積層数Ｎとの間には次の関係式が成立することが知られている。

$$1/C = 1/Cox + (1/Cm)N$$

ただし、Ｃｏｘは下部電極上の酸化膜の容量、Ｃｍは単分子膜の容量である。ポリイミド累積膜について測定したところ、図２のように、１／Ｃと層数Ｎとの間に直線関係が見られ、良好な累積が行われていることがわかる。１層あたりの膜厚４Åを使ってこの直線の傾きから比誘電率を求めると約３．３となり、5の型のポリイミド樹脂における値と一致する。ポリイミド累積膜は低電界（約10^5Ｖ／ｃｍ以下）では電流が電圧に比例するオーミックな特性を示し、その抵抗率は膜厚に大きく依存せず、１層－３０層の範囲で$10^{14}-10^{15}$ｏｈｍ．ｃｍであった。また、この測定において10^6Ｖ／ｃｍ以上の電界印加においても試料は破壊せず再現性のある特性が得られることから絶縁破壊強度は10^6Ｖ／ｃｍ以上と考えられる。

以上で述べてきたポリイミドの超薄膜化法の特徴は、単分子膜形成の手段として長鎖アルキルアミンの助けを借り、イミド化処理の際にこれを除去してポリイミドの単分子膜、累積膜を形成させる点にある。本法によれば、従来法では達し得なかった１層あたりの膜厚が４Åという高分子超薄膜が得られること、累積回数を変えることにより任意の膜厚の超薄膜が得られること、さらに在来の低分子有機化合物のＬＢ膜の問題点であった機械的強度と耐熱性（２００℃まで）を大幅に改善することができることなど利点があり、今後の応用展開が期待される。

なお、上北らはポリアミド酸の長鎖アルキルエステルを用いてＬＢ法により単分子膜、累積膜を得、ついで加熱処理によりポリイミドの超薄膜に転化する方法を提案している[4]。

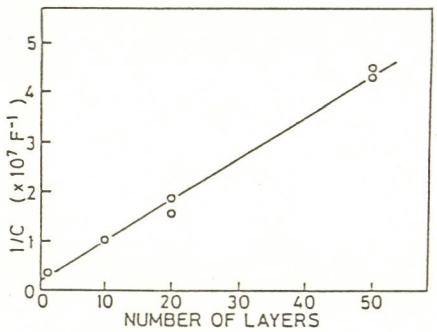


図２　ポリイミド累積膜の静電容量－累積層数特性
（ｆ＝１００Ｈｚ）

３．真空蒸着重合法による超薄膜化[5、6]

高橋らは、真空蒸着重合法によりポリイミドの薄膜を得る新しい方法を開発した。具体的には、テトラカルボン酸二無水物1とジアミン2を高真空下で加熱して基板上に蒸着させ、ついで蒸着後のポリアミド酸3の薄膜を２００℃で加熱処理してポリイミド5に転化させる方法である。

電気特性測定用の試料は、Ａｌ電極を真空蒸着したスライドガラス上に蒸着重合によりポリイミド膜（膜厚５ミクロン）を形成させ、さらに上部電極としてＡｌを真空蒸着したものである。誘電率、誘電正接、および体積抵抗率の温度依存性を調べた結果、いずれの値も従来法で作製したポリイミド”Ｋａｐｔｏｎ”フィルムと同等の特性を示すことがわかった。

この真空蒸着重合法は、ドライプロセスの故に（有機溶媒を使用しないため）含有不純物の極めて少ないポリイミド薄膜が得られること、膜厚の制御が容易であることといった利点を有している。

文献

1) M. Suzuki et al., Chem. Lett., 1986, 395.
2) M. Kakimoto et al., Chem. Lett., 1986, 823.
3) 鈴木正明ほか，電気学会論文誌，A106，No.9，000 (1986).
4) 上北正和ほか，第１回コロイドおよび界面化学特別討論会要旨集，109 (1986).
5) 高橋善和ほか，真空，28，440 (1985).
6) 高橋善和ほか，電気学会絶縁材料電子材料合同研究会資料，EIM-85-49，EFM-85-28 (1985).

YS3

情報変換有機機能膜の設計 ——導電性高分子を素材として——

京大工　彌田智一

1 はじめに

電極反応を利用した有機二次電池、ＥＣＤ素子、整流素子、光電池、センサー等は、エネルギー形態および情報形態の相互変換機能として包括され、修飾電極の特徴が最大限に発揮される分野である。その機能発現は、電極表面処理、表面修飾材料、修飾方法等の調製法に負うところが大きい。本報で取り扱う導電性高分子はその高い電導性に加えてドーピング特性（主鎖の部分的酸化還元に伴うドーパントの捕捉と放出）を備えており、本来の合目的合成金属材料の旗手としてのみならず電気化学的に活性な機能性素材として広範に応用展開されてきた。[1] 特に、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は、電極被覆膜として得られる調製の容易さと熱的・化学的安定性に優れており、修飾電極材料や機能膜材料として従来の素材にない特異的機能が期待される。ここでは、情報変換機能電極・膜の設計をめざし、導電性高分子材料の機能化・複合化・材料化について概括する。

導電性高分子の応用形態は、(1)単独でその機能を利用する方法、(2)モノマーまたはポリマーの化学修飾による方法、(3)ドーピングを利用した機能複合化方法に分類される。

2 導電性高分子の機能膜への展開

(1) 導電性高分子の機能性

ポリアセチレン、ポリピロール(PPy)、ポリチオフェン、ポリアニリンの電気化学的ドーピング・脱ドーピングを利用した電力容量密度の高い有機二次電池は、導電性高分子の応用例として最も古くから行なわれてきた。[2] 可逆的酸化還元に伴う色調変化によるＥＣＤ素子への応用がいくつか報告されている。[3] これらは、重合性モノマーの誘導化によってレドックス電位と色調変化を制御することができる。さらに、半導体電極・光触媒の光アノード溶出反応を抑えて電解液のレドックス対にホールを輸送する表面保護膜としてCdS, Si, GaAs等の光アノード電極の安定化に有効である。[4] PPy被覆電極反応の選択性をFe^{2+}-チオニン系の光ガルバニ電池の暗極に利用し、チオニンアニオンラジカルの酸化よりもFe^{3+}の還元が優先することにより光アノード電流と起電力の増加が報告されている。[5] このような電極反応選択性は、有機電解合成の作用極として有用である。[6] Murrayらは、PPy膜のレドックスによる膜内正電荷の生成・消滅を外部制御型イオン透過膜に利用した。[7] 導電性高分子の光機能としては、ポリアセチレンの光ドーピング、[8] PPyやポリチオフェンの光電変換機能等も報告されている。以上のことは、導電性高分子が多様な機能を発現する新素材としての有用性を示すものであり、後述する機能化・複合化によって一段と機能展開されるものである。

(2) 導電性高分子のドーピング過程による機能化

PPy、ポリチオフェン、ポリアニリン等の導電性高分子は、モノマーの酸化電位より生成したポリマーの酸化電位の方が低いため、主鎖の部分的酸化によるアノード・ドーピングが酸化重合反応と同時に進行する。この重合反応の際のドーピングは、マトリックスの生成過程であるため、ドーパントは必ずしも支持電解質の対アニオンでなくても負電荷を有する分子でも構わないはずである。このデリミティブな考えに基づき、重合時にアニオン性機能分子を共存させることにより、機能分子を捕捉した導電性高分子膜が得られる。これら電気化学的に修飾された導電性高分子の調製と機能について以下詳述する。

本方法は、R. Noufiによって PPy電極を$Fe(CN)_6^{3-}$水溶液中、電気化学的ドーピング・脱ドーピングを繰り返すとドーパント交換反応によって、$Fe(CN)_6^{3-}$がPPyマトリックスに捕捉されることを報告して以来、[9] いくつかのグループにより精力的に研究されている。われわれも本方法を独立に開発し、導電性高分子の機能化法を主に水溶液中の電解合成によって体系的に整理した。Table 1に示したように、広範囲にわたるアニオン性機能分子を対象にした。[10] 解離度の大きいアニオン性機能分子ならば高分子でも重合時にドープされ固定される。アニオン性高分子の場合、低分子ドーパントを捕捉したPPy膜に比べて機械的強度が2~5

Table 1　Functional PPy doped with anionic functional molecules

functional dopant	charge	functions
anthraquinone-2-sulfonate	sulfonate	ECD
$Lu(PTS)_2$	sulfonate	ECD
$Fe(BPS)_n(BP)_{3-n}$ n=2,3	sulfonate	ECD
$Ru(BPS)_n(BP)_{3-n}$ n=2,3	sulfonate	ECD, photocell
$MTPPS_4$ M=H_2,Zn,Pd	sulfonate	photocell
rose bengal	carboxylate	photocell
indigo carmine	sulfonate	photocell
PVSK	sulfate	charge-controllable membrane
PSSNa	sulfonate	charge-controllable membrane
Nafion	sulfonate	charge-controllable membrane
polynucleotide	phosphate	nucleic acid sensor
nucleotide	phosphate	nucleic acid sensor
$PtCl_4^{2-}$	$PtCl_4^{2-}$	highly-dispersed metal
$AuCl_4^-$	$AuCl_4^-$	highly-dispersed metal
RuO_4^- *	RuO_4^-	water oxidation
FePTS **	sulfonate	oxygen reduction
$MTPPS_4$ *** M=Fe,Co,Mn	sulfonate	oxygen reduction
polytungstate	polytungstate	ECD

PTS=phthalocyaninetetrasulfonate, BP=bathphenanthroline, BPS=BP-disulfonate, $TPPS_4$=tetra(4-sulfophenyl)porphyrin, PVSK=potassium poly(vinylsulfate), PSSNa=sodium poly(styren-4-sulfonate).
*by R. Noufi (J. Electrochem. Soc., 130, 2127 (1983)), **by A. J. Bard et al. (ibid., 131, 687 (1984)), ***by H. Tamura et al. (Chem. Lett., 1983, 1821).

TOMOKAZU IYODA

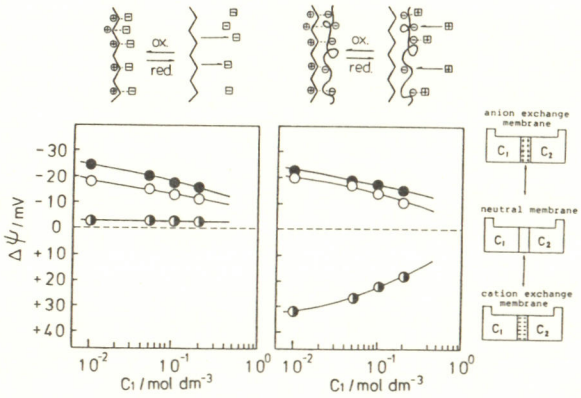
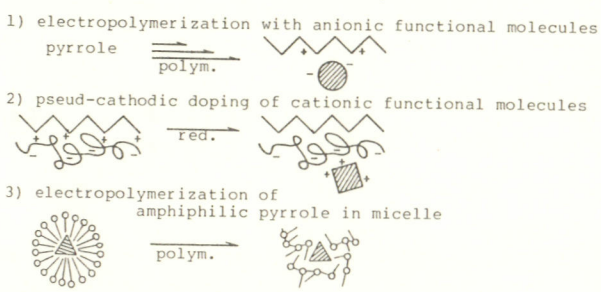


Fig. 1. The polarity changes of the fixed charges in the PPy/ps membrane (left) and the PPy/PVS membrane (right) for the oxidized and the reduced states, which were suggested by the membrane potential (Δψ) measurement in KCl-concentration cell.[15] (●): the prepared membrane, (◑): the reduced membrane at -1.0 V vs. SCE, (○): the oxidized membrane at +2.0 V. The negative Δψ meant the existence of a fixed positive charge in the membrane.

倍に増加した。得られたPPy膜は稠密かつ平滑な構造をしており、捕捉されたポリマードーパントと部分酸化したPPy鎖がポリイオンコンプレックスを形成していることが示された。さらに、捕捉されたアニオン性高分子は、PPyを還元しても放出されなかった。この場合、膜内の電気的中性を保つため、支持電解質の対カチオンが進入する疑カソードドーピングが認められた。このことは、膜電位測定からも確められた(Fig. 1)。[11] このような膜は、charge-controllable membraneとして選択的イオン透過膜やイオン交換体の特性を外部から制御できる膜素材となり得る。還元時の疑カソードドーピングを利用してカチオン性機能分子の吸着固定を行なった。[12] また、脱ドープ処理したPPy膜をアノードに、ポリアニオンを捕捉したPPy膜をカソードに用い、電解液中の脱塩を行なった。[13] 脱塩後、逆電解することにより両電極は可逆的に再生される。一方、直接アノードドーピングを利用しないが、長鎖アルキル基をもつピロールを界面活性剤に水溶液中、非イオン性機能分子を可溶化後、電解酸化重合によって非イオン性機能分子を捕捉することができる。以上、導電性高分子の電気化学的機能化は直接アノード・ドーピングを利用したアニオン性機能分子だけでなく、アニオン性高分子を捕捉した導電性高分子の疑カソード・ドーピングによるカチオン性機能分子、さらに両親媒性モノマーのミセル形成を利用した非イオン性機能分子に対しても可能なことを明らかにした。



3 導電性高分子の複合材料化[14]

前節で紹介した導電性高分子の機能化は、今後さらに展開されるであろうが、やはり他の導電性材料に比べて扱いやすい点が最大の利点となっている。一方、これらの実用化のためには機械的強度の向上が必要不可欠である。材料の構造とモルホロジーを改良した新規な導電性高分子を探索する一方で、既存の材料との複合化が有効な手段となる。本報では、後者の考え方に基づいて複合化方法を紹介する(Table 2)。PPy等は対応するモノマーの電解酸化重合によって電極被覆膜として得られるが、ルイス酸、ハロゲンガスによる化学的酸化重合法ではポリマーは不溶性の粉体として得られ、成型・製膜が不可能であった。ポリアセチレンにおいても白川法による膜形成が報告されて以来、飛躍的に発展したように、化学的に重合させ複合化する方法は特に重要と考えられる。

Table 2 Conducting polymer composite films

複合化方法	導電性高分子	複合化材料	機能
化学的酸化重合	ポリピロール	セルロース	機械的強度の向上
	ポリピロール ポリアニリンなど	汎用高分子	機械的強度の向上 透明導電性フィルム
	ポリピロールなど	Nafion	機械的強度の向上
電解酸化重合	ポリピロール	p-トルエンスルホン酸	機械的強度の向上
	ポリピロール ポリチオフェンなど	汎用高分子 強誘電性高分子	機械的強度の向上 透明導電性フィルム 異方性導電性フィルム
	ポリピロール	PVC	機械的強度の向上
	ポリピロール	PVA	機械的強度の向上
	ポリピロールなど	Nafion	機械的強度の向上
	ポリピロールなど	アニオン性高分子電解質	機械的強度の向上 膜内電荷制御
	ポリピロール	ポリスチレン	グラフト共重合による複合化
	ポリアセチレン	ポリピロール	ポリアセチレンの安定化
	ポリアセチレン	ポリN-メチルピロール	ヘテロ接合
	ポリピロール	ポリN-メチルピロール	ヘテロ接合
	ポリピロール	高分子ルテニウム ビピリジル錯体	修飾電極
高分子反応	ポリピロール	フェロセン	修飾電極

参考文献は 1)参照.

4 おわりに

導電性高分子の機能性については、他にも半導体電極との接合、[15] 導電性高分子間のヘテロ接合、[16] 導電性LB膜、[17] 等、素材としての特徴を発揮する領域はますます拡がっていくだろう。本稿では、機能発現のための調製法を中心に紹介したが、各系の機能性および問題点についても併せて述べる。

参考文献

1. T. Shimidzu and T. Iyoda, Membrane, 11, 71 (1986).
2. "Abstracts of International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals", (1986).
3. "導電性高分子とその応用" 高分子同能性講座 (1985)
4. T. Iyoda and T. Shimidzu, Kagaku, 39, 715 (1984).
5. A. S. N. Murthy and K. S. Reddy, J. Electrochim. Acta, 28, 473 (1983).
6. U. A. Afanas'ev, A. F. Makarov, M. L. Khidekel, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 1982, 953.
7. P. Burgmeyer and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., 147, 339 (1983).
8. 篠原, 相澤, 白川, 電気化学協会春季大会 p33 (1985)
9. R. Noufi, D. Tench, and L. F. Warren, J. Electrochem. Soc., 128, 2596 (1981).
10. T. Shimidzu, T. Iyoda, and K. Fukui, Ann. Rep. Jpn. Chem. Fiber Res., 42, 79 (1985).
11. T. Iyoda, A. Ohtani, T. Shimidzu, and K. Honda, Chem. Lett., 1986, 687.
12. T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda, and K. Honda, J. Chem. Soc., Chem. Commun., in press.
13. item., ibid., in press.
14. T. Iyoda, T. Shimidzu, Kagaku, 40, 686 (1985).
15. O. Inganas, T. Skotheim, and I. Lundström, Phys. Scripta, 25, 863 (1982).
16. H. Koezuka, K. Hyodo, and A. G. Macdiamid, J. Appl. Phys., in press.
17. T. Iyoda, M. Ando, T. Kaneko, A. Ohtani, T. Shimidzu, and K. Honda, Tetrahedron Lett., submitted.

YS4

OPC感光体における分子設計について

株式会社 リコー 複写技術研究所　酒井　清

1. 緒言

電子写真法は、現在、複写機、レーザープリンター等に、広く使用されている。これに用いる感光体は、従来、セレン、硫化カドミウムなど無機物質が用いられてきたが、優れた光電変換能を持った有機物質の出現により、有機光導体（OPC）が実用化されている。その代表的なものは、

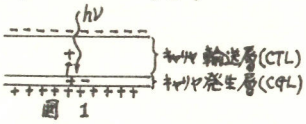
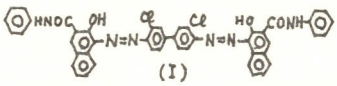


図 1

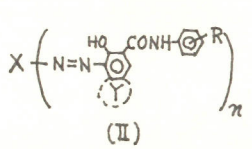
図1に示す、キャリヤ発生層と、キャリヤ輸送層からなる機能分離積層OPCである。OPCの感度、及び分光感度はCGLに用いる材料によって異る。本講演では、CGL材料として、アゾ顔料をとりあげ、その構造と電子写真感度の関係について述べる。顔料では、分子構造、分子間相互作用、結晶構造を考慮する必要があるが、機能を発現するための分子設計という意味では興味深いものがある。

2. アゾ顔料の分子構造的考察

アゾ顔料をOPCに用いた最初の例は、IBM社のクロルダイアンブルー[1]（(I)以下、CDBと略す）である。


(I)

CDBの構造的特徴は、1）アゾ成分は比較的大きなπ電子系を持つビフェニル構造であること。2）カップラー成分は、2-ヒドロキシ-3-フェニルカルバモイルナフタレン（ナフトールAS系カップラー）を用いており、この構造は、分子内、分子間の水素結合を形成しやすい構造であること。が挙げられる。特に後者は、フタロシアニン顔料、縮合多環系化合物と比較し、特異的なものである。一方、OPC感光体の感光特性に期待されるものは、1）実用的に十分な感度を有すること。及び、2）光源に応じ、分光感度を任意に制御できること。が挙げられる。後者は、螢光灯、ハロゲンランプ、LED、レーザダイオード等、種々な光源を用いる複写機、プリンターに適応するOPC感光体を開発する上で考慮すべきことである。今、CDBを、一般式(II)で表わされるアゾ顔料と考えると、分光感度、即ち、分光吸収は、主として、X及びYによって決ってくるものと思われる。一方、フタロシアニン系顔料では、


(II)

結晶型によって電子写真感度が異ることから[2]、分子間相互作用が、電子写真感度に影響をあたえるものと予想される。一般式(II)の構造をみるに、アゾ共鳴による平面的な電子及び、オキシ-アゾ又はケト-ヒドラゾ、アミド結合による、水素結合を介した分子間相互作用が考えられる。水素結合による分子間相互作用は、X, Yのみならず、Rによっても大きく変化すると予想され、X, Y, Rを適切に選ぶことにより、分子間相互作用の制御、感度の制御が期待された。

3. フェニルカルバモイル基の核置換基効果

一般式(III)で示される、ターフルオレノンをアゾ成分とし、ナフトールAS系カップラーをカップリング成分とするジスアゾ顔料の核置換基（フェニルカルバモイル基）効果について調べた[3]。結果を表1に示す。これらは、CTLのキャリヤ輸送材料として、ターエチルカルバゾール-3-アルデヒド 1-メチル-1-フェニルヒドラゾンを用いた、積層OPCの結果である。置換基によっては、帯電々位（V_0）低いため、完全に比較することはできないが、置換基により、感度（$E_{w1/2}$）が異るのは明瞭である。感度をより厳密に比較するため、λ_{max}での感度を示したのが、$E_{m1/2}$である。この測定では、初期電位を-800Vに設定した。$E_{m1/2}$を置換基R_2のハメット定数に対し、プロットしたのが図2である。これと、アミドカルボニルのCO伸縮振動による赤外線吸収を、R_2のハメット定数に対し、プロットした図3と比較するのは興味深い。置換基R_2が電子吸引性になる程、COの伸縮振動が高波数になることは、電子的効果として当然であるが、この傾きは、Freedman[4]がアセトアニリドにおける環上置換基の効果を希薄溶液中で検討したものよりも小さく、電子吸引性になるに従い、水素結合が強くなっていると考えられる。電子写

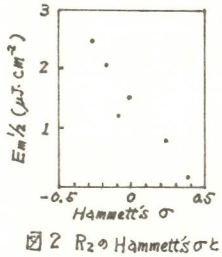


図2 R_2のHammett's σと感度の関係

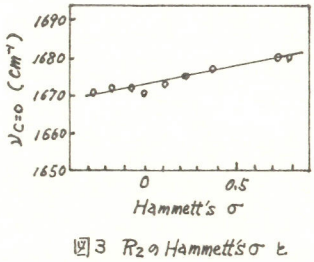


図3 R_2のHammett's σと $\nu_{C=O}$ の関係

R_1	R_2	V_0 (Volt)	$E_{w1/2}$ (lux·sec)	λ_{edge} (nm)	λ_{max} (nm)	$E_{m1/2}$ (μJ·cm²)
H	H	-1064	3.3	673	610	1.62
H	2-OCH₃	-2	—	658	—	—
H	3-OCH₃	-14	2.0	673	—	—
H	4-OCH₃	-1246	4.4	678	620	2.44
H	2-CH₃	-1090	1.3	665	620	0.64
H	3-CH₃	-990	2.7	682	620	1.20
H	4-CH₃	-1258	4.7	674	620	2.04
H	2-Cl	-690	0.6	650	590	0.19
H	3-Cl	-466	0.4	655	590	0.20
H	4-Cl	-844	1.6	668	640	0.86
H	2-NO_2	-1192	8.4	684	640	4.90
H	3-NO_2	-48	1.4	678	—	—
H	4-NO_2	-8	—	665	—	—

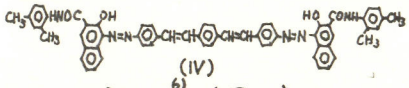
表1（III）の電子写真感度－置換基R_2の効果－

SAKAI　KIYOSHI

真感度も、置換基R_2の電子吸引性が強くなるに従い、高くなっている。アセトアニリドの単結晶が、アミドカルボニルの酸素と水素の分子間水素結合によってダイマーを形成し、このダイマーを単位として結晶化が進行しているという反佐らの報告[5]と併せ考えると、顔料(III)の感度は、分子間水素結合の影響を強く受けるものと思われる。このことは、例えば、カップラーとして、2-ナフトール、又は、N-メチル体(III)で$R_1 = CH_3$)を用いた顔料が、ほとんど感度を示さないことからも支持される。表1からも明らかなように、R_2の電子吸引性だけで決まるものではないが、フェニルカルバモイル基の核置換基の種類により、感度が数倍も異ることが判り、CGL材料開発の有力な手段であることが判明した。

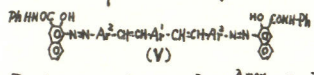
4. アゾ成分による分光感度の制御

ジスチリルベンゼンをアゾ成分とする顔料(IV)が高感度であることは、比較的早く判っていた。そこで、ジスチリルベンゼン及び、アゾ基の結合様式を変えたアゾ顔料群を



(IV)

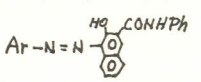
合成し、その分光吸収、分光感度の変化について調べた[6]。結果を表2に示す。アゾ基がメタ位に結合した顔料(V-b, V-e, V-h)は、λmaxが最も短波長である。一方、全てがパラ位で結合した(V-a)が最も長波長であり、他のものはこの間にある。これらは、ベンゼン環上での、発色団の共鳴の有無により説明できる。したがって、表3に示す、単位発色団のλmaxとよい一致をみる。一方、分



(V)

Pig. No.	Ar¹	Ar²		λmax (nm)	Ex10⁻⁵
V-a			p	572	6.35
V-b			m	493	2.99
V-c			o	517	2.99
V-d			p	557	4.85
V-e			m	490	2.73
V-f			o	510	3.11
V-g			p	555	4.25
V-h			m	490	2.77
V-i			o	510	3.25

表2 置換様式による吸収スペクトルの変化

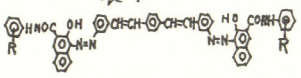


Ar	λmax(nm)	Ex10⁻⁴
	488	1.31
-CH=CH-	553	2.01
-CH=CH-	491	1.45
-CH=CH-	510	1.52

表3 単位発色団の吸収スペクトル

R	λedge (nm)	Vo (volt)	Ew½ (lux·sec.)
H	576	-658	0.8
2-OMe	572	-706	49.4
3-OMe	563	-591	13.2
4-OMe	575	-930	32.3
2-Me	555	-213	8.8
3-Me	559	-655	17.7
4-Me	577	-860	19.4
2-Cl	562	-381	4.6
3-Cl	563	-556	6.4
4-Cl	584	-18	13.1
2-NO_2	578	-856	5.3
3-NO_2	564	-21	8.1
4-NO_2	573	-684	5.1
2-OEt	574	-740	23.4
3-OEt	564	-566	8.3
4-OEt	567	-116	13.0
2-Et	564	-927	72.9
4-Et	577	-812	21.6

表4

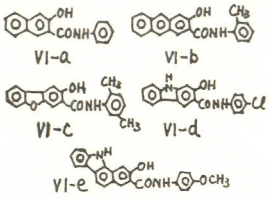


の置換基(R)効果

予吸光係数は、Ramart-Lucasの一般則に従い、それぞれの吸収の重なりに近くなっている。これらの顔料の分光感度は、固体状態の分光反射スペクトルに一致するが、中でも、(V-b)は、吸収が短波長であるにもかかわらず、感度が高いことが見出された。(V-b)の構造において、フェニルカルバモイル基の核置換基の効果を調べたのが表4である。これらのことから、比較的短波長に感度を有するCGL材料の開発が可能となった。

5. カップラー成分による分光感度の制御

最近、注目されている技術の1つに、半導体レーザ(LD)を用いたレーザプリンターがある。LDの発光波長は除々に短くなってきたものの、現在実用化されているものは、780～800 nmのものが最も短い。この領域に感度を有するOPCを開発するために、前記一般式(II)における、X, Y特にYについて、その吸収波長を調べた。Xとしては、比較的吸収波長の長いトリフェニルアミン()を、カップラーとして図4に示すものを用いた[7]。合成されたトリスアゾ顔料(VII：記号はカップラーに対応する)の溶液、非晶質及び、結晶状態における吸収極大を表5に示す。単分子の吸収スペクトルを示す溶液状態のスペクトルでは、共役系の広がったことによる深色シフトが観察され、特に、アントラセン構造を持つ(VII-b)の吸収が最も長波長である。一方、固体状態のスペクトルは、溶液状態のそれに比し、浅色又は深色しているものがあり、カップラーの構造により分子間相互作用が異るものと思われる。特徴的なのは(VII-e)の顔料である。溶液状態と結晶状態では、100 nmも長波長にシフトしており、このことは、図5に示すような、カルバゾール環N-Hを含む分子内水素結合をドナイビングホースとした、分子間相互作用と推察されている。(VI-e)の構造をもつカップラーを用いたトリスアゾ顔料(VII)において、フェニルカルバモイル基の核置換基の、吸収スペクトルに及ぼす影響について調べたところ、溶液、非晶質のスペクトルでは、ほとんど差はないが、結晶状態のスペクトルに大きな差が認められた。これらの挙動は、トリフェニルアミン系アゾ顔料特有のものであり、他のアゾ成分では顕著に認められないことから、トリフェニルアミンの構造が何らかの寄与をしているものと思われるが、詳細なことは判っていない。以上のことに基づき、780～800 nmに感度を持つOPCが開発された。



VI-a VI-b VI-c VI-d VI-e

図4 使用したカップラー

Pig. No.	λmax (溶液)	λmax (非晶質)	λmax (結晶)
VII-a	571	622	640
VII-b	622	637	603
VII-c	617	553 670s	564 670s
VII-d	581	548 650s	560 670s
VII-e	604	652	705

表5  (VII)
の吸収スペクトル

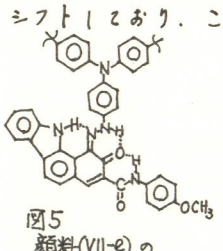


図5 顔料(VII-e)の分子内水素結合

1) 特開昭 47-37543
2) 熊野, 電子写真学会誌, 22, 111 (1984)
3) 橋本, 電子写真学会シンポジウム予稿集, 7 (1985)
4) H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 82, 2454 (1960)
5) 反佐, 柏野, 飴江, 日化予44回秋季大会予稿集I, 139 (1981)
6) 佐々木, 日化, 1986 (3), 379 (1986)
7) 太田, リコーテクニカルレポート, 8, 14 (1982)

YS5

a-Si/a-SiGe$_x$多層膜の光電物性－材料設計－

東工大 総合理工　白井　肇　田辺顕人　小田俊理　清水　勇

1．はじめに

SiH_4のグロー放電分解法で作製したアモルファス・シリコン（a-Si:H）はその優れた光伝導性から、太陽電池、電子写真感光体、各種イメージデバイスに応用されて、結晶半導体にない特徴を活かしてさらにその応用分野の拡張が期待される。ここで、アモルファス半導体では大面積均質薄膜形成、構造の柔軟性による自由なバンドギャップ(Eg)の調整が可能なこと、などが結晶半導体にない特徴としてあげられる。同時に、この構造柔軟性は異なる化学組性の薄膜を接合する場合にも、接合面における各構成元素の化学結合を調整することによって、新らたに欠陥を生成することなく積層することが可能なことを示唆する。事実、a-Si/a-SiNx系で数原子層単位で極めて均質性の高い超薄膜とその多重積層構造が容易に形成されることが確認されている[1]。さらに、その応用としてX線回折格子膜[2]、超格子構造による量子サイズ効果を利用した特性の制御[3]、変調ドーピング効果[4]、電子－正孔の分離効果などが提案されている[5]。これらの多くは結晶半導体における超構造効果をそのままアモルファス半導体でも試したものと理解されがちであるが、本来アモルファス態の構造柔軟性を考えると、構造の“化学的変調”の可能性は材料固有の特長であり、それにより人工的に望ましい“特性を設計”できるものと期待される。すでに、この期待はカルコゲナイド膜を用いた撮像素子用感光膜として実現されており[6]、これを発展させることによって“原子単位で材料を設計”する技術が開拓されつつあるものと確信している。

本報告では、その内の一つの試みとして、それぞれEg値の異なるa-Si,a-SiGe$_x$膜を多重積層し、新しい光伝導性を人工的に設計、試作した結果を紹介する。

2．多層膜の作製とその評価

a-Si,a-SiGe$_x$膜は、それぞれSiF_4+GeF_4を原料ガスとし、原子状水素を還元反応制御剤とした新しい成膜技術、ＨＲ－ＣＶＤ法（Hydrogen Radicl enhanced Chemical Vapour Deposition)[7] を用いた。堆積されたa-Si/a-SiGe$_x$多層構造はX線回折によりその積層周期を確認した。

a-Si/a-SiGe$_x$多層膜の電気伝導（σ_d S/cm）、光伝導度（$\Delta\sigma_p$ S/cm)は、膜厚に垂直方向及び水平方向いずれについても測定した。また、電子、及び正孔に関する輸送特性、緩和特性はtime-of-flight法を用いて観測した。

3．a-Si/a-SiGe$_x$多層膜による長波長光感度の拡張

最適化された条件で得たa-Si:H膜のEg値は～1.7eVであり、波長670nm以上の長波長光には吸収が少なく高い光応答は期待できない。他方、最近の要請は800nm程度のダイオードレーザ光に高い感度をもつ材料の出現が望まれる。この要請に答えるためにはEg<1.5eV程度のバンドギャップの小さい材料が必要となる。最近、この目的のための材料としてa-SiGe$_x$膜の高品質化が計られ、SiH_4-GeH_4[8]、あるいは SiF_4-GeF_4-H_2[9]混合ガスから、それぞれa-Si:H膜に相当する程の高品質膜の作製が可能になった。

しかし、これらの膜ではバンドギャップの低下と同時に電気伝導度が増加し、光電変換膜として必要な暗時と光照射時の伝導度の比（$\Delta\sigma_p/\sigma_d$）、すなわちコントラストを高くすることが困難となる。この極めて当然なdilemmaを克服することが本研究の目的であった。

先に述べた様に、アモルファス半導体の構造柔軟性を利用し、a-Si膜、a-SiGe$_x$膜を交互に多重積層すると、Fig.1に示すように、伝導帯側にポテンシャルの乱れを人工的に形成することができる。この様な構造では電子はこの乱れを感じて輸送され、実効的な移動度（μ_d cm^2/Vs)は低下する。このことは暗伝導度の低減を意味する。実際a-Si／a-SiGe$_x$多重積層膜における暗伝導度の温度依存性から求めた活性化エネルギー、光伝導度から換算した移動度－寿命積（$\eta\mu\tau$ cm^2/V)値をそれぞれ積層周期（ＬＡ）の関数としてFig.2に示す。σ_d値はＬ≧60Aで～10^{-12} S/cmにまで低下している。これはa-Si膜のσ_d～10^{-8}(S/cm)より４桁近く低い値で、その殆どが活性化エネルギーの増加に困ることからFig.1のモデルの正しいことが証明された。また、a-Si/a-SiGe$_x$膜における膜面に垂直な方向の電子、及び正孔のドリフト移動度（μ_d cm^2/Vs)、及びレスポンス時間（τ sec)をtime-of-flight法により求め、それぞれをＬ(A)の関数としてプロットしFig.3に示す。μ_d値は多重積層化によって、急激に低下し、a-Si:H(F)の値（μ_d～0.8cm^2/Vs),a-SiGex(μ_d～0.3cm^2/Vs)に比較し、１～２桁の減少が認められる。他方τ値はμ_d 値の減少を補償して増加し、結局その積（$\mu_d\ \tau$)値はほぼ一定となっている。この結果はFig.1のエネルギー模型に示す通り、電子の輸送はa-Si/a-SiGex/a-Siで形成されるポテンシャル井戸内の自由電子が熱的に障壁を越えつつドリフトするmultiple-trapping過程でよく説明される。このことはさらに、μ_dの温度依存性から予測したトラップの深さと、エネルギー差（ΔEg)とがよい一致を示す事実によってもこの試みの妥当性が支持される。

さらに、正孔の輸送に関しても同様な検討を加えた結果、Fig.1のモデルに示す通り、価電子帯側には積層の結果正孔の輸送に大きな影響を与える何ものも存在しないことが証明された。

4．結　論

以上のモデル、及び実験結果で示すように、a-Si/a-SiGe$_x$ 多層積層により、長波長光に対する光感度の増加と高抵抗化という極めて矛盾した要請を満足する新材料を人工的に創り出すことができた。この成功は真にアモルファス半導体の構造柔軟性を利用した結果で、結晶半導体では殆ど不可能に近い試みである。さらにこの試みは半導体薄膜の“化学変調”という新しい技術を拓くもので新しいデバイス設計へと応用が期待される。

参考文献

1) B.Abeles, T.Tiedje, K.S.Liang, H.W.Deckman, H.C. Stasiewski, J.C.Scalon and P.M.Eisenberger, J.

Hajime Shirai, Akihito Tanabe, Shunri Oda, Isamu Shimizu

Non-cryst.Solids, 66(1985)351
2) H.Fritzsche, Physics Today, Oct.(1984)pp34
3) S.Miyazaki, N.Murayama, M.Hirose and M.Yamagushi, Tech. Digest Int. Conf. PVSEC-1(Kobe 1984)pp425
4) T.Tiedje and B.Abeles, Appl. Phys. Lett.,45(1984) 179
5) G.H.Dohler, J.Non-cryst.Solids, 77/78(1985)1041
6) E.Maruyama and T.Hirai, J.Non-cryst.Solids,59/60 (1983)1247
7) S.Oda, S.Ishihara, N.Shibata,H.Shirai,A.Miyauchi, K.Fukuda, A.Tnabe, H.Ohtoshi, J.Hanna and I.Shimizu, Jpn.J.Appl.Phys.,25(1986)L188
8) A.Matsuda, M.Koyama, N.Ikuchi, I.Imanishi and K.Tanaka, Jpn.J.Appl.Phys.,25(1986)L54
9) S.Oda, S.Ishihara, N.Shibata, S.Takagi, H.Shirai, A.Miyauchi and I.Shimizu, J.Non-cryst. Solids, 77/78(1985)877

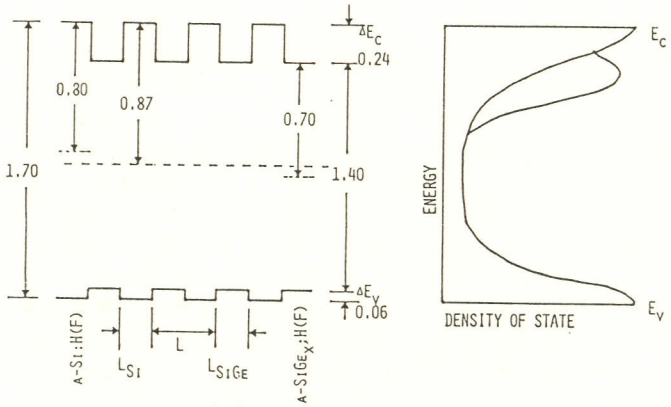


Fig. 1 Schematic band diagram and density of states diagram of the multiply stacked structure of a-Si:H(F)/a-SiGe$_x$:H(F).

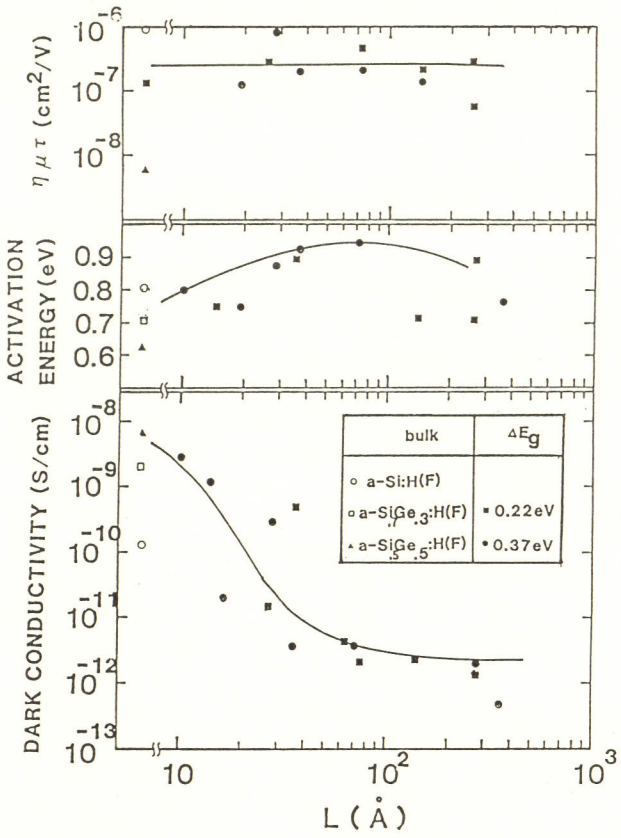


Fig. 2 Dark conductivity, activation energy and $\eta\mu\tau$ product plotted as a function of L.

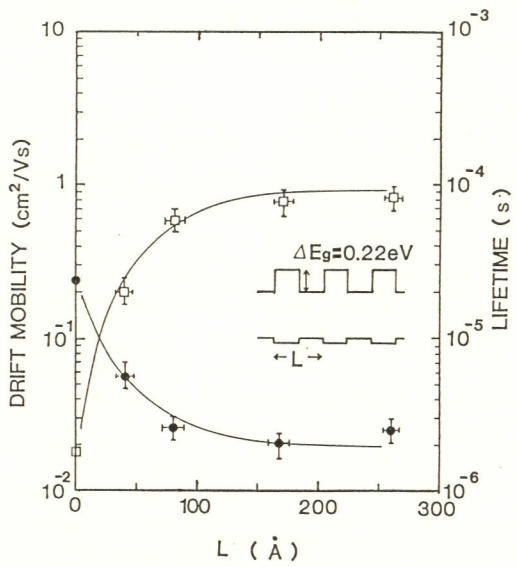


Fig. 3 Carrier mobility and carrier lifetime versus L.

YP

インフォーマル・ミーティング

YS6

半導体の表面構造と評価

早稲田大学理工学部　市ノ川竹男

YS7

ヘテロエピタキシーの素過程の化学結合論的考察

早稲田大学理工学部　大坂敏明

YS8

半導体積層界面の構造と性質

早稲田大学理工学部　　大泊　巌

1．はじめに

半導体デバイス、とりわけSiを基板とする超ＬＳＩの高性能化は、Si、絶縁物薄膜、金属薄膜などから成る複雑な積層構造の採用と、各部寸法の微細化によって進められてきた。半導体デバイスの機能が、主として、半導体と他の物質との界面付近での物理現象を用いていることを考えると、今後さらに微細化を進めるにあたって、新しい材料やプロセス技術の採用が、半導体と他の物質との界面の構造や性質にどのような影響を及ぼすかを理解することが必要になる。

我々は、以前から、超ＬＳＩの微細化にともなってクローズアップされる2つの大きな問題、すなわち、配線による信号伝搬遅延時間の相対的増加、およびＭＯＳＦＥＴのゲート酸化膜減少による特性の劣化、とに興味をもち、前者に対しては、低抵抗配線材料としてシリサイドをとりあげ、Siとの界面の原子的な尺度での構造と性質を、ＨＲＴＥＭ（高分解能電子顕微鏡）像や放射化分析によるSi中の不純物分布の測定などによって調べている。後者に対しては、Si/SiO_2界面の構造模型による検討を行なってきた。本稿ではそれらの仕事の一端を紹介する。

2．シリサイド／Si界面

シリサイドは、金属とSiの金属間化合物であり、金属とSiの界面固相反応、あるいは最初から一定の化学量論組成をもつように同時スパッタや分子線エピタキシー法によって形成される。ここでは、前者の方法によるPtSiをとりあげ、ＨＲＴＥＭ像の観察結果［1］を議論する。

図1にPtSi／（$1\bar{1}1$）Si界面の多波格子像を示す。Si(111)および($1\bar{1}1$)格子縞（0．314ｎｍ）が明瞭に観察される。PtSiの（200)格子縞(0．297ｎｍ）も同時に観察される。PtSiの格子からSi格子への変化は急峻であり、PtSi結晶とSi結晶は直接結合していると考えられる。

界面は右上りあるいは、左上りとなっており、Siの(111)面と平行ではなく、(111)格子面間距離(0．314ｎｍ)の原子ステップにより構成される。また図では、界面での余分なPtSi(200)格子縞とSiの(111)格子縞の対応関係を調べるために、二つのバーガース回路(Ⅰ、Ⅱ)を考える。回路Ⅰは左上りの界面に、回路Ⅱは右上りの界面に対応する。回路Ⅰでは余分な格子縞の存在はない。一方、回路Ⅱでは、5本のSiの格子縞に対し、1本の割合でPtSiの余分な格子縞が存在する。これらの事実は、余分な格子面の数が界面の傾きに依存していることを表す。回路Ⅰでは、界面が左上りになることで格子面の対応関係が完全になっている。一方、回路Ⅱでは急峻な界面が観察されているにもかかわらず、格子面の対応関係は平坦な界面から予想される値(格子縞8本に余分な格子縞1本の割合)よりも良くない。

前述のステップ構造を解析するために、界面での格子および原子の配置に関するモデルを考えてみる。図2は右上りの界面および左上りの界面に対応する格子モデルを示す。図2(ａ)では6枚のPtSi(200)格子面が5枚のSi($1\bar{1}1$)格子面と一つの原子ステップを介して僅か0．5%の不整合で対応している。この関係は図1の回路Ⅱで得られている値と非常に良く一致する。界面の晶壁面はモデルでは(332)Siになっている。観察された界面は、この面からずれる所もあるが、この晶壁面の傾斜角の近傍では、7枚のPtSi(200)格子面が6枚のSi($1\bar{1}1$)格子面と一つのステップを介して、1.3%の不整合で対応しており、あるいは5枚のPtSi(200)格子面が4枚のSi($1\bar{1}1$)格子面と一つのステップを介して3.0%の不整合で対応している。これらの値は、平坦な界面から予想される11.3%の格子不整合と比べるといずれも非常に小さな値となっている。

これらの事実から、ＰｔＳｉ／Ｓｉのように格子不整合が大きい系では、界面は傾斜することによって整合性を高め、より多くの化学結合を形成しようとすることが結論される。

3．SiO_2／Si界面

Si／SiO_2界面ではＳｉ－Ｏの結合エネルギーは3.8　ｅＶ／ボンドで、Si／SiO_2界面での1原子当たりの弾性エネルギー、約0.2　ｅＶ、に比べて格段に大きいので、Si／SiO_2界面では、多少の歪導入という犠牲を払ってもＳｉ－Ｏの結合形成が優先されると考えられる。このことを念頭に置いて、Si／SiO_2の界面構造として妥当なものを結晶模型を用いて構成し、それが既存の分析手段、たとえばＨＲＴＥＭによってどのように評価されるかを考えてみる。Ｓｉ－Ｏボンド形成の要請から、平坦な(111)面に隣接するSiO_2中の第1層のSi原子の位置は図3に示すように局在化し、これが明確なコントラストをなして周期的な黒点列を形成するため、ＨＲＴＥＭ像では、図4に示すように、コントラスト上の周期－非周期界面は、横線で示す物理的界面からほぼ1原子間隔SiO_2中に入った位置に形成される［2］。

界面の弾性エネルギーの計算結果から、(100)Si／ａ－SiO_2界面は｛111｝ファセットで構成されている［3］と考えると、上述の効果により物理的な凹凸が4～6原子層以上でないと、ＨＲＴＥＭ像に識別できるほどの凹凸は現われない［4］。

この結果は、実際のデバイスに用いられるSiO_2／(100)Si界面のＨＲＴＥＭ像を撮影して、たとえばSiO_2の製法による界面の平坦度を検討するなどの場合に、像の解釈に充分な注意が必要であることを物語っている。

4．おわりに

半導体デバイスの基礎構造である積層界面の原子的尺度での構造を理解する試みを紹介した。今後、半導体デバイスはさらに微細化され、単原子レベルの三次元的組成制御技術の開発さえ検討されはじめている。本稿で述べたような原子的尺度での積層界面の理解が、新技術の進歩を促すことを期待したい。

参考文献

1．大泊巌、川原田洋：日本結晶学会誌28、151(1986).
2．I.Ohdomari,T.Mihara and K.Kai,J.Appl,Phys.59,2798 (1986).
3．I.Ohdomari,H.Akatsu,Y.Yamakoshi and K.Kishimoto, J.Non-Crys.Sol(to be published).
4．I.Ohdomari,T.Mihara and K.Kai,J.Appl, Phys.(to be published).

I.Ohdomari

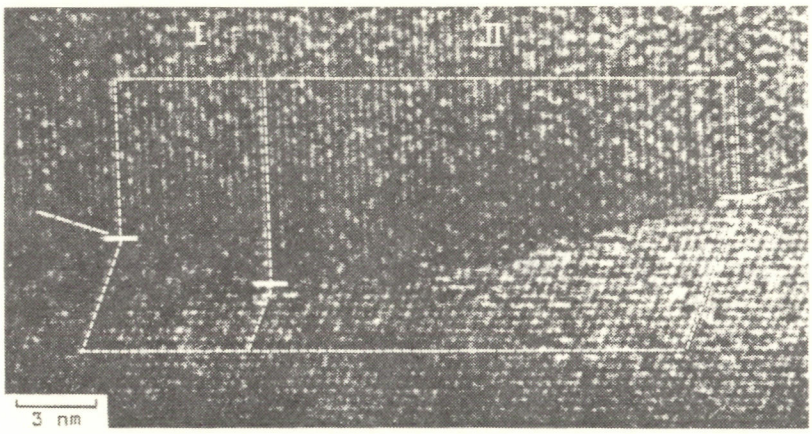


図1．　PtSi／(111)Si界面の
多波格子像

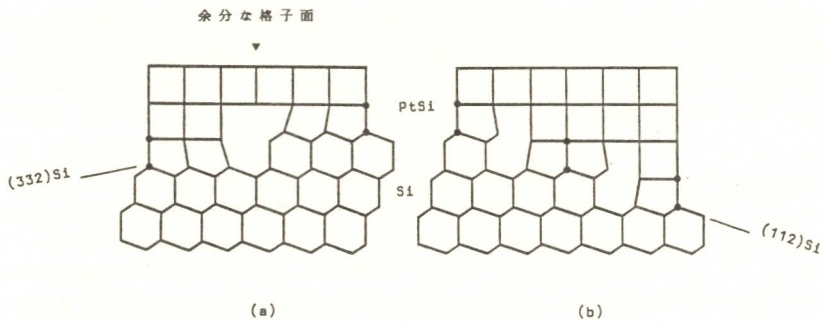


図2．　原子ステップの導入により界面の整合性
増大を示す界面の格子モデル
（a）　回路Ⅰに対応
（b）　回路Ⅱに対応

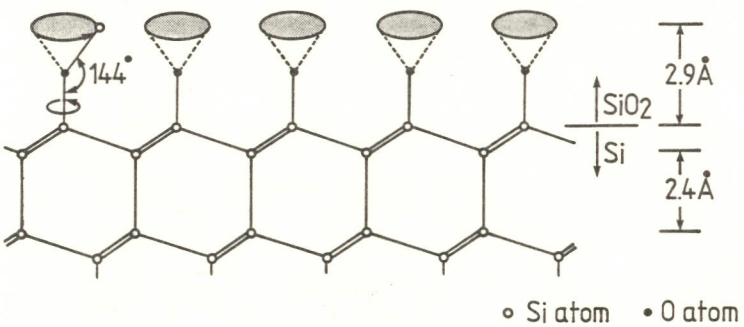


図3．(111)Si／SiO_2界面での
原子配列の模式図。SiO_2中の第
1層のSi原子は、Si－O－Si
結合角を144°一定に保つかぎり、
(111)Si表面で[111]軸
の回りでの自由な回転を認めても、
斜線部の領域にしか存在しない。

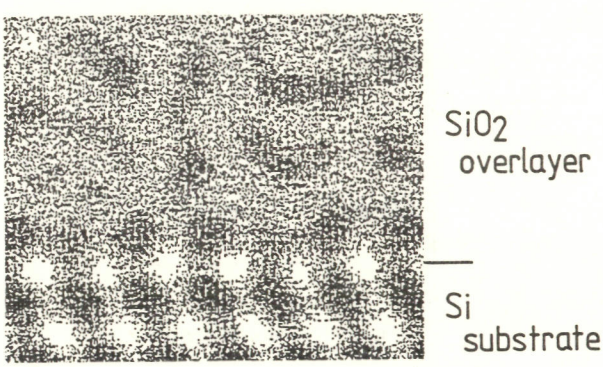


図4．(111)Si／SiO_2界面のH
RTEM像の計算結果。横線の位置
がSiとSiO_2の構造的界面を示
す。

YS9

超高速バイポーラデバイスとそのプロセス

日立製作所 中央研究所　　中村 徹，中里和郎

1．まえがき

半導体デバイスの性能向上には、素子を微細化する方法が一般的であるが、Siバイポーラデバイスの主流構造である多重拡散法を用いた従来型構造では、単なるスケールダウンによる性能向上に限界が見えはじめている。最近では、多結晶Siを用いたセルフアライン型構造が高速デバイスとして主流になりつつある。図1は、ＥＣＬ回路のゲート遅延時間の年次推移を表したものである。従来型デバイス構造では、遅延時間 100ps以下の特性を得ることが難しく、セルフアライン型構造ではじめて 100psを割っている。超高速バイポーラデバイスＳＩＣＯＳ (Sidewall Base Contact Structure)は、Si基板内部に形成された１次元に近いトランジスタのベース領域の側面より多結晶Siで電極を取り出したトランジスタ構造である。微細化のため、素子分離領域を含めた５重のセルフアライン技術を用いており、これまでに発表されている内で最も高速なデバイス性能を持っている。本報告では、ＳＩＣＯＳのプロセス・デバイス技術について述べる。

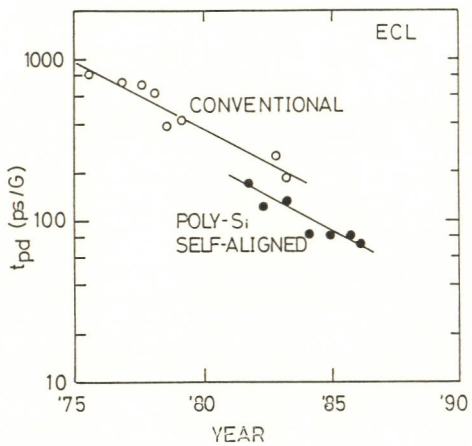


図１．　ECL回路の年次推移

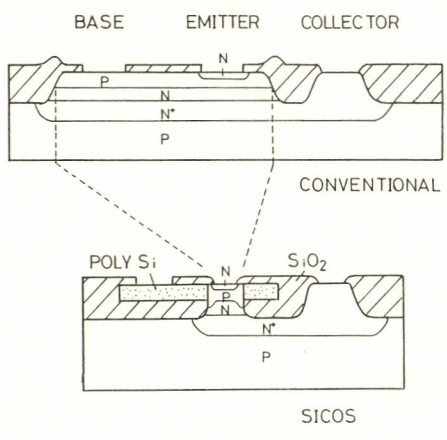


図２．　トランジスタ構造の比較

2．デバイス構造

図２は、従来型ｎｐｎトランジスタとＳＩＣＯＳ型トランジスタの断面構造を比較したものである。従来型構造では、分離領域を形成した後、低不純物濃度領域から順に不純物拡散によってコレクタ、ベース、エミッタの各領域を形成するため、この順で面積が小さくなっている。また、各電極を同一平面に取り出し、AL配線によって相互に接続しているため、電極間隔、電極幅がリソグラフィーの加工限界で定まることになり、ベース電極取り出し口は、エミッタ領域および真性ベース領域と大きく離れることになる。その結果、ベース、コレクタ接合の増加及びベース抵抗の増加が見られる。また、素子分離領域は、酸化膜のバーズビークの影響により、エミッタ寸法よりかなり大きくなっている。これに対し、ＳＩＣＯＳ型構造では、トランジスタの主要部である能動領域のみを単結晶基板内に形成し、その真性ベース領域の側面より多結晶Siでベース電極を取り出した構造である。この構造では、①多結晶Siの抵抗値を真性ベースと別に制御できるため、ベース抵抗が低い、②ベース電極とコレクタ領域の間に厚い酸化膜が形成されているため寄生容量も小さい、③能動領域のみが単結晶基板内部に形成されているため N^+埋込層が小さく、微細化に適している、④エミッタとコレクタ領域がほとんど同一面積であり、逆方向トランジスタの性能が良いなどの利点がある。

表１．　SICOS NPNトランジスタ特性

	SICOS	CONVENTIONAL
EMITTER AREA	2 x 3 μm^2	2 x 3 μm^2
CELL AREA	128 μm^2	460 μm^2
h_{FE} (downward)	50	80
h_{FE} (upward)	70	5
C_{CB}	8 fF	25fF
C_{EB}	18 fF	27fF
C_{CS}	15 fF	45fF
rbb'	500 ohm	700ohm
f_T (downward)	14 GHz	7 GHz
f_T (upward)	4 GHz	0.05 GHz

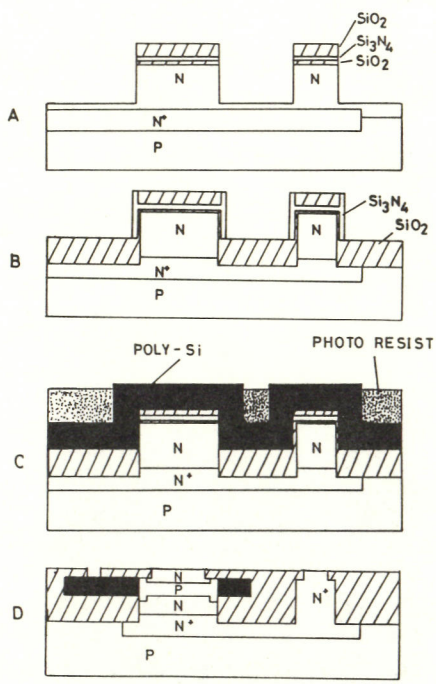


図３．　SICOSの製造プロセス

３．製造プロセス

図３は、ＳＩＣＯＳの製造プロセスの概略を示したものである。ＳＩＣＯＳは、従来型デバイスの製造方法とは異なり、平坦な基板を凸型に加工した後、酸化膜、多結晶Siを埋め込んで平坦な素子構造を得る。エピタキシャル層成長後、能動領域を残してSiをエッチングし（図３（Ａ））、能動領域の側壁のみに Si_3N_4 膜を残して熱酸化し、素子分離領域を形成する（図３（Ｂ））。この後、 Si_3N_4 膜を除去し、多結晶Si層を全面に堆積し、ホトレジストを能動領域以外の溝内に埋め込み（図３（Ｃ））、多結晶SiをＲＩＥ法でエッチバックして、凸型領域を平坦化する。多結晶SiにＢを拡散して外部ベース電極を形成し、真性ベース、エミッタを形成してトランジスタを作る。また、ＳＩＣＯＳトランジスタは、１枚のホトマスクにより素子分離領域、ベース領域、ポリSiベース電極部、エミッタ領域、エミッタ電極部と５つの領域をセルフアライメント技術で形成する。その結果、コレクタ・ベース接合とエミッタ・ベース接合とは、ほぼ同一の面積に仕上がる。

４．デバイス特性

①トランジスタ特性

表１に、0.7μmのエピタキシャル層内に形成したＳＩＣＯＳ型トランジスタの特性を示す。エミッタ寸法はマスク上の寸法であり、仕上り寸法は、マスク寸法より、0.5μm小さく形成される。ＳＩＣＯＳは、エミッタ面積とコレクタ面積がほぼ同一寸法で形成されているため、順方向動作と逆方向動作の電流増幅率がほぼ等しくなっている。また、逆方向動作時の遮断周波数も４ GHzと従来型の１０～６０倍の値が得られている。

②ＥＣＬ及びＩ²Ｌ回路

ＳＩＣＯＳ型トランジスタを使用して、同一チップ上に形成したＥＣＬ回路、Ｉ²Ｌ(Integrated Injection Logic;集積注入論理）回路の性能を評価した。本ＥＣＬ回路は、電源電圧 V_{CC}＝２ｖ， V_{EE}＝－１.５ｖ，また、電圧振幅 V_A＝０.５ｖで設計されている。抵抗は、イオン打ち込みで作ったｐ型層を用いた。１ゲート当りの面積は、ＥＣＬ回路で3500μm²，Ｉ²Ｌ回路で 112μm²である。また最小遅延時間は、それぞれ、８４ps/G(ECL回路、FI=1)，３２０ps/G(I²L回路,FO=1)であった。これらの値は同一チップ上の構成したＥＣＬ回路と Ｉ²Ｌ回路の性能として、最も高速なものである。なお、ＥＣＬ回路のエミッタ寸法は２Ｘ３μm，Ｉ²Ｌ回路のコレクタ寸法は３μm を用いている。

図４はＥＣＬ回路および Ｉ²Ｌ回路の遅延時間と消費電力との関係を示したものである。 Ｉ²Ｌ回路の低電流側の電力遅延時間積は２０fJ/G以下の値となっている。

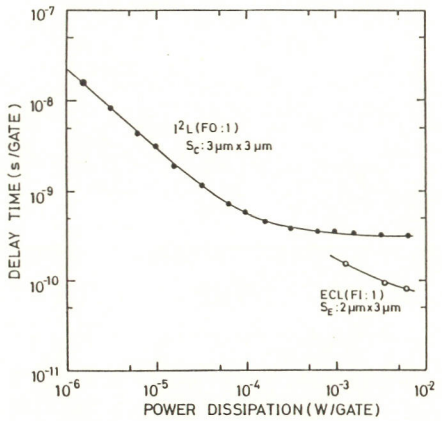


図４． ECL回路とIIL回路の性能

③周波数分周回路

ＥＣＬ回路及び Ｉ²Ｌ回路を用いた分周器を作成した。図５にその平面図及び最高入力トグル周波数及び出力波形を示す。ＥＣＬ回路による分周器は、４段のＤ型ＦＦ回路で構成され、各段に、論理振幅を０.４Ｖから０.６Ｖに変更するバッファ回路が入っている。エミッタ寸法は３μmＸ４μmである。各トランジスタに流す電流を１mAとし、各段とも同一電流で動作させている。最大入力周波数は ６.９GHzであり、１段あたりの消費電力は４７mWであった。Ｉ²Ｌ回路による分周器は、Ｔ型ＦＦ回路で構成されており、入出力ともバッファ回路が接続されている。最大入力周波数は５８０ MHzであり、１段あたりの消費電力は９mWであった。

④GaAsデバイスとの比較

図６は、分周器の最大入力トグル周波数と消費電力について、GaAs－ＬＳＩとSi－ＬＳＩの特性を比較したものである。いままで、Si－ＬＳＩの特徴は、消費電力が大きく、中速であること、GaAs－ＬＳＩの特徴は、消費電力が小さく高速であることであった。しかし、最近では、より多くの電流を流すことによってさらに、高速化を達成した報告や、ＳＩＣＯＳの様に、寄生容量を大幅に削減したことによって低消費電力でもGaAsと同程度の速度を達成したものも現れている。

５．まとめ

超高速バイポーラトランジスタＳＩＣＯＳのデバイス、プロセスについて述べてきた。シリコンバイポーラＬＳＩの高速化は、ポリシリコンのベース電極構造を幹に、新しいセルフアライメント技術の導入、微細加工技術の進歩、新材料の応用等により、さらに進むものと考えられる。

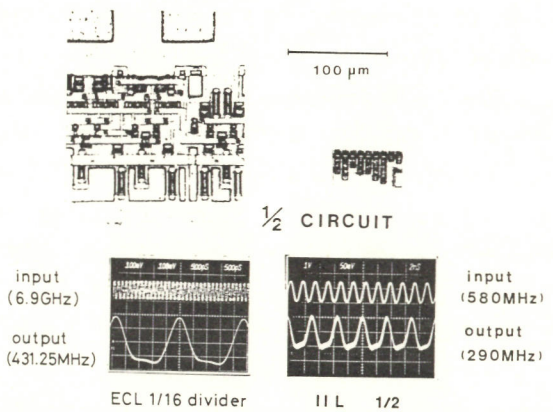


図５． 周波数分周回路の性能

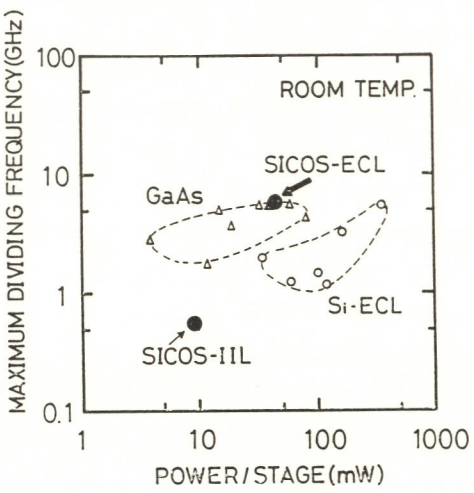


図６． GaAsデバイスとの比較

YS10

スーパーアトム

日本電気(株)基礎研究所　渡辺久恒

1. 目的

半導体メモリは，今世紀の最後に1ギガビットDRAMが開発され，それが今のICの延長では最後のものになるという。そして21世紀からバイオメモリーの開発が本格的になるとも言われます。所で今の4メガビットDRAMには1つのセル（1ビット）で約10^{13}個のSi原子が使われており，単純に延長すると1ギガでは約10^{10}個のSiで1ビット覚えることになります。バイオに関しては，怪しむ声もありますが，分子メモリーのアイデアでは数千個の原子で1ビットセルが出来ると提案されていますから7桁の開きのまま半導体メモリーの研究は終ることになります。この事を図1に示しました。

少々，大雑把すぎて恐縮ですが上の論法に従うのは半導体に携っている我々としては残念なので何か新しい概念を半導体を使って生みだしたいと思い，以下に述べる少々荒唐無稽ではありますがスーパーアトムなる概念を提案致します。[1,2]

2. スーパーアトムの概念

今，仮に100オングストローム位の直径のn型半導体の球が不純物のない別の半導体材料の中にあるとします。この球の方が電子親和力が小さいとします。例えば，GaAs中のAlAs球が良い例です。この球の中にドナーが仮に14個あったとしますと，球の中にはプラスにチャージしたドナーが14個残り，これからでた14個の電子は，球の外側にある電子親和力のより大きい方に存在しますが球の中の正イオンのクーロン力のため球の外ではありますが界面に局在し，球全体を覆っている状態をとります。

ドナーと電子の存在を空間的に分けるというアイデアはいわゆる変調ドープとしてR. Dingleらが提案し[3]，これをFETに応用したものがT. MimuraらによるHEMT[4]であります。従来の変調ドープ構造では平面界面ですが，それを球面にしたものがスーパーアトムです。ただ目的は変調ドープが電子の移動度の改善にあったのに対しスーパーアトムでは球の外にいる電子に原子軌道をもたせることです。すなわち球の内側にZ個のプラス電荷がありその外側にZ個の電子が種々の軌道を形成し全体的には中性となっています。この状況は，その半径こそ大きく違いますが，まさに原子と類似しています。100Åの直径といえばその中に数千個の原子があります。つまり原子を沢山使ってまた原子を作ることになるので，スーパーラティスの命名理由にならってスーパーアトムと名付けました。

H. Watanabe

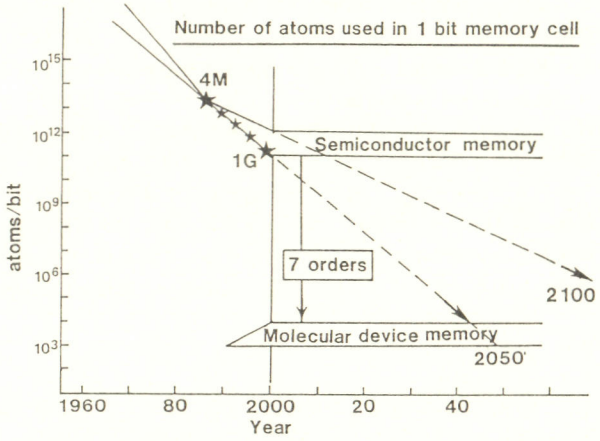
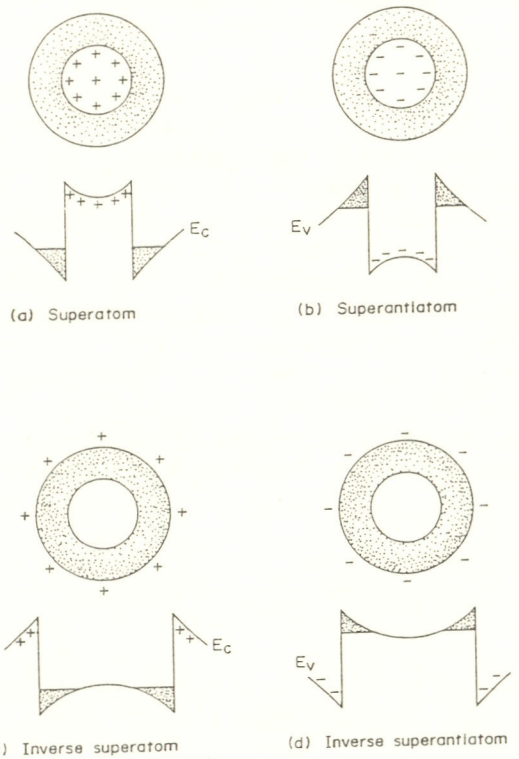


図1. 1ビットメモリーセルを作るのに使われる原子の個数

図2. Superatom family



(a) Superatom
(b) Superantiatom
(c) Inverse superatom
(d) Inverse superantiatom

一方，球がP型の場合でも同様なことが実現できますが電荷関係が逆の反原子（アンチアトム）に類似しているのでスーパーアンチアトムと呼ぶのがふさわしいでしょう。

さらに，電子親和力の大小関係とドープ位置も同時に逆にしますとインバーススーパーアトムとなります。従ってインバーススーパーアンチアトムもその仲間となり，合計で4通りのスーパーアトムが出来，ファミリーを形成しま

す。 これらの状況をその電荷分布とバンドダイアグラムで示したものが図2です。

では，この様な構造で本当にアトムと呼ぶのにふさわしいか簡単な計算をしてみます。Z=6（スーパー炭素），直径63Åとし，球をAlAs，外側をGaAsとしますと，基底状態は $1s^2 2p^4$ となります。 それらの結合エネルギーは，1sが17.4 meV，2pが3.5 meVで，通常のドナー準位と同じ程度ですから夫々分離したレベルとみなすことができます。 一方，それらの軌道半径は1sが106Å，2pでは412Åとなり，球の直径と比べて充分大きく，まさに"原子"軌道ということができます。

ドナーの数を31個としますと原子番号31のスーパーガリウムとなり，その隣にZ=33のスーパー砒素を，それぞれの原子軌道が重なり合う近さで配置し，この配置をGaAs結晶構造のZinc blendeにすれば，スーパーアトムを構成原子とした大きな結晶ができます。 これを図3に示します。 この一まわり大きな結晶はスーパーラティスと呼べますが，スーパーアトムから成るのでスーパースーパーラティスと言えるでしょう。 あるいは，任意のZのスーパーアトムで任意の結晶構造が作れる訳ですから，スーパークリスタルと呼ぶ方が良いかも知れません。

不純物を球にドープするには限界があります。 もし不純物の固溶限界が 10^{-3} 程度とすると，図4に示した計算結果にある様に，スーパーアトムの原子番号はせいぜい50程度ですが，10^{-2} まで溶けるとすると球の直径を100Åと仮定し Z=115 となります。我々の知っている最大原子番号は102（ノーベリウム）ですので，それを越えることも可能となります。

3. スーパーアトムの作り方

スーパーアトムは作るのがとても困難です。厳密な真球に正確にドナーの数を制御する必要がある訳ですから，究極的には，単原子制御技術が必要です。 勿論 現在はまだ原子を一個づつ取り扱う方法はありません。 従って，もし近い将来スーパーアトムを研究対象にしようとするなら やはり単原子制御技術の開発から始めなければいけません。[5] ただし，厳密な真球でなくともスーパーアトムと似たような状況は作れるでしょう。 卵型，円筒型，サイコロ型なら比較的簡単に出来ます。 球から歪むに従って軌道の縮退は解けてきますが，それでもDiscrete levelは残る場合もあるでしょう。

S.MatsuiとK.Moriは，図5に示すEBISED技術の開発を進めています。[6] 吸着層の一部に集束電子ビームをあてその部分だけ，化学反応を誘起させエッチングしたり堆積させたりする方法です。 電子ビームは走査型電子顕微鏡のものですが，すでに4～5Å直径のものが市販されていますから，将来これが2Å程度まで進めば，図5における吸着層の厚さが一分子層だとすると，表面の任意の位置に単原子のオーダーで加工することもあながち夢ではないかも知れません。

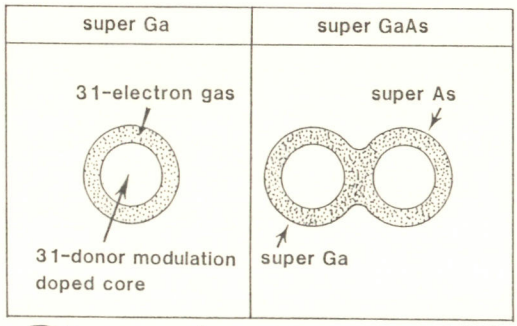


図3. Superatom & Super-superlattice (Supercrystal)

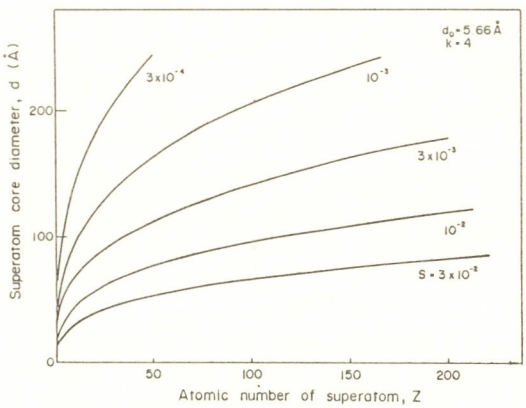


図4. Superatomの直径

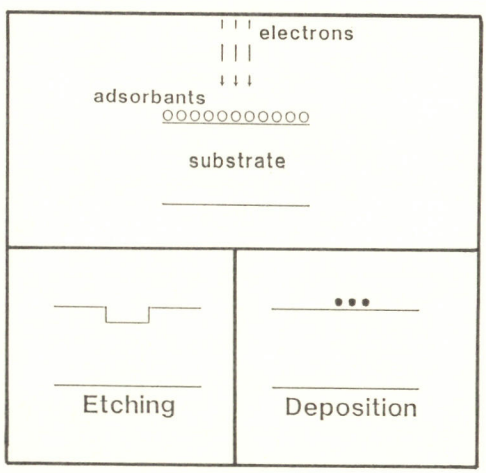


図5. Electron beam induced selective etching and deposition (EBISED)[6]

4. 終りに

スーパーアトムの応用についても考えていますが，旨くいけば，その寸法の小ささから，図1の21世紀の7桁の差を埋める位置にくると思われます。[2]

1) H. Watanabe: The Physics and fabrication of microstructures and microdevices ed. M.J. Kelly and C. Weisbuch. 1986.8 (Springer Berlin)
2) H. Watanabe and T. Inoshita: Optoelectronics 1 (1986) 33
3) R. Dingle et al: APL 33 (1978) 665
4) T. Mimura et al: JJAP 19 (1980) L225
5) 三度辺久恒：昭和61年電気情報関連学会連合大会 シンポジウム17, 1986.9.
6) S. Matsui and K. Mori: J. Vac. Sci. Technol. B4(1) (1986) 299

1986年電気化学秋季大会
講演要旨集

6,000円
昭和61年8月21日 印刷
昭和61年8月28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

ご出品をうけた各社は次の通りです。

（会社 五十音順）

株式会社　アドバンテスト

東京都新宿区西新宿 2-4-1
（新宿 NSビル私書箱 6069 号）
〒163
電話 03-342-7500

株式会社　東陽テクニカ

東京都中央区日本橋本石町 1-2 共同ビル
〒103
電話 03-243-0331

イーグル商事株式会社

東京都新宿区戸山 3-1-1-103
〒162
電話 03-203-9376

日亜計測工業有限会社

東京都台東区下谷 2-13-10
ダイゴクビル 2F
〒110
電話 03-876-3847

株式会社エヌエフ回路設計ブロック

神奈川県横浜市港北区綱島東 6-3-20
〒223
電話 045-542-0411

有限会社　日厚計測

神奈川県厚木市緑ケ丘 2-10-4
〒243
電話 0462-24-3328

株式会社　東方技研

東京都町田市成瀬 4940
〒194
電話 0427-28-0256

日本カーボン株式会社

東京都中央区八丁堀 2-6-1
〒104
電話 03-552-6111（代）

株式会社　扶桑製作所

神奈川県川崎市高津区子母口 438
〒213
電話 044-755-3541

株式会社　理　　経

東京都新宿区西新宿 1-26-2
新宿野村ビル
〒160
電話 03-345-1411

北斗電工株式会社

東京都目黒区碑文谷 4-22-13
〒152
電話 03-716-3235

理研電子株式会社

東京都目黒区祐天寺 2-5-5
〒153
電話 03-711-6656

協賛広告

イーグル商事株式会社
飯島精密工業株式会社
株式会社エヌエフ回路設計ブロック
沖電気工業株式会社
関東化学株式会社
協和界面科学株式会社
昭光通商株式会社
住友ベークライト株式会社
テクノロ工業株式会社
株式会社　東方技研
東洋曹達工業株式会社
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
日本電気株式会社
株式会社　扶桑製作所
北斗電工株式会社
株式会社　柳本製作所

LXシリーズ

超小型クセノン照明装置

CERMAX XENON ILLUMINATORS

ILC Technology

このイルミネーターは電極と反射鏡を一体化して金属とセラミックで密封された構造をもつ超小型高輝度、長寿命で衝撃に強いクセノンランプです。出力窓はサファイヤ製で広帯域波長でほぼ平行な光を効率よく放射します。

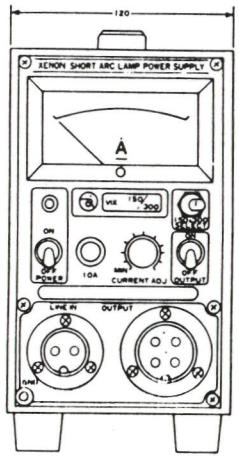
	LX-150シリーズ	LX-300シリーズ
定格入力	12V. 12.5A 150W	15V. 20A 300W
最大輝度	200,000. cd	300,000. cd
放射光束	1,750 ℓm	5,000 ℓm
放射角度	8°	10°
耐衝撃	最大1,000G 振動30～2,000Hzで50G	
寿命	1,000時間以上	
寸法重量	30mm×33mmφ 114g	40mm×33mmφ 285g

点灯装置

LXイルミネーターを効率よく点灯する為、開発された装置で従来品の½以下の小型、軽量化した安定器とランプハウス及びノイズ低減化を図ったスターターより構成されます。

■安定器

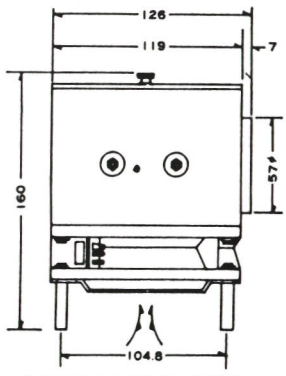
VIX150/300形 重量8kg



寸法 W120×H200×D315mm

■ランプハウス

R300-3J 重量1.8kg



寸法 W119×H160×D126mm

■スターター 重量530g

寸法 W79×H81×D40mm

LXシリーズにはオゾンレス形、UV強化形、500W・800W形が各種有ります。

営業品目

クセノンショートアークランプ（UXLシリーズ）	ウシオ電機㈱
超高圧水銀灯（USHシリーズ）	ウシオ電機㈱
サファイヤ電球（4000nm～6500nmの赤外線） クリプトンランプ（YAGレーザー連続発信用）	ウシオ電機㈱ （新開発品）
各種ハロゲンランプ	国産各社
低圧，高圧水銀灯（UL/UMシリーズ） （UVL/HLシリーズ）	ウシオ電機㈱ セン特殊光源㈱
クセノンフラッシュランプ	EG & G (USA) 国産各社
各種光源，照明装置及び露光装置，紫外線照度計	ウシオ電機㈱ 同潤光機㈱
定照度フラッシュ，ストロボ装置	日進電子工業㈱
各種精密制御回路設計，試作及び研究	日動制御研究所
各種精密光量計	International Light EG & G (USA)
各種ガラスフイルター	Kenko 国産各社

光源に関する御相談は全て承ります

ウシオ電機㈱特約代理店

イーグル商事株式会社

〒162 東京都新宿区戸山町3-1-1-103

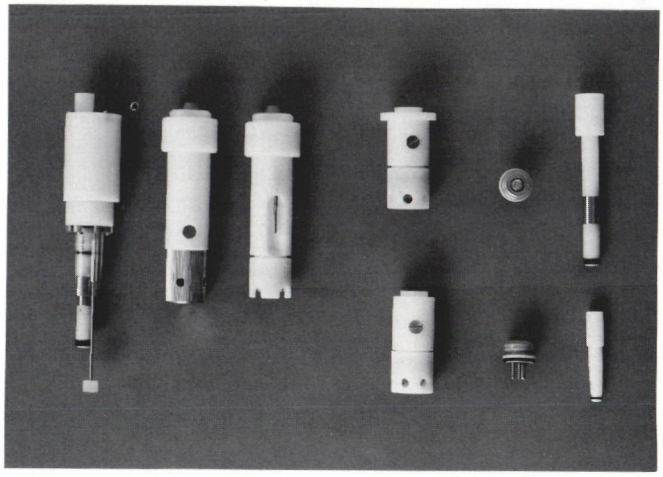
TEL.（203）9376（代表）

FAX.（232）3488

研究・実験用，各種生産プロセス管理用

酸素センサー

隔膜式ポーラロ形，隔膜式ガルバニ電池形



酸素計　型式PS-201



ガスサンプリング用のポンプ、エアーフィルター、流量計を組込み気体中の酸素濃度を連続測定し、記録計に接続して記録をとる事ができます。

〈標準仕様〉

測定範囲	0～5、25%O_2 2段切換
精度	F.S.の±2%
伝送出力	0～10mV DC
ポンプ	ダイヤフラム式、1.8ℓ／min
電源	AC100V
寸法・重量	W210×D312×H215、5kg

DOメーター　型式B-100

工業技術院化学技術研究所と共同開発



BODが簡単に測定できるよう開発されたDOメーターです。電極は各種ふ卵ビンにセットが可能で用途に合わせて、製作できます。

〈仕様〉

測定範囲	0～20.00mg／ℓ
応答速度	90%応答15秒以内(20℃)
精度	±0.5%
分解能	0.01mg／ℓ
伝送出力	BCD出力
電源	AC100V
寸法・重量	W265×D250×H110、4kg

※詳しい説明及び資料を御希望の方はお問い合わせ下さい。☎(03)719－8208

Iijima 飯島精密工業株式会社

環境事業部　〒443 愛知県蒲郡市旭町15－12　☎(0533)67－2827
東京営業所　〒153 東京都目黒区中目黒1－4－17(旭ビル)　☎(03)719－8208

NF ユニーク&オリジナル
NF ELECTRONIC INSTRUMENTS

ここでも活躍、S-5720C

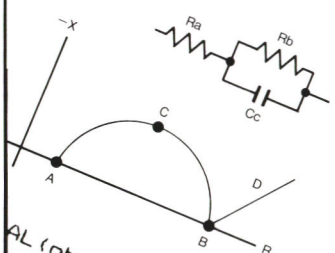
ケミカル・インピーダンス測定システム8501



●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
7k -75.0k
-89.8k
-105k
-118.k
-129.k
-134k
-132.k
-126.k
-118.k

ケミカル・インピーダンス測定システム8501

▼ポテンショスタット2000



▲周波数特性分析器S-5720C

〈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-5720Cが実現させた高度な実用システム《8501》。〝化学と交流信号の価値ある交流〟です。

全自動で測定できるケミカル・インピーダンス測定システム8501。

ケミカル・インピーダンスの測定に、なぜ《システム8501》が威力を発揮するのでしょうか。①コール・コール・プロットと呼ばれる複素平面表示が簡単だからです。例えば、腐蝕解析の代表例。図のA点から液抵抗、A、Bから腐蝕速度、Cから二重層容量、Dの直線から拡散によるインピーダンスが… というように重要パラメータが即座に求まります。もちろん、ボード線図も簡単。②測定時間が大幅に短縮され、誰にでも高精度に測定できるからです。ちなみに従来のブリッジ法に比べ1/8～1/10の測定時間。煩雑な操作がなく、短時間で多くの情報が得られる自動測定システムです。

※詳細は、045-542-0411までお気軽に。

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(281)4120 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

——エレクトロニクスの

OKI

プラズマ オキプラズマディスプレイユニット

ユレ・チラツキのない高鮮明画像を保証するプラズマディスプレイ。低価格化・低消費電力化をはかっています。そのすぐれた機能とコンパクトさは、各種端末機器のディスプレイとして幅広くご使用いただけます。

■グラフィックタイプ

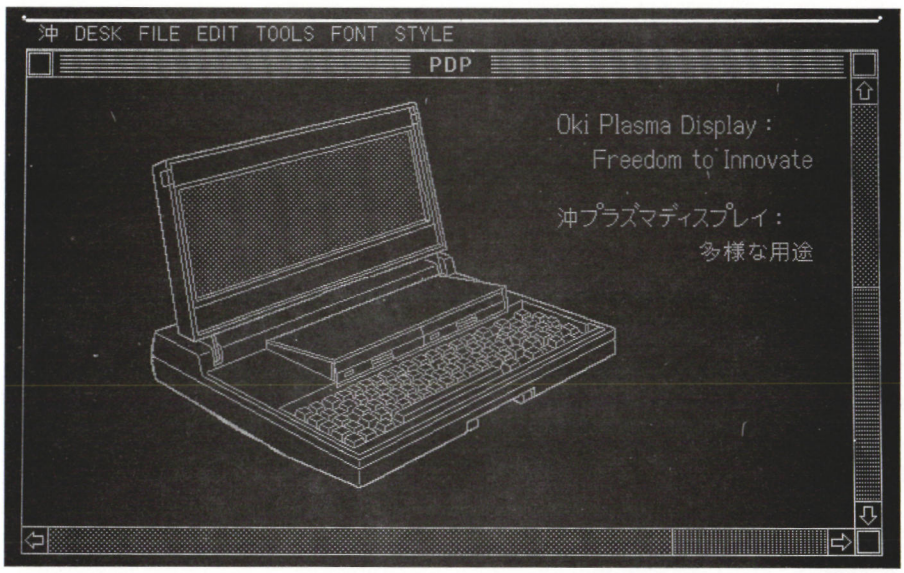
ユニット型名	ドット構成 横	ドット構成 縦	ドットピッチ(mm) 横	ドットピッチ(mm) 縦	ユニット寸法 W×H×D(mm)
SSC096016R	96	16	2.7	3.2	320×120×31
SS192020R	192	20	1.0	1.27	250×60×45.4
SS256128R	256	128	0.75	1.0	237×170×30.4
SS320160R	320	160	0.6	0.6	237×145×33.4
SS480240R	480	240	0.6	0.6	346×202×37.6
PG640400R3	640	400	0.33	0.33	265×188×26

共通仕様　表示色：橙
注）SSはドライバー付、SSCはドライバー、コントローラ付。

■キャラクタタイプ

ユニット型名	表示色	横字数	縦行数	ユニット寸法 W×H×D(mm)
DSA3202CR-A	橙	32	2	225×63×39
DSA3204CR-L	橙	32	4	199×100×30.35
DSA3208CR-L	橙	32	8	225×125×32.35
DSA4012CR-L	橙	40	12	254×148×30.35
DSA3208CG-L	緑	32	8	225×125×46.75
DSA4012CG-A	緑	40	12	254×148×46.35

共通仕様　ドット構成：5×7、文字サイズ：3.7×5.3
注）全てドライバー、コントローラ付。



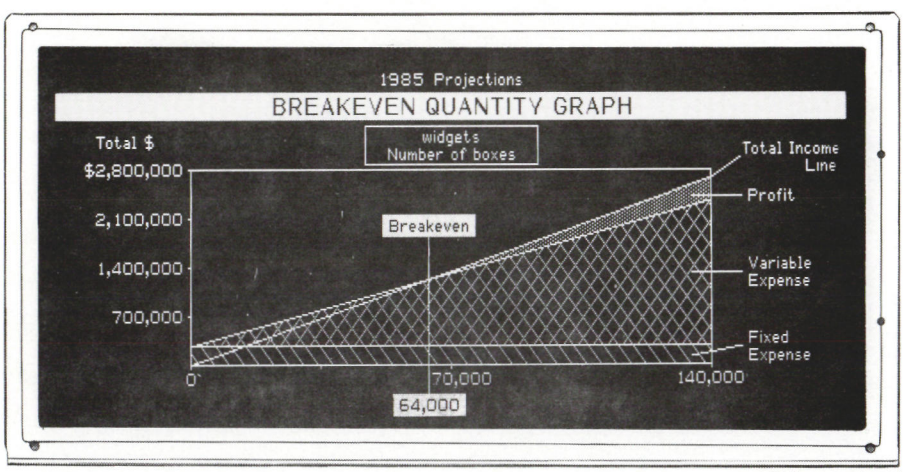
PG640400R3

LCD オキドットマトリクス液晶表示モジュール

時代のニーズにマッチした薄型・軽量・低消費電力の液晶表示、OA機器をはじめ、さまざまな製品のディスプレイとして大好評。〈MPDシリーズ〉は駆動回路部と液晶パネルを一体化実装した液晶表示モジュールです。

	キャラクタタイプ（キャラクタジェネレータ内蔵） MPD101B	MPD322	MPD402	グラフィックタイプ MPD320	MPD640A（スーパーツイスト）※1	単位
ドット構成	5(W)×7(H)／文字	5(W)×7(H)／文字	5(W)×7(H)／文字	320(W)×64(H)	640(W)×200(H)	ドット
表示文字数	16(字)×2(行)	32(字)×2(行)	40(字)×2(行)	※2 50(字)×8(行)相当	※2 80(字)×25(行)相当	—
表示有効エリア	55.73(W)×10.98(H)	141.19(W)×16.75(H)	154.40(W)×15.80(H)	143.95(W)×28.75(H)	239.96(W)×104.95(H)	mm
ドットサイズ	0.5(W)×0.55(H)	0.65(W)×0.65(H)	0.6(W)×0.65(H)	0.40(W)×0.40(H)	0.335(W)×0.475(H)	mm
外形寸法	88.4(W)×29(H)×9.0(D)	174.5(W)×33(H)×9.0(D)	182(W)×35.5(H)×9.0(D)	154(W)×58(H)×12(D)	270(W)×154(H)×12(D)	mm

※1　MPD640には反射型、全透過型EL付、半透過型EL付の3タイプ用意。※2　5(W)×7(H)／文字で表示の場合。



MPD640A（スーパーツイスト）

沖のフラットパネルディスプレイ

大型が、さらに新しく。

OKI ELECTRONIC DEVICES

沖電気工業株式会社 電子デバイス事業本部電子部品営業第一部 〒108東京都港区芝浦4-10-3 ☎(03)454-2111(代)

超高純度試薬 Ultrapur

Reagents

Cica-MERCK

超高純度試薬・Ultrapurは現在ある試薬のうち最高の純度を誇るもので、通常の分析機器では検出不能な程度までに不純物の含有量を低めてあります。

1ppb以下の不純物

Ultrapurの規格は金属を主として25項目について設定されており、規格値はほとんど全ての項目で、1ppb以下におさえられております。（下記規格値参照）

汚染を防ぐ特殊容器

Ultrapurの品位を保つためには容器からの汚染があってはなりません。たとえばガラス容器からは多量のNa等が溶け出してきます。このため、特殊なテフロンビンに封入してあります。

不純物値の測定

関東化学の品質管理部門ではUltrapurの純度保証をするために、専用のクリーンベンチを設置しております。ICP発光分析法とフレームレス原子吸光法とにより正確な分析がなされています。

■品目

Cat. No. 77700	塩　酸	250ml	¥20,000
Cat. No. 77701	ふっ化水素酸	250ml	¥40,000
Cat. No. 77702	硝　酸	250ml	¥20,000
Cat. No. 77703	過塩素酸	250ml	¥40,000
Cat. No. 77704	硫　酸	250ml	¥20,000

■規格値の一例

Cat.No.77702　硝　　酸

Certificate of Guarantee

Assay	60.0 ～ 62.0	%		Iron (Fe)	max.	1	ppb
Aluminium (Al)	max.	1	ppb	Lead (Pb)	max.	0.5	ppb
Antimony (Sb)	max.	0.5	ppb	Magnesium (Mg)	max.	1	ppb
Arsenic (As)	max.	0.5	ppb	Manganese (Mn)	max.	0.1	ppb
Barium (Ba)	max.	0.5	ppb	Nickel (Ni)	max.	0.2	ppb
Beryllium (Be)	max.	0.1	ppb	Selenium (Se)	max.	0.5	ppb
Bismuth (Bi)	max.	0.5	ppb	Silver (Ag)	max.	0.1	ppb
Cadmium (Cd)	max.	0.05	ppb	Sodium (Na)	max.	2.5	ppb
Calcium (Ca)	max.	1	ppb	Thallium (Tl)	max.	0.5	ppb
Chromium (Cr)	max.	0.1	ppb	Tin (Sn)	max.	0.5	ppb
Cobalt (Co)	max.	0.2	ppb	Vanadium (V)	max.	0.5	ppb
Copper (Cu)	max.	0.1	ppb	Zinc (Zn)	max.	1	ppb
Gallium (Ga)	max.	0.5	ppb	Appearance	colorless, clear liquid		
Indium (In)	max.	0.5	ppb				

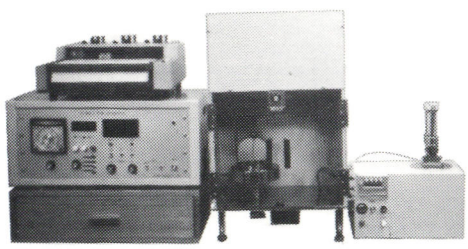
関東化学株式会社　試薬事業本部
103 東京都中央区日本橋本町3－7　03(663)7631
541 大阪市東区瓦町3丁目1番地　06(222)2796

“凡ゆる粉体類の濡れ現象—動的特性の適確な測定法・測定器”

FACE 粉体動的濡れ—浸透速度記録計・PHW形

FACE PHW MEASURING APPARATUS

(registered)



FACE 粉体動的濡れ・浸透速度記録計(動的θ測定計) PHW形

概要のご説明

凡ゆる取扱の粉体の濡れ易さの指標とされている—毛管浸透に関する凝着張力A½を、動的濡れの曲線(記録)取得によって求めることができ、そしてその場合、粉／液間に纏わる濡れ挙動—充填積層の液浸透速度の計測に基づいて、動的濡れ現象—特性をして評価しうるに充分な適致の測定条件と、その結果(データー)とが得られます。
また本計にて、必要な測定手続きを介することにより供試系の接触角値の算出が得られます。これらの有効要素測定は広域粉体類の動濡れ性—接触角の課題に対してよき寄与の条件をもたらします。

- ●特長要素は、凡ゆる組合せの粉／液系の実際の取扱いに供せる—その場合、様々の動的濡れの作用—対応の浸透速度計測が可能となる。またその未知測定〔供試粉液系の〕の試みも充分にできることになります。
- ●充填積層(測定器内)に対する供試の水、又は非水液(各種の)による動的濡れ・浸透速度は精密な毛管上昇率検出方式の機能により、精度高く自動表示(デジタル)記録(浸透曲線)が克明に得られます。
- ●浸透速度曲線では、直線状であることが求められる、多様な供試系での僅差値の場合も分別ができ得る—またその少なる差異も本計によって始めて分り得ることが確認できます。
- ●供試充填積層の調整の条件—タッピング効果の規制化に対しては厳に行え、また測定充填管は、測定の条件に適致した構造・材質及び要素による、且つ細心の考慮特長方式であり、また分解・洗浄化が容易であり、タッピングは同時に2個取付式とする(基本)、耐液性・内壁効果・汚染除去などで有効となります。
- ●計測天秤系の機能は、電気式高鋭感動形で安定耐久性に富み、電気的検出分解能が高く安定性であり、物理量計量に適した精密機構式形であります。
- ●濡れの現象の測定量は粉／液系のその挙動に基づき表示され、0～5000mg(4段に自動切替—オートレンジ機能にて0～0.5、1、2、5gによる)までが直読(連続)できます。(基本形)。
- ●測定では、粉／液系は温度規制も可能とし—ご必要の場合は供試の粉・液を恒温安定の下で—に置き計測されます。(ご指定)。
- ●測定過程にあっては、試液面レベルは常に不変とし得る測定方式となっている保定特長となっています。
- ●計測機能精度は、±0.1% 表示　記録計は、FS±0、2%　記録用紙の0～250mm間にてwg/min/0～5000mg対応の〔接液後の測定環境条件下における動濡れ経過曲線の作描〕記録が全うされます。

製品の内容・仕様

FACE　粉体動的濡れ—浸透速度記録計　PHW形・S形…… 1組

1) 特色内容などご案内資料、説明図等による通り。(別途にご提出)
2) 粉体（各種の）類—充填規制された充填積層に対する水、又は溶媒、非水・油等による濡れ、即ち毛管浸透速度—粉末の動的濡れ特性挙動の物理的量（wg/min）の精密な検出計測・曲線記録（粉・液系の様々な濡れ—連続的な毛管上昇現象の曲線）取得法。
3) 上記取扱いに基づく基礎的測定法の手続き・解析—によって動的濡れ—液浸透の挙動—状態—経過—作描カーブは直線性を示している—が求められる。伴う粉体積層の動的濡れの特性の評価が可能。
4) 上記取扱い測定における供試系の接触角の算出も可能となる—これは必要の測定基礎要項を介し関連説明手続式にまって求められる。（別途説明とする）
5) 測定装置の形成組立系—標準形式〔PHW形・S形〕による記録計を含む、1組による〔1式〕。
6) 主要仕様、性能など下記による。

1——測定検出量	0～5g、この間が4段階に連続式に切替—自動機能による 0～5000mg間の浸透濡れ対応値の表示、及び連続曲線の記録
2——記録分割範囲	0～500、0～1000、0～2000、0～5000mg／250mm間(切替式) 測定対象の粉／液間の浸透度合—経過状況に対応レンジ切替自由
3——計測機能	表示式（デジタル式）(読易い形) 測定対象　0～5000mg（±0.1%）
4——測定（計測上）	切替により検出量の＋側、又は－側に対応が可能
5——測定時間計測	表示（デジタル）　0～59′ 59″　（基本）
6——装置機能特色	高精度物理的天秤能及び電気検出機能系・強力計測安定回路系による—厳重な検定方式、耐振動的構造機能、諸必須測法条件の確立に基づく広域試料系に対応、及び直線状の計量—解析に有効。
7——出力・記録計	10mV 併置記録計1mV以上　各使用V、用紙巾250mm、多レンジ形　1ペン形
8——粉体充填層形成管	内径6φ×全長100mm　テフロン材（特殊方式による)(特別部品装着）3組（予備品は別扱いとする）
9——粉体充填法	強力振動タッピング法—規制法、2本同時掛、定回数自動停止式（設定任意～500～1000以上自由)、運転動作騒音の確実防除用特別の防音ボオッスを具備
10——試液・充填管の温度安定化法	ジャケット方式（効率適性構造・開閉可能形）—恒温温水・冷水の循環式・全格納保温・方式形—による（但し別扱いとする)。
11——測定時間所要	供試系の性質・性状・充填積層的条件・積層の乾燥度合・測定温度・液粘度・浸透物理化学条件・その他関係項に基づいて異なる—各様の時間となる。一般的には測定始動后5分以上～10分、その他時分（測程で打切る場合もあり)、供試組合せ系によっては長時間の場合もありうる。

本計による粉／液系(非水液系を含む)全測定過程値、即ち検出の動的濡れの物理化学的現象—動濡れ特性挙動を示す曲線(記録)それと相応の接触角値(θ)の測定～算出する—連続併行の自動解析計測システム〔コンピューター処理系〕の併動(物性解析法・本計と組合せする）使用も可能です。(別にご指定による)。

FACEの表・界面科学・コロイド科学・物理化学・電気化学測定器，物性/現象/物理量測定器，創意考案試作特殊測定器

創意・考案・開発による特長ある基礎・応用取扱い—— 研究・測定・試験・検査用の高度の測定器・装置類・データー解析算定装置の創作・設計・試作・製作・改良・販売

協和界面科学株式会社　KYOWA KAIMENKAGAKU CO.,LTD. FACE

〒113　東京都文京区本郷3－4－7
電話　東京(03)815-1751代) FAX 03・813・3799
〔営業部〕

〒351　埼玉県朝霞市浜崎3－17－10
電話　(0484)73-2588代) FAX 0484・73・2587
〔開発・技術部〕

〒113　東京都文京区本郷3－4－5
ハイムお茶の水345内 電話 (03)815-5800
〔検査室〕

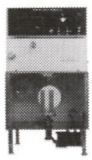
表・界面現象 ●界面電気現象 ●膜機能現象 ●薄膜採取 ●トライボロジ ●高分子性質 ●紛体物性 ●レオロジー ●考案試作の基礎現象精密測定器・新装置

ゼータ電位(各測定法)・膜体Z電位・電荷・膜体イオン選択透過性・輸率・拡散係数・膜／液膜電位・膜抵抗・電気透析・機能膜現象・比電導度・静・帯電気・電気的性質・高電圧的破壊・材料物性・表面温度・表面現象・電気化学的性質・物理化学測定器(各種)と測程解析計測システム系等を考案製作・試作しています。

表・界面張力・動的表面張力・接触角・濡れ・動的紛体濡・表・界面粘性・弾性・表面膜圧・表面電位・塗布油量・薄膜採取・LB膜作製・動摩擦係数・摩耗度・粘度特性／硬化挙動・高分子物性・光学特殊計測系・コロイド界面物性・界面科学測定器(各種・式)と測程解析計測システム系等を考案製作・試作しています。

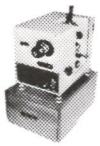
FACE ＣＢＶＰ式表面・界面張力計(全自動形) Ａ-3形

ウイルヘルミ法―ＣＢＶＰ式の全自動形表面・界面張力計で、Ａ-Ⅰ形の持つ特長機能の他高度化しγ値をデジタル表示―γ値は直読し易く、性能と測定幅を広めた理想的なγ計で、表・界面張力の全自動計測の基準的必需器です。特長要素は液体各般・液／液界面・分散系液・粘稠性液・電解質液・界面活性剤混液・1mℓ少液・塗料液・研究諸液等のγ値直読―容易計測化、測器の固有性能検定は厳とし・測定値は信用と再現性を確実に保証する耐久性形、個人誤差の介入はなし、試液の経時変化状況の連続記録が容易、他利用に単分子膜表面圧・熱天秤・吸湿性測定等に供せる、測定再現は±0.1dyne/cm、測定精度は0～200dyne/cm間±0.1dyne/cm、測定時間2～3'・経時変化は曲線作描時間、測定温度は常温～190℃、常温以下式もあり、測器としての資格評価品。



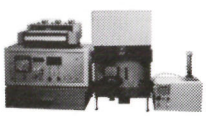
FACE 接触角計(コンタクングルメーター)(直読・写真記録式) CA-D形

固／液系、粉／液系の濡れ性・接触角θを液滴法で容易且つ正確に直読と写真記録―測定ができます。特長要素は精巧正確なθ計測鏡を介して転回式クロス操作で適弧接線に、又は他の効果測定法により計測鏡の精密分度面にてθを1/2°に直読が容易、また幾何学的測法にてもθ計測が可能、有ゆる取扱いの固／液系又は粉／液系の測定ができ、濡れのヒステリシス現象・転落角法測定―回動が自由、光軸外変虚なき光学機能と明瞭θ測定を全う、機構耐久性・θ直読法の標準測器となっている。測定は0～180°、精度±1°、読取値0.5°、温度は常温+10～190℃、自動恒温化式、光学倍率は36×・カメラ対接使用可能、試材は50×10T10㎜内任意、傾斜法と三態系法精密測定形（ＣＡ-Ａ形）もあり、特大版試材用形・微小試材用形等別にあり。



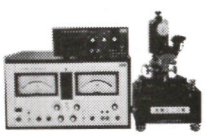
FACE 粉体動的濡れ・浸透速度記録計(動的θ測定計) PHW形

粉／液系・長繊維／液系の動的濡れ性・接触角を指標の毛管浸透概念の凝着張力$A^{L}/_{S}$に基づく動的濡れ特性曲線にて有効評価ができる信頼形動的濡れ・浸透自動測定計です。特長要素は調製の充填粉体層の水・非水類の動濡れ現象・浸透速度は連続表示記録され曲線では直線化が解析により能く示される、充塡積層化必須と測定定義的に関する充塡規制と条件手続きは全うでき、広域取扱い試料系に対し実際の動的濡れの挙動曲線の取得に寄与と測定対応化の条件を有す、接触角θは算出で求まる、高感度検出能により微量浸透速度又は特定の粉／液性状に関する濡れの条件を分解記録―各ℓ^2/tの動的現象を示す、恒温化は常温以下以上域で可能、測定は0～5000㎎―範囲任意、計測精度は±0.1%表示直読、記録はW250㎜・直線性はFS±0.2%、粉体充塡層調整は任意度数設定―消音法式、有ゆる試料組合せ系の動的θ解析条件が満たせる。（水平測法―自動表示形は別にあり）。



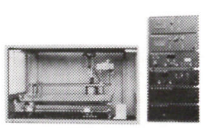
FACE 光学式精密級ゼーター電位計(ＵＰ式) ZPOM形

諸分散液系・極く微粒子液系（エマルジョン・サスペンション・沈降状態系を含む）―水・非水類間のＺ電位値を正確測定法―ウルトラパーク効法で測定精度・信用度・粒子個々値と光学的合理寄与・測法必須とＺＰ値決定手続解明で正せる光学式精密級Ｚ電位計です。特長要素は分散粒子大は0.1μm・以下の近域の測定が確実・個々のＺＰ値算出―各個粒子荷電／試液条件によるＥＭ測定とＺＰ値評価基法となる特色、測定時限は2"～3'測定値は0.1'・5段各表示・10段別有り、規定条件線下のＥＭ検出は厳正と忠実化、正確スケール対粒子輝のＥＭの検出は明確容易、設定電気数値は分解に表示、電圧範囲は5～500Ｖ・セル部安全保護方式、セル固定法は定常点の厳重規制・再現化・緊固設定式、セル常数検出は厳正、溶媒液系の取扱い可能―高電圧～3000Ｖ等設定形あり、計測Ｍスケール間隔は100μ・50μ・目盛／粒子輝状態写真記録が可能。（他に各測定法・測定式形等別にあり）。



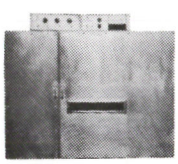
FACE 表面膜圧・膜累積採取・ＬＢ膜作製装置(全自動記録・解析処理表示併行式) HBM・LBF形

単分子膜圧／累積膜採取測法、ＬＢ膜作製―累積膜採取・新素材―薄膜の研究測法の両者に共通対応できる自動操作Ｘ―Ｙ記録化式の表面膜圧／膜累積採取装置で―測程値の解析処理機能（コンピュータシステム系）の併動方式による各測定対象を全自動化させた精密級形該測定装置です。また〔ＬＢ膜作製―膜累積化自動方式・コンピュータ解析処理能の併動有効な高性能装置〕であります。特長要素は測定法の基礎及び高度計測能―信頼と確度を厳とする、測定量―各の連続Ｘ―Ｙ曲線作描と測程対応要素の同時解析データー処理表示化、自動化は各検出量を分解表示し曲線記録化―〔展開膜のπ―Ａ曲線・Ａ―Ｔ曲線・π―Ｔ曲線：表面圧／表面積・表面積―累積比・表面圧／累積〕する、精度は0.5%―0～100dyne/cm・5段式計量・読取は0.1dyne/cm、膜採取速度は5～100㎜/min5段・無段、定表面積化は2.5～40㎜/min均一膜累積化方式、展開水槽―膜表面は恒温化・格納気槽恒温化式。



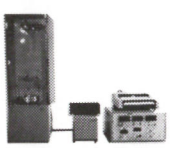
FACE 表面電位・表面膜圧計(固体材測定併用式形) SEP・SP形

単分子膜・製品板材・固体面材等の表面電位―接触電位差―気相中の精密測定を条件必須と検出能により分解度と信用度高く得られる基準的測法形の表面電位計です。特長要素は展開の単分子膜圧／表面電位値の基礎的測法（界面化学取扱い対象式形）の自動計測式装置―形成系による式と、固体材平面／表面電位微小面対象の測法（研究的取扱い対象式形）のそれによる式両者―別個にあり…当然上記両者の兼用併行式があり―各測定目的を厳密裡に達せ得る〔ＬＢ膜作製／累積膜採取法／表面電位ΔＶ計測併行式は別有り〕ΔＶ検出電極はイオン化空気極式と振動板容量極式があり―選定は自由、単分子膜法は逆電位計測曲路は電極汚染防止式、各電極部は試料表面設定が自動化・自由平行移動―自動全方行のΔＶ計測が全う、検出性能ΔＶは２Ｖ～0.001Ｖ・精度値は±1mＶ・表示直読（0.0001Ｖ性能は別途）恒温化は常温以上以下・安定度±１%内、単分子膜圧計測仕様は別項同様、格納気槽は恒温式・シールド効果完璧式形。



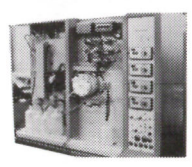
FACE 表面・界面粘性・弾性率計(全自動・記録式) SVR-A形

表面・界面粘性又は弾性係数の信頼値測定を可能とする適致な自動検出能と手続解析処を備えた新鋭形表面界面粘性・弾性率計です。特長要素は新考案に係る現下における最も進歩的至当性の測定条件を能く全うさせ得る測器形成化とし、回転角度法・辷出角法・自由減衰振動対数法の対応計測が可能―自動測定効果が期待できる、各規制計測部―測程手続動作機能では自動式化・設定化・計量化が測定に付与される―任意に、操作程で対応の設定→作動→検出→計量→表示→発信→記録化が連動的に運転計測され、試液の各様態の曲線（ＳＶ又はＳＥ）作描可能、各法測定値は信用度・明確度・分解度・再現度・解析手続法の確立にて全う、測器形成必須は物理的・力学的条件に全う、測定精度は１%以下、試液と周域恒温化は常温以下以上・安定度±0.5%、検出線は恒温化方式、角速度は0.1～10rpm、別に光学方式半自動特色形等あり。



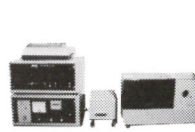
FACE 機能膜特性測定・評価装置(各測法併設式形) MTDTDPSC形・MSC形

膜特性・機能現象等の対象測定に対し一連の各測定装置の併設―形成化し、測定値―精度を高く・関連的に同一試材の取扱使用が容易な機能膜特性測定・評価装置です。特長要素は対象測定を「イオン輸率・イオン自己拡散係数・膜電位・膜比電導度・動的濡れ性」の６項目とし（他はご指示）各測定必須を全う、測定精度・信頼度・操作性―自動化取扱い・記録化による継続測定が可能となる、共通基本項は―膜材は0.01～1mm大、面積は50φ・20φ㎜、温度設定域は10℃～80℃・安定度±0.2℃、セル機構材はＰＣＴＦＥが主、試液は10-1・0.1規定硫酸・メタノール・水・他排水、測定法は基礎項の改整法計測化で全う、恒温化は循環液安定能式、各測定値は表示記録式、運転規制法は自動化操作方式、各法の単独形成形装置は別有り、詳細諸要素・仕様・性能の要項は別ご提出。他指定方式等では別に製作。



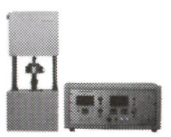
FACE 静・動摩擦係数計(測程解析処理表示方式) DFPM・S形

物質相間の静～動摩擦係数・摩擦動現象・付着／滑り様態に関する測定記録が極く有効法と測程解析計測評価法との併行により信頼度高く且つ能率的に得られる適致動摩擦係数計です。特長要素は広般の固／固体間（液皮膜を含む）のμ値曲線と動摩擦現象挙動波形の作描記録が正確理にでき・測程解析処理計測化（コンピュータ機能整理）が可能、記録化はμ値曲線と付着／滑り現象―複雑測程波形の両者が切換法で自由に作描可能、併動コンピュータ系統―測程解析システム機能でＳ／Ｓ挙動実態が解析―算定表示、測定Ｆ／Ｗは０～50ｇ…500ｇの４段階―Ｆ域は記録紙幅250㎜に対応、μ値域は０～1.00・2.00測定係数は0.005・測定精度はＦ対応0.5%、記録精度はＦＳ±0.2%、水平滑速度は0.05～5㎜/s、試材面積は100×50㎜内任意、試材面恒温は常温+60℃・表面温表示は0.1℃、摺動法は点・面・線形の互換任意、試材雰囲気は保護格納函形成、解析計測装置系の除外形もあり―将来併置は可能。（他に回転式形・大Ｆ/Ｗ形等各種あり）。



FACE 自動回転式粘度計(流動特性X-Y曲線記録式) RTV-A・4形

非ニュートン性液類・高分子質等の流動の各様現象・特性曲線のＸ―Ｙ記録測定が容易で、自動角速度対応の回転能率の両成分量を感度と精度の極く鋭い検出計測能により、特徴挙動を示す曲線作描記録ができる信頼値期待形の自動粘度計（ＲＴＶレオメーター）です。特長要素は全自動方式で計測分解値は高く粘性係数はデジタル表示し、Ｘ―Ｙ軸の両変化挙動で粘性抵抗曲線作描をし、Ｍ／Ｎ比の可変設定は自動と手動の両式で連続的変化と粘度／温度グラフ取得き、測定誤差的の因子無し、測定器部の形状選定も可能、粘度域は0～50,000Pa・s、0～5000Pa・s、精度値は0.01Pa・s、１%内、温度域は常温+190℃・安定度±0.1%≒、低温度使用式は別有、回転幅は1.5～150rpm、0～400rpm、試液種は流体一般・必要量30mℓ・15mℓ・他は指定　強大トルク検出Ｘ―Ｙ曲線記録液―熱硬化・熱ゲル等の自動計測式～50ｇ―m以上各域機能形は別にあり。



FACEの表・界面科学・コロイド科学・物理化学・電気化学測定器，物性／現象／物理量測定器，創意考案試作特殊測定器

創意・考案・開発による特長ある基礎・応用取扱い―研究・測定・試験・検査用の高度の測定器・装置類・データー解析算定装置の創作・設計・試作・製作・改良・販売

協和界面科学株式会社 KYOWA KAIMENKAGAKU CO.,LTD. **FACE**

〒113 東京都文京区本郷３―４―７
電話　東京(03)815-1751㈹ FAX 03-813-3799
〔営業部〕

〒351 埼玉県朝霞市浜崎２―17―10
電話　(0484)73-2588㈹ FAX 0484-73-2587
〔開発・技術部〕

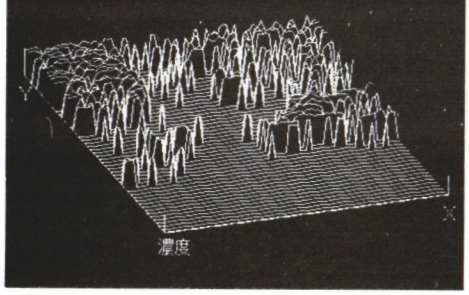
〒113 東京都文京区本郷３―４―５
ハイムお茶の水345内 電話 (03)815-5800
〔検査室〕

塗装表面の解析に偉力を発揮します。

濃淡画像処理装置 Shonic GA（ショーニック）

■三次元濃淡画像出力

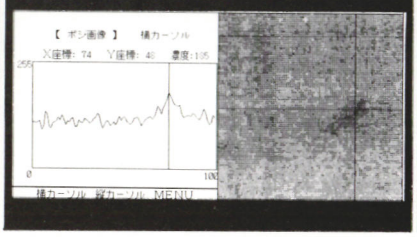
塗装表面のムラを三次元化表示したデータです。



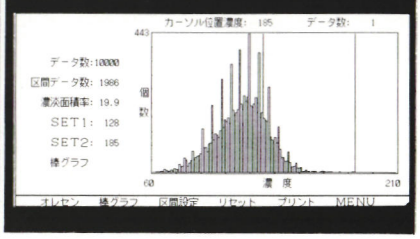
NEC:PC9800シリーズとXYプロッタを利用したニュータイプの濃淡画像処理装置です。

超低価格 ￥588,000（XYプロッター込み）

■二次元濃淡面像出力



■濃淡ヒストグラム出力



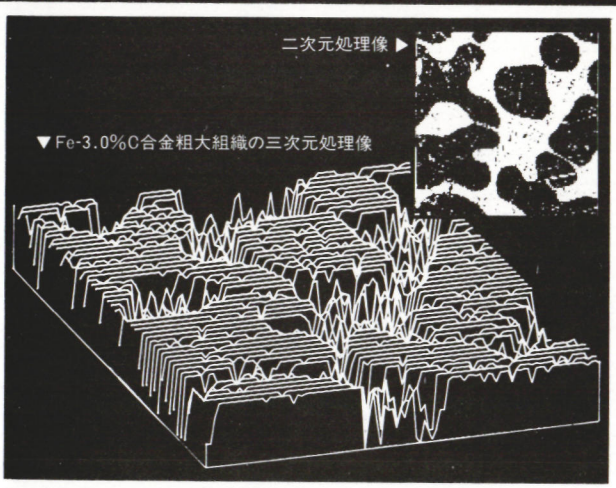
塗装表面の顕微鏡(電顕)写真の濃淡を数値化し，下記の処理によりその表面状態(濃度，寸法，面積率等)を解析します。又，塗装面を直接測定し，解析することも可能です。

- ●濃淡の三次元化表示
- ●濃淡の6階調疑似カラー表示
- ●濃淡の10階調表示，プリントアウト及び指定部位の濃淡グラフ表示
- ●二値化処理による指定濃度画像表示及び面積比率表示
- ●その他

昭和電工株式会社
医用機器部
〒105 東京都港区芝大門1丁目13番9号 ☎(03)436－4662

●お問い合せ先
昭光通商株式会社
電子材料部 プロセス機器課
〒105 東京都港区西新橋3丁目8番3号 ☎(03)459－5106
大阪支店06(314)0775 名古屋支店052(582)9559 福岡支店092(711)1531
仙台支店0222(61)5634 札幌営業所011(281)3728 富山営業所0764(41)3176

濃淡画像処理装置 Shonic GA（ショーニック）



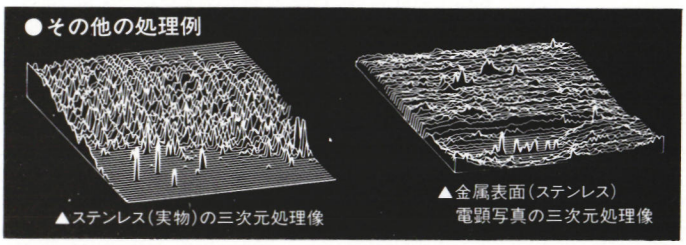
グラフィックアナライザShonic GAは，NEC:PC9800シリーズとXYプロッターを利用して、写真や金属表面等の濃淡を読み取り、解析する装置です。

■非レンズ系で、直接読み取りのため、高いリニアリティが得られます。

■高分解能で処理します。

超低価格 ￥588,000
（専用XYプロッター込み）

●その他の処理例



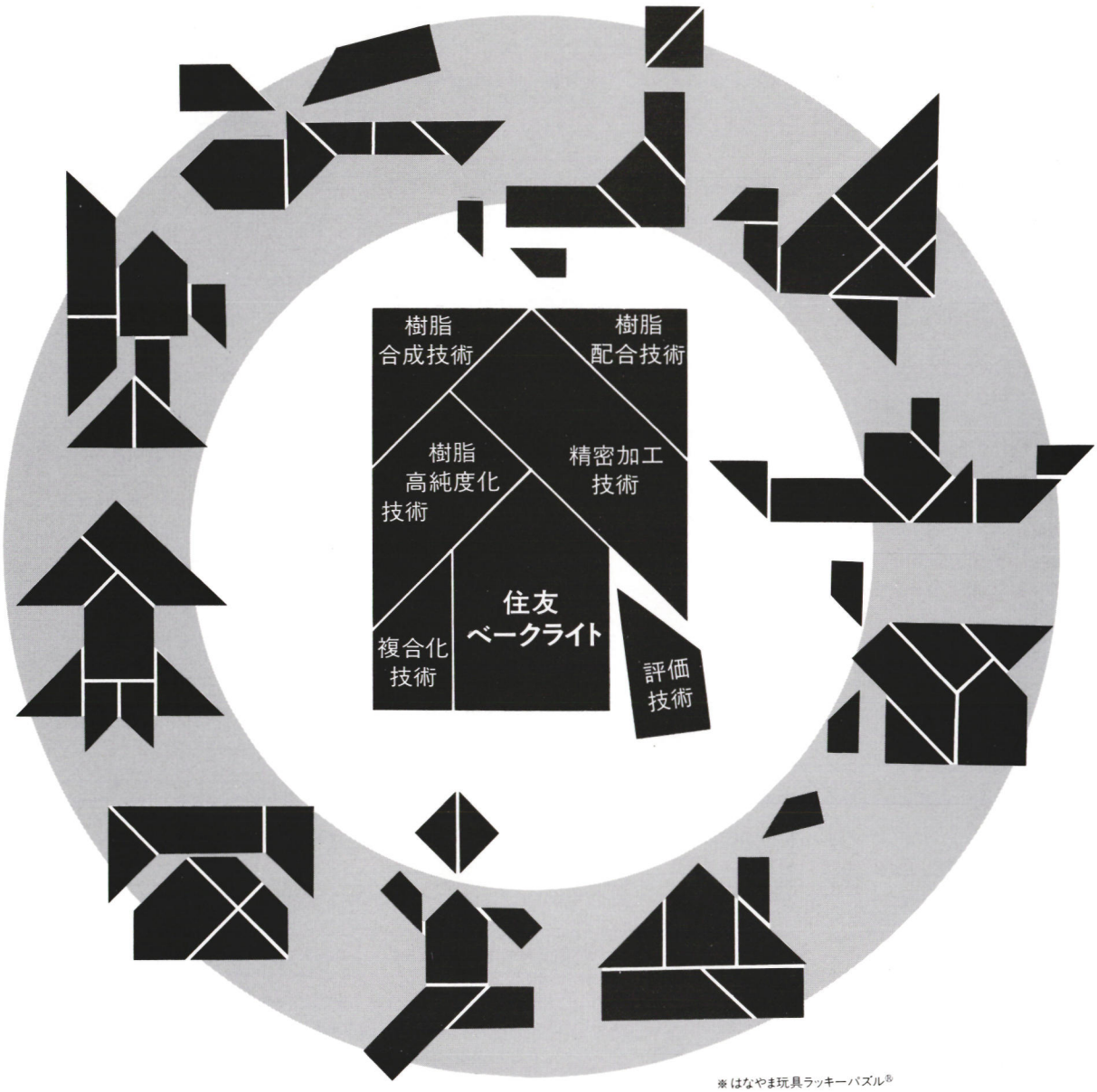
■用途 金属表面電子顕微鏡写真の濃淡を読み取り、その寸法、面積率等を測定したり、三次元処理や二値化処理表示することにより、金属表面状態を解析します。又、金属表面を直接測定することにより、研摩度の違いや、サビ、ヨゴレの面積率測定等に利用できます。

昭和電工株式会社
医用機器部
〒105 東京都港区芝大門1丁目13番9号
電話 東京 (03)436－4662

●お問い合せ先
昭光通商株式会社
電子材料部 プロセス機器課
〒105 東京都港区西新橋3丁目8番3号 電話 東京(03)459－5106
大阪支店 (06) 314－0775 名古屋支店 (052)582－9559
福岡支店 (092)711－1531 仙台支店 (0222)61－5634
札幌営業所 (011)281－3728 富山営業所 (0764)41－3176

6つの技術から∞が生まれる。

私たちが長年蓄積した6つの技術── その高度な組み合わせが、次々に新しい製品をこの世に誕生させています。



※はなやま玩具ラッキーパズル®

私たちが、この世にはじめて生まれたプラスチック「ベークライト」を日本で最初に作り始めたのは、20世紀に入って間もない頃でした。
当時、文字通り新素材だった「ベークライト」は、今では電気の絶縁材料などに使われ、すっかり人々の生活の中に根をおろし、世の中に欠かせぬもののひとつになりました。
もうすぐ21世紀──────。
私たちは長年蓄積した高度な技術群を駆使して、日夜、新しい製品開発の努力を続けています。
そしてそれらの品々が、「ベークライト」と同じように、新しい世紀の人々の生活をしっかりと支えるものに育ってくれるよう、願っています。

最近の開発品目

- ●電子デバイス用高耐熱ポリイミド
- ●ギガヘルツ対応銅張積層板
- ●有機ハイブリッドIC用材料
- ●新しい複合材料による圧電・焦電センサー
- ●コンピュータメモリー用光ディスク
- ●液晶用透明導電フィルム
- ●液晶配向膜用ポリイミド
- ●生体適合材料「タフシル」
- ●血液浄化用活性炭
- ●高透水性限外濾過膜

住友ベークライト株式会社
〒100 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 TEL.03-595-9111

ウェーハークライオスタット

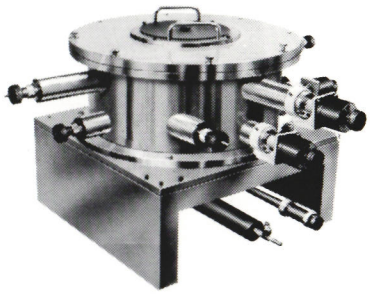
本器はウェーハー専用のクライオスタットであります。電子材料等の低温、高温度における電気特性その他の評価を行うためのクライオスタットです。

特　長

- 温度計測範囲：－190～＋200℃
- TES545-3型は外部操作ができ、又光導入窓が取付てあります。
- TES-385型は外部操作ができません。光導入窓が取付てあります。
- 試料は最大φ160まで取付ができます。

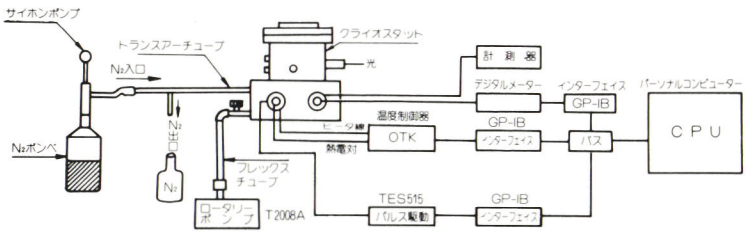


TES-385型



TES XYZ400-3型

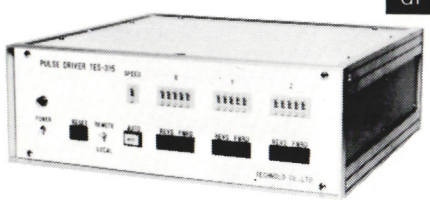
クライオスタットシステム



位置決め制御に

パルスモーターコントローラー

GP-IB内蔵



本機は、GP-IB(IEEE488-1975/78) インターフェースを備えた、高分解能5相パルスモーターコントローラーで、パネルスイッチの切り替えにより、フロントパネルコントロールと、GP-IBコントロールが可能です。

レーザ応用光学機器

光学ユニット



TM－1
対物レンズホルダーA

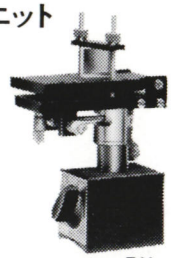


TM－3
ピンホール芯出装置

光学ユニット



TM－17
対物レンズ芯出装置(B)



TM－19
プリズムホルダー



連続可変チョッパーLRC-105



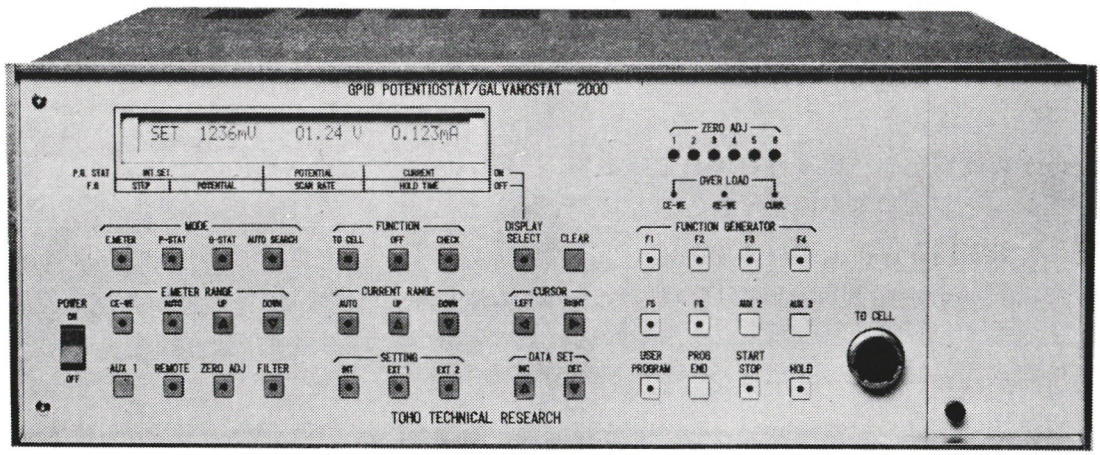
TM－18
シボリホルダー



TM－20
ミラーホルダー

TECテクノロ工業株式会社
東京都文京区本郷1丁目10番13号
〒113電話（03）816－7779（代表）

フルGP-IB付
ポテンシオスタット・ガルバノスタット
MODEL2000



フルGP-IB機能を備えたポテンシオスタットです。ユーザ主導型のフレキシブル・システムが簡単に組立てられます。分極測定の自動化，データの自動処理，各パラメーターの自動算出，結果の自動プリント／プロットなどが容易にできます。

特　長

1. 高いインテリジェント機能を備えておりますのでコントローラーやプログラミングの負担が軽減されます。
   (1) オートサーチ・オートスタート
   自動的に自然電位を追跡して，その電位にポテンシオスタットを設定します。電流レンジは自動的に最適レンジに設定されます。
   (2) 電流レンジの全自動切替
   1nA（10^{-9}A）から1Aまで連続9桁のダイナミックレンジを持っております。
2. 強い耐ノイズ性
   (1) アナログ部とデジタル部はフォトカプラーで電気的に完全に絶縁されております（耐圧1000V）。計測の大敵デジタルノイズを遮断します。尚GP-IB上にいかなる装置をつけてもアナログ部（ポテンシオスタット）に影響を与えません。
   (2) A/D変換器はノイズに強い2重積分方式。データサンプリング間隔は秒6回と高速です。電源周波数ノイズ（ハム）に対する除去比もすぐれております。
3. 豊富な関連オプション装置　（別売）
   (1) 差動入力型エレクトロメーター 2024
   フローティング試料対極の接地，配管中，オートクレーブ中の測定，膜の両端の電位設定など3電極或は4電極測定。
   (2) 液抵抗自動測定，補正装置2022／2023
   (3) GP-IB付任意関数発生器FG-01。
   (4) ダイナミックインピーダンス測定装置
   （NF回路社製　S-5720）
   0.1mHz～100KHzまでの複素インピーダンスを自動的に測定記録。
   (5) クーロメーター3320他

規　格

1. 最大出力　±50V，±1A
2. 制御誤差　＜±0.1mV
3. 応答速度　＜2μs　（10Ω 1Aレンジ）
4. 入力インピーダンス　$10^{12}\Omega$
5. 最大入力電圧　±10V
6. ディスプレイ　5×7 ドット　32文字
7. 電流レンジ（フルスケール値）1μA～1A
8. 電流レンジの自動切換：各レンジの9%（DOWN）および110%（UP）
9. ガルバノスタット機能　付
10. エレクトロメーター　付
11. GP-IB機能　SH1, AH1, T5, L3, SR1, RL1, DC1, DT0, PP0, C0。
12. デリミターはCR.LF，データはASCIIコード

株式会社 東方技研
東京都町田市成瀬4940
電話0427－28－0256

LET 512·01/東洋曹達・開発製品速報

512×256 ドット ELディスプレイパネル

LET 512·01 —薄膜ELディスプレイ—

- LET512・01はすぐれた表示品位をもつ軽量，超薄型，薄膜ELディスプレイです。
- コンパクトでしかも低消費電力です。
- 画素ピッチは0.381mm，表示容量は512×256画素で，80文字×25行（2000文字）の表示と高解像度のグラフィック表示を可能にしました。
- 薄膜ELディスプレイは，全固体の電界発光素子と駆動電子回路を一体化してあるため，極めて高い信頼性を保証します。
- 薄膜ELディスプレイはノンフリッカーの目にやさしい安定した画像をお届けします。

〔仕　様〕

表示面積	縦97.7mm×横195.5mm
電極数	垂直512本×水平256本
表示画素数	131,072
表示画素寸法	0.279mm×0.279mm
表示画素ピッチ	0.381mm（縦，横共）
表示色	黄色
輝　度	27 fL
視　角	120°
フレーム周波数	60Hz
消費電力	＜25W
動作温度	0 ～＋50℃
保存温度	−40～＋75℃
使用電圧	＋24V，＋5V

〔用　途〕

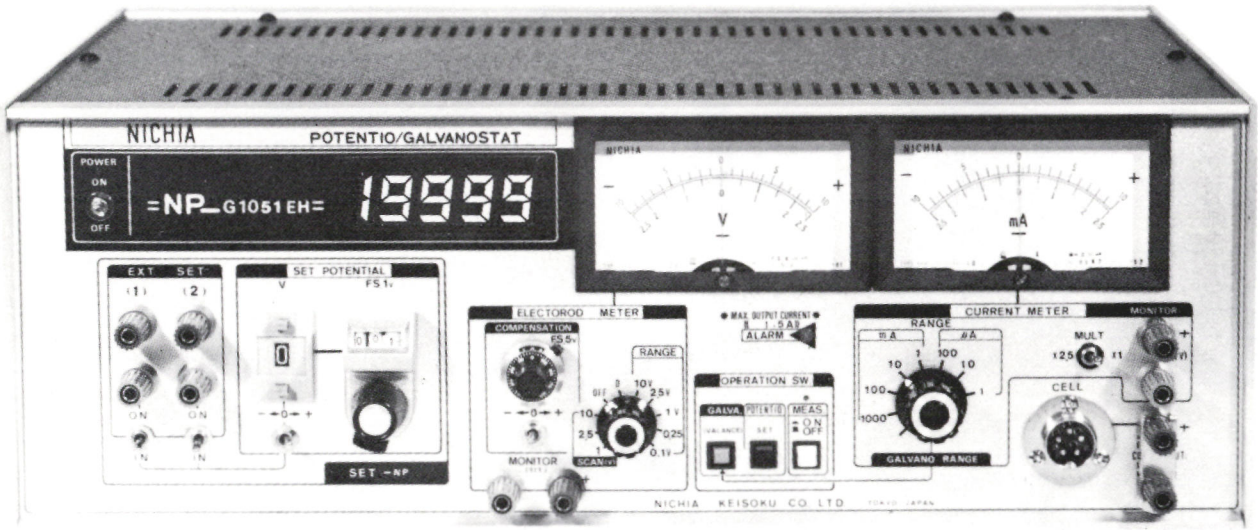
OA機器，端末
：パーソナルコンピューター，オフィスコンピューター，ワードプロセッサー，電子タイプライター
計測機器
：ロジックアナライザー，デバックエミュレーター，NCモニタ
医用電子計測機器

（このカタログの内容は，予告なく変更させていただくことがあります。）

東洋曹達工業株式会社・電子事業部 〒107 東京都港区赤坂1丁目7番7号 ☎03-586-9504(直)
ファクシミリ03-586-0313

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。

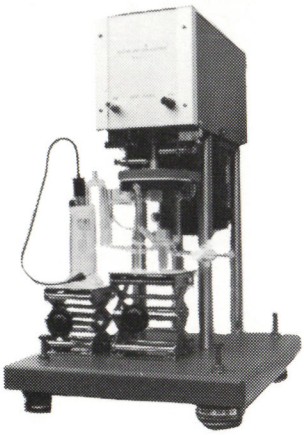
オプション（内蔵型）

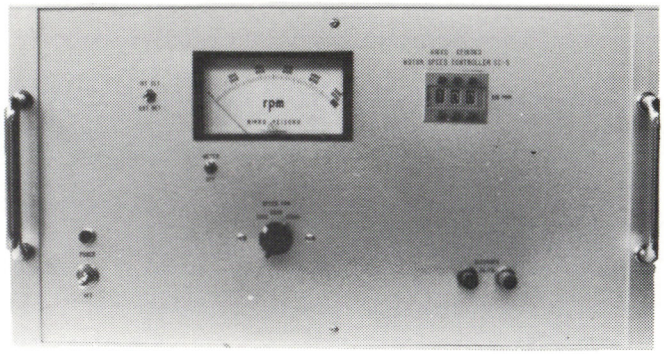
○対数変換器圧縮範囲　80db
○自然電位自動打消回路
※オプションは注文時にご指定願います。

nichia 日亜計測工業有限会社

お問合せは→
本　　社　〒110　東京都台東区下谷2丁目13-10 ダイゴクビル2F　TEL(03) 876-3847
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

ROTATING RING-DISK ELECTRODE
回転リング・ディスク電極装置





特　徴

- 精密仕上げにより、電極の最大偏心は0.03㎜以下（10,000rpm）となっております。
- 回転数の制御および表示方式は、電子回路によるフィードバック機構を採用したデジタル制御方式を用いていますので、回転数の変動率は0.1％以下と高精度で安定しています。
- 回転数が200回転～9,990回転まで3桁デジタルスイッチにより10回転単位で設定できます。
- 電解槽は口径40㎜φ，50㎜φ，70㎜φの三種類が装着可能であり、完全固定できます。また、雰囲気の交換も容易であります。
- 回転機械部分は完全にパネルで覆われていますので安全です。
- 種々の材質によるリング・ディスク電極作製の御相談に応じております。

用　途

1. 電極反応の速度論的パラメーターが高精度で測定でき、反応機構の解析に最適です。
2. 電極反応生成物および中間体を、*in situ* に迅速に検出できます。
3. 競争反応、腐食反応、表面触媒反応等の反応解析が行なえます。
4. 溶液中の電解物質の定性、定量分析が行なえます。

規　格

項目＼型名	RRDE－1　　SC－5
電極最大偏心	0.03㎜以下
ブラッシ最大ノイズ	100 μV P－P
電極接続	完全フローティング
回転数制御方式	ディジタル制御方式（3桁ディジタル設定）
回転数設定範囲	200 rpm～9990 rpm　(980段)
回転数設定精度	0.1%以下
メーターレンジ	0～1,000，0～5,000，0～10,000 rpm 3レンジ
外部からの回転数制御	外部入力（最大5V）により回転数の走査ができます
レコーダ出力	5V／FS
電源	AC 100V　50/60 Hz

オプション

回転電極

1. 種々の形状の回転ディスク電極および回転リング・ディスク電極を用意しています。
2. 電極材料は、通常の金属の他にカーボンや合金なども使用できます。

電解セル

1. パイレックスガラス製の大小三種類（口径40㎜φ，50㎜φ，70㎜φ）を用意しております。
2. 通常の電解セルの他に恒温槽付セルも用意しておりますので、温度特性の研究に最適です。

●営業品目

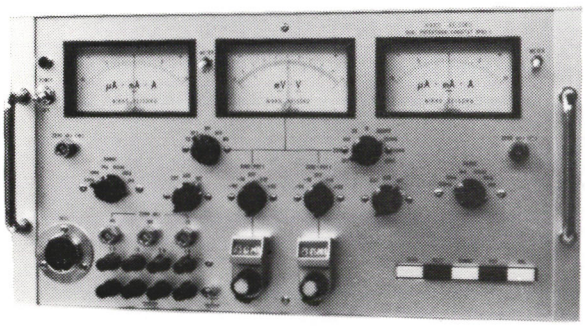
回転リングディスク電極装置／ジュアルポテンショガルバノスタット／ポテンショガルバノスタット／エレクトロメーター／プログラマーブルパワーサプライ／ポテンショスタット／自動分極装置／ポテンシャルスイパー／対数変換器／無抵抗電流計／水素透過速度測定装置／充放電装置

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
電　話　0462（24）3328番

DUAL POTENTIOGALVANOSTAT DPGS-SERIES

TYPE　DPGS–1



- 応答速度は2μS以下と非常に速い。
- レストポテンシャル測定、ポテンショスタット、ガルバノスタット等の切換えは押ボタン式で、確実・容易に行なえます。
- 不平衡時の過渡電流が非常に小さいので、電極(試料)の表面を変化させてしまうことなく測定できます。(REST POTENTIAL から MEASURE に切替えた場合)
- 検出端子から2μSの応答速度で設定電位・電解電流が検出できます。

概　要

デュアルポテンショガルバノスタットDPGSシリーズは回転リング・ディスク電極用に開発した精密級ポテンショガルバノスタットであります。リング・ディスク電極測定法では、リング電極(WR)とディスク電極(WD)の電位を一つの共通な照合電極(RE)に対して精密に規制する必要があります。

本器は測定極の一つであるWDを交流的に接地するだけで、もう一方の測定極であるWRは完全にフローティングされており、さらに二つの測定極の電位を規制するための制御ループは互に独立ですから、正確で安定な動作をします。

このように、本器は1台で回転リング・ディスク電極の正確な電位、電流の設定・制御（電流規制はディスク電極のみ）をすることができます。

なお、回転リング・ディスク電極測定法以外の電極系に対しても、ハイレスポンス、低ノイズの精密級ポテンショガルバノスタットとして御使用になれます。

特　徴

- リング電極、ディスク電極の電流電位規制が前面パネルのスイッチにより容易に操作できます。
- リング電極およびディスク電極の電位規制は、内部設定あるいは外部からの関数発生器(ファンクションゼネレーター)によっても、信頼性よく高精度(誤差±2mV以下)に行なえます。

用　途

回転リング・ディスク電極上で起る反応、すなわち定電流および定電位電解反応の制御および測定が容易に行なえます。リング電極およびディスク電極の電位や電流(ディスクのみ)をそれぞれ独立に制御できますので、ディスク電極上で生成した電解生成物や反応中間体のボルタモグラムが、リング電極上で *in-situ* に測定できます。

例えば、本器デュアルポテンショガルバノスタットは回転リング・ディスク電極を使用して、下記のような実験を行なう際に非常に有効です。

1. 通常の redox 反応の電解生成物や中間体の検出、およびそれらの寿命の測定。
2. 有機物質の電解生成物や二量化反応生成物の検出。
3. 電子移動反応の速度パラメーターの測定。
4. 触媒反応生成物の検出やその電気化学的特性の測定。
5. 後続化学反応がある電解反応の反応機構の解明。
6. 金属や合金の腐食、防食反応の機構解明。
7. 競争電解反応の生成物や競争割合などのパラメーターの測定。
8. ポーラログラムによる微量の電解活物質の定性・定量分析。

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
電　話　0462 (24) 3328番

NCK

限りなく、品質を追求します。

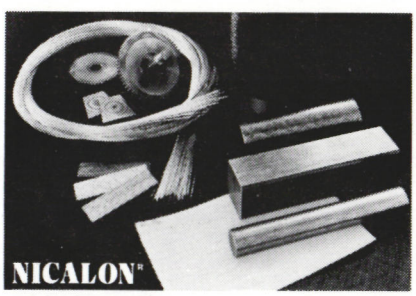


（黒鉛結晶構造）

1985年度 デミング賞《実施賞》受賞

古くて新しい素材《カーボン》の可能性を、無限に広げます。

200年の歴史をもつといわれる炭素工業。わが国での草わけ的存在として、日本カーボンは常に業界をリードし続けています。この度の受賞もその好例です。製品開発のうえでも、主力製品である製鋼用人造黒鉛電極など、絶えず新技術をとり入れ、ユーザーサイドに立っての技術開発を行っています。新素材時代といわれるいま、ニューマテリアル分野にも積極的に進出。超高速航空機や宇宙ロケットの構造素材として脚光をあびている炭素繊維の製造も行っています。なかでも炭化けい素繊維「ニカロン®」は、世界で唯一日本カーボンが製造。トップレベルのニューマテリアルとして、スペースシャトルの外壁タイルのギャップフィラーにも使用され、広く注目を集めています。古くて新しい素材《カーボン》。その可能性は無限大。日本カーボンは研鑽を積んだ新技術と、真摯な研究開発努力を積み重ねて、カーボンの夢見る未来を現実のものとしていきます。



主な製品

人造黒鉛電極
不浸透黒鉛"レスボン"®化学装置
活性炭および応用装置
半導体用るつぼ、半導体用発熱体、SiCコート黒鉛、治具
カーボンブラシおよびスライダー
原子炉用高純度黒鉛
（新製品）
炭化けい素繊維"ニカロン"®
高強度炭素繊維"カーボロン"®、パッキン材カーベスト®
等方性高純度黒鉛
自動車ガスケット用ニカフィルム®
摺動用カーボン金属複合材"SCカーボン"

日本カーボン株式会社

本　　社　〒104東京都中央区八丁堀2－6－1　☎ 03-552-6111
大阪支店　〒530大阪市北区梅田1－12－39（新阪急ビル）　☎ 06-344-3571
名古屋営業所　〒460名古屋市中区錦3－23－31（栄町ビル）　☎052-961-6517
富山営業所　〒930富山市桜橋通り6－11（富国生命ビル別館）　☎0764-31-6591
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）　☎082-228-0535
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）　☎092-474-2817

豊かな未来へのかけ橋 ㊤日本化学工業

日化の電子材料素材

無機化学の応用技術で電子材料、化合物半導体、
高純度物質の開発を進めています。

製品	用途
高純度炭酸リチウム L	特殊ガラス　セラミックス
高純度炭酸リチウム H	電子材料　セラミックス
高純度炭酸リチウム E	$LiNbO_3$　$LiTaO_3$
高純度炭酸バリウム	コンデンサー　PTC
高純度塩化バリウム	電子材料
高純度硝酸バリウム	電子材料
高純度水酸化バリウム	電子材料
高純度チタン酸バリウム・ストロンチウム(Palceram BT,ST)	コンデンサー
高純度シリカ (Silstar)	IC封止材用フィラー
高純度酸化クロム(Kromex,S,U)	特殊研磨材
高純度ホスフィンガス	ドーピングガス
酸化鉛微粒子品	PZT　PLZT
次亜リン酸ソーダ	無電解メッキ
無電解メッキ粉末	電磁波シールド材

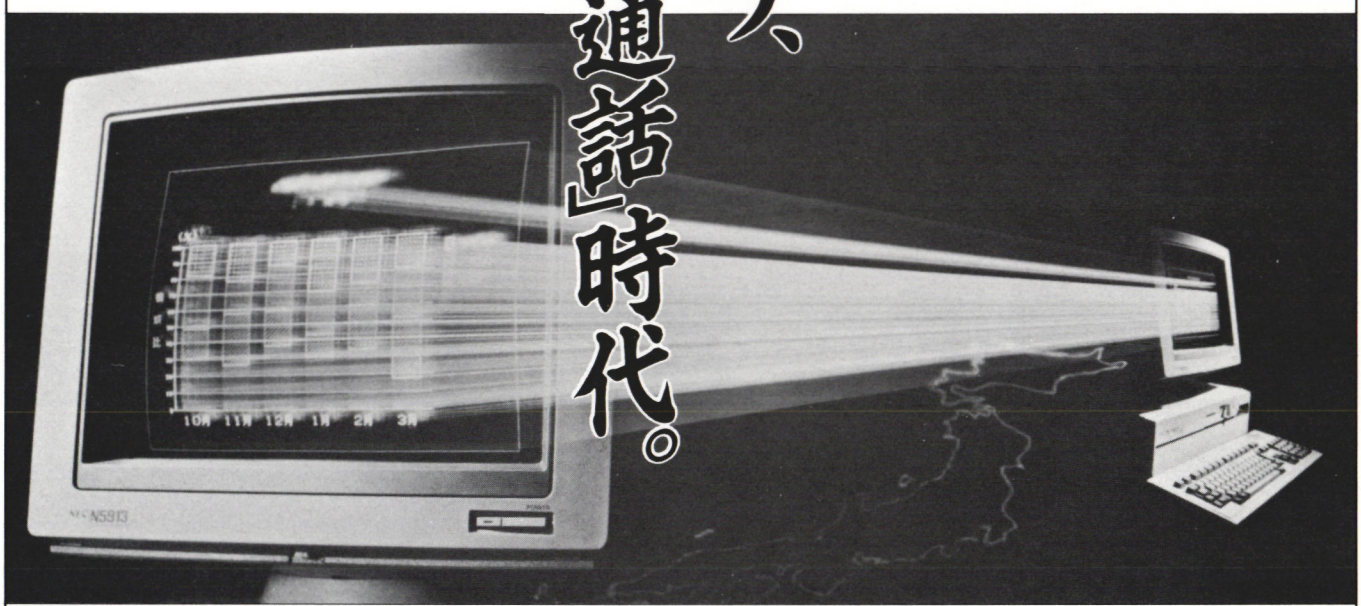
※この他、各種の電子材料、化合物半導体、高純度物質についてもご相談下さい。

㊤ 日本化学工業株式会社

本　社　東京都江東区亀戸9-15-1　TEL 03(636)8105(ダイヤルイン)
大阪出張所　大阪市東区北浜1-6 北浜野村ビル　TEL 06(202)8441

たしかな技術で世界をむすぶ
NEC

おはよう、「パソコン通話」時代。



日本中に拡がるパソコンが、自由にコミュニケーションし合える、新しい電話型モデムです。

電話1本、画面のデータが飛んでいく。さあ、いま各事業所・営業所でお使いのパソコンに、電話型モデム〈DATAX ITM〉をつなげてください。専用線を引くことなく、時代のオンラインネットワークシステムが、即座にできあがります。電話線は、もはや御社のオンライン網。画面を通じて、経済的に、いつでも自由に情報のやりとりが行えます。

モデム納入実績No.1のNEC。
これからのニューメディア社会に応えます。

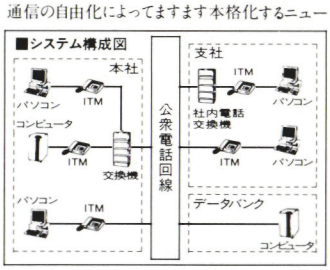
通信の自由化によってますます本格化するニューメディア社会。NECはすでに、オンラインデータ伝送に不可欠なモデム(データ変復調装置)を、数多く世に送りだしてきました。この実績を活かし、より身近なネットワーキングを—、と今回お届けするのが〈DATAX ITM〉です。モデムとNCU(ネットワーク制御装置)、そして多機能電話機をコンパクトに一体化。データ伝送以外に、もちろん電話機として多彩な機能も発揮します。まさに、これからの時代のうねりにキメ細かく対応します。



伝送速度1200ビット/秒の低速タイプ
●DATAX ITM 1200モデム
価格 98,000円

伝送速度2400ビット/秒の中速タイプ
●DATAX ITM 2400モデム
価格 240,000円

伝送速度4800ビット/秒の高速タイプ
●DATAX ITM 4800モデム
価格 300,000円



〈活用分野〉
- ファームバンキング
- データベース検索
- POSターミナルのオンライン化
- 各種データエントリー など

ネットワーキングのための新世代モデム

NEC DATAXシリーズ

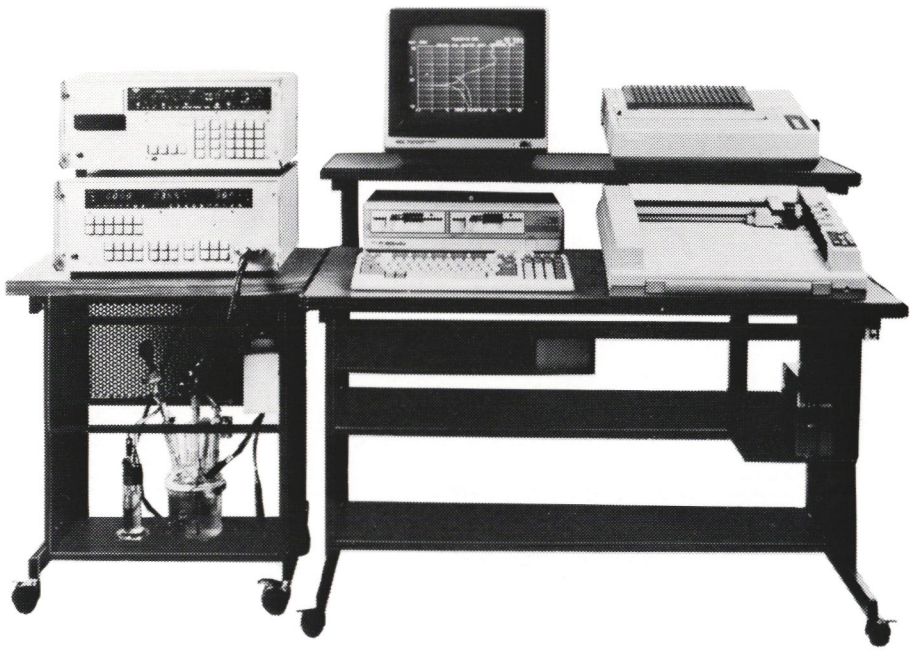
DATAX ITM
(データックス アイティーエム)

日本電気株式会社
日本電気テクノマーケティング株式会社
伝送機器部
〒108 東京都港区芝4−7−8(芝サンエスワカマツビル)
TEL(03)798-0511(代表)

C&C
コンピュータ アンド コミュニケーション

新製品

北斗の
全自動分極測定装置 HZ-1A



◎特　徴

(1) **コンピューター**を用いた制御／測定から（発表、報告可能な）データーグラフの作成に至る迄の一貫した自動化。

(2) **操作はコンピューター**との対話方式で、誰でも簡単に操作でき、時間の効果的利用、又、人件費のコストダウンに有効。

(3) 採集データーは5インチフロッピディスクを媒体に記憶保存され、随時にデータープロット、又はデーターリストを呼び出すことができ、従来の書類地獄より解放されます。

(4) 簡便なBASIC言語によって測定／制御の拡張、変更が可能です。

◎測定／制御の種類

(1) 自然電位の時間的変動の測定
(2) 自然電位又は任意の電位からのアノード測定
(3) 自然電位又は任意の電位からのカソード測定
(4) サイクリックボルタメトリー
(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

◎詳細は下記にお問合せ下さい

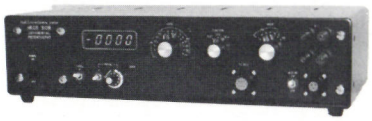
本　　社	東京都目黒区碑文谷4－22－13	TEL 03（716）3235	FAX 03（793）8787
大阪営業所	大阪府茨木市蔵垣内1－2－10	TEL 0726（26）6441	FAX 0726（26）2864
工　　場	神奈川県厚木市上依知上の原3028	TEL 0462（85）1014	FAX 0462（87）3357

HD 北斗電工株式会社
（電気化学協会特別維持会員）

HUSŌ ELECTROCHEMICAL SYSTEM

ポテンシオスタット

差動ポテンシオスタット
HECS 310B型



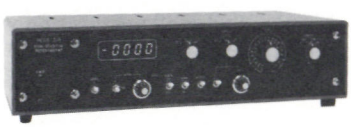
- 差動電位検出
- 任意電極接地
- 複数台の連動可
- ガルバノ　スタット

ポテンシオスタット
HECS 311B型



- 精密計測用
- 二系統の電位設定機能
  瞬時切換可
- ガルバノ　スタット

高感度ポテンシオスタット
HECS 318型



- 微少電流用
- 電気生理学, 有機化学,
  液クロ検出器

■その他のポテンシオスタット

HECS 312B……直流 パルス ポテンシオスタット
HECS 315B……サイクリック　ボルタンモグラフ
HECS 316B……ユニバーサル　ボルタンモグラフ
HECS 317B…ポテンシオスタット/クーロメーター/タイマー
HECS 966……多電極用ポテンシオスタット

株式会社 扶桑製作所　〒213 神奈川県川崎市高津区子母口438　☎ 044－755－3541

HUSŌ ELECTROCHEMICAL SYSTEM

ポテンシオスタット 周辺装置



電 位 走 査 装 置
HECS 321B型

- ±5V, 100V/SEC～0.1mV/SEC.
- 単掃引から連続三角波まで四種
- 瞬時電位切換可
- 外部信号での操作可能



ボルタンモグラフ用シーケンサー
HECS 329B型

- 強制滴下器
- アノーディック ストリッピング用 タイマー
- ポテンシャル ジャンプ用シーケンサー
- 自然電位からの走査開始
- ウェーブ メモリーの起動



2-信号 2位相 ロックインアンプ
HECS 332B型

- 10Hz～20kHz
- 四系統のロックインアンフ内蔵
- 位相弁別型交流ポーラログラフィ
- パソコンによるデーター処理（オフション）



対 数 変 換 器
HECS 344B型

- 高精度（1%, 約0.1d B）
- 5桁（±100μV ～ ±10V）

■その他の装置

HECS 331B……正強波発振器
HECS 332A……2信号 2位相 ロックイン アンフ
HECS 333……方形波ユニット
HECS 335……抵抗容量箱
HECS 336……滴下間隔測定ユニット
HECS 343B……電 量 計

株式会社 扶桑製作所 〒213 神奈川県川崎市高津区子母口438 ☎ 044－755－3541

Yanaco

これだけの分析法に対応

- ●回転円板電極を用いる直流ポーラログラフ法
  （JIS K-0111 1983の4項(2)）
- ●ノルマルパルスポーラログラフ法
  （JIS K-0111 1983の4項(3)）
- ●微分パルスポーラログラフ法
  （JIS K-0111 1983の4項(4)）
- ●電位掃引法
  （JIS K-0111 1983の4項(5)）
- ●溶出法
  （JIS K-0111 1983の4項(6)）



PE-2000
データ処理付ポーラログラフシステム

従来、XYレコーダ上に描かれたポーラログラムをスケール等を用いて精度良く解析するには手練れた解析技術が必要とされ、ベテランのオペレータにとってもめんどうな操作の一つとされています。

PE-2000は、パーソナルコンピュータがこれらの処理を全て行いますので、オペレータは簡単なボタン操作だけで、データ処理結果をCRT上に表示します。また必要に応じプリントアウトすることもできます。

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。
- ●100 V 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。



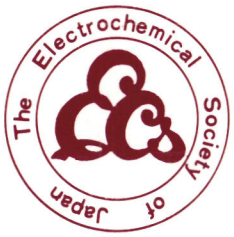
ニーズにこたえる確かな技術

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60
横浜支店	☎045(662)6539 FAX045(671)9469	土浦営業所	☎0298(22)9245 FAX0298(22)1918
東北支店	☎022（222）8140 FAX022(221)4832	埼玉営業所	☎0486(45)8873 FAX0486(45)8874
名古屋支店	☎052(701)6131 FAX052(704)2194	静岡営業所	☎0542(45)4937 FAX0542(45)4971
京都支店	☎075(681)8261 FAX075(691)3703	四日市営業所	☎0593(46)2608 FAX0593(46)2609
大阪支店	☎06（338）8901 FAX06(380)0943	富山営業戸	☎0766(24)3222 FAX0766(24)3229
中国支店	☎082(282)3281 FAX082(282)3256	神戸営業所	☎078(577)7951 FAX078(577)6786
福岡支店	☎092(611)9161 FAX092(611)9165	岡山営業所	☎0862(22)7202 FAX0862(25)6078


The Electrochemical Society of Japan