講演要旨集

電気化学協会

第 54 回 大 会

1987. 大　阪

電気化学協会第54回大会

講　演　要　旨　集

昭和62年４月５日(日)～７日(火)

大阪大学工学部

大阪府吹田市山田丘２－１

電気化学協会第54会大会プログラム

1987年4月5日(日)～4月7日(火)　　大阪大学工学部(大阪府吹田市山田丘2-1)

	第1日・4月5日(日)	第2日・4月6日(月)	第3日・4月7日(火)
A会場	(9:00~12:20) シンポジウム 「防食における電気化学の役割」 A1S1~A1S5	(9:30~12:00) 電子デバイス・材料 A203~A212	(9:15~12:00) 電析・表面処理 A302~A312
	(13:15~17:00) 電子デバイス・材料 A118~A132		(13:00~15:15) 腐食・防食 A317~A325
B会場	(9:00~10:30) 電気化学測定法 B101~B106	(9:30~12:00) 溶融塩 B203~B212	(9:00~ 9:45) 研究奨励賞受賞講演
	(10:30~12:00) 有機電解 B107~B112		(10:00~14:45) 光電気化学 B305~B323
	(13:00~17:00) 光電気化学 B117~B132		
C会場	(9:00~17:00) 電池 C101~C132	(9:00~12:00) 電池 C201~C212	(9:00~17:00) シンポジウム 「最先端をゆく電池」 C3S1~C3S7
D会場	(9:15~12:00) 固体電気化学 D102~D112	(9:00~12:15) 電池 D201~D213	(9:00~15:00) センサー D301~D324
	(13:00~17:00) 電池 D117~D132		
E会場	(13:00~16:20) シンポジウム 「膜の新しい展開を目指して」 E1S1~E1S5	(9:00~12:00) シンポジウム 「光電気化学プロセッシング」 E2S1~E2S4	(9:00~17:00) シンポジウム 「最先端をゆく化合物半導体」 E3S1~E3S7
F会場	(9:00~17:00) 生物電気化学 F101~F132	(9:00~12:00) 機能性電極 F201~F212	(9:00~16:15) 機能性電極 F301~F329
G会場	(9:00~12:00) 電気化学反応 G101~G112	(9:15~12:00) 電気化学反応 G202~G212	(9:15~15:00) 工業電解 G302~G324
	(13:00~14:00) 特別講演 G117		
	(14:15~17:00) 電気化学反応 G122~G132		
H会場		(14:00~17:00) 各賞表彰 武井賞・棚橋賞受賞講演 第6回 加藤記念講演会	
ミキサー 懇親会 会場	(17:30~19:30) ミキサー 工学部学生食堂	(18:00~20:00) 懇親会 ホテルサンルート南千里	

A 会 場

第1日・4月5日(日)

シンポジウム

「防食における電気化学の役割」

(9:00～9:40) 座長 片桐 晃

A 1S1. 塗膜下腐食に対する電気化学測定（日本ペイント㈱技術センター）山本 隆

(9:40～10:20) 座長 川田 修

A 1S2. 自動車用表面処理鋼板の耐食性評価（住友金属工業㈱総合技術研究所）迫田章人

(10:20～11:00) 座長 鷹野 修

A 1S3. 土壌埋設管の腐食・防食と電気化学測定（大阪ガス㈱総合研究所）岡田茂充

(11:00～11:40) 座長 児島弘直

A 1S4. 高温高圧水中でのステンレス鋼およびニッケル基合金の応力腐食割れと電気化学測定（三菱重工業㈱高砂研究所）鶴田孝雄

(11:40～12:20) 座長 柴田俊夫

A 1S5. 腐食モニタリングへの電気化学測定の応用（大阪府立大学工学部）山川宏二

【電子デバイス・材料】

(13:15～14:15) 座長 中島 剛

A 118. マイクロ波放電プラズマよりの窒化ホウ素膜の析出（青山学院大理工）○松本 修，鈴木 寛，瀬下裕矢，宇山晴夫

A 119. マイクロ波放電によるダイヤモンド状薄膜の生成—メタンの濃度およびガス圧力の効果（青山学院大理工）○大代 操，宇山晴夫，松本 修

A 120. プラズマによる窒素—水素化合物の生成における周波数の効果（青山学院大理工）○宇山晴夫，鈴木浩之，松本 修

A 121. CVDによるTaおよびNb酸化物薄膜（中部大工）○渡辺大晃，高井 悟，西脇 彰，岡田 勝

(14:15～15:15) 座長 小久見善八

A 122. 反応性イオンプレーティング法によるチタンホウ化物被膜の生成（室蘭工大工）○佐藤忠夫，工藤政尚，太刀川哲平

A 123. WF_6からのW_2N薄膜の作成（京大工・応科研）○中島 剛，渡部一文，渡辺信淳

A 124. スパッタリング法による炭化物薄膜の作製とAESによるin situ表面分析（北大触研）○町田憲一，延与三知夫

A 125. 金属基板のレーザー照射による有機金属化合物のイオン化（三重大工）戸谷謙三，岡 正，川崎昌博，○佐藤博保

(15:15～16:15) 座長 佐藤忠夫

A 126. プラズマCVDによるNafion表面の改質（京大工）小久見善八，内本喜晴，○辻川昌徳，竹原善一郎

A 127. プラズマ重合膜へのイオン導電性の付与（京大工）小久見善八，○内本喜晴，竹原善一郎

A 128. FRD内蔵パワーMOSFET（松下電子，ディスクリート(事)）○北村一芳，谷田 宏，川島 勇，横沢真覩

A 129. 裏面高濃度リン拡散によるFZ-Si表面側のドーパント異常拡散（東大工）○岡崎紀明，神戸振作，北沢宏一，笛木和雄

(16:15～17:00) 座長 岡田 勝

A 130. GaAs高融点ショットキ電極材料の検討（㈱東芝半導体事業部）○嶋田 兆，秋山龍雄，越野 裕

A 131. スーパーチャンバ（分離形成UHV反応装置）によるa-SiGe膜の高品質化（三洋電機㈱中央研究所）白玖久雄，佐山勝信，○中嶋行雄，津田信哉，中野昭一，桑野幸徳

A 132. Si基板上のハロゲン分子の共鳴ラマンスペクトル（三重大工）佐藤博保，川崎昌博，笠谷和男，○松島竹夫，伊藤美世子

第2日・4月6日(月)

【電子デバイス・材料】

(9:30～10:30) 座長 金子正夫

A 203. 電解液内水晶微量重量測定法によるエレクトロクロミズム反応の検討（都立大工）○益田秀樹，馬場宣良

A 204. パルス電解析出法によるエレクトロクロミックなイリジウム酸化物の成膜法（都立大工）○新井賢二，吉野隆子，馬場宣良

A 205. 各種pHから電着されたモリブデン酸化物のエレクトロクロミック特性（都立大工）○西山直樹，森崎重喜，馬場宣良

A 206. 蒸着法により形成した有機エレクトロクロミック薄膜（ソニー中研）○安田章夫，瀬戸順悦

(10:30～11:15) 座長 益田秀樹

A 207. $Ru(bpy)_3^{2+}$—アセトニトリル溶液における直流ECL発光の検討（長岡技科大，理研，日本精機）○五十嵐隆治，野坂芳雄，三山 創，金子正夫，横山明聡

A 208. WO_3蒸着膜の高温保存後の状態とEC特性（日産自動車材料研究所）○吉本照子，大澤康彦，宮城治俊

A 209. ゾル—ゲル法によるフォルステライトの合成（関西大工）○門側幸宏，川上隆通

(11:15～12:00) 座長 門側幸宏

A 210. 活性炭素繊維を対向極材料に用いたα-WO_3ECDの電気化学特性（日立マクセル）○貴堂宏和，広田正幸，和田秀一，川上 章，川合徹夫

A 211. 金属フッ化物—グラファイト層間化合物の合成と電気伝導度（京大工・応科研）○中島 剛，中根堅次，松井文雄，渡辺信淳

A 212. 無電解Co-Pめっき被膜の磁気特性に及ぼすAgイオン添加の影響（ブラザー工業開発部）○宮林 毅，若山宏明，宮田雅之，小林和夫

第3日・4月7日(火)

【電析・表面処理（腐食）】

(9:15～10:15)　　座長　奥山　優

A 302.　電析 Ni–Co–P 合金における P の共析挙動（阪府大工）○野矢重人，古川直治，林　忠夫

A 303.　定電位パルス電解法による CdTe の電析（阪府大工）○木村雅貴，福本幸男

A 304.　電流電位波形の電析物表面形態に及ぼす影響（九工大工）細川邦典，津留　豊，宮内澄隆，○松永守央

A 305.　核生成における二次元核と三次元核の役割（職業訓練大）○牧野　徹，青柿良一

(10:15～11:15)　　座長　青柿良一

A 306.　亜鉛―鉄族合金の溶出挙動（関東学院大工）山下嗣人，○羽賀　昇

A 307.　ハロゲン亜鉛電析における無機系添加剤の挙動（関東学院大工）○羽賀　昇，山下嗣人

A 308.　金電析皮膜におよぼすパルス電流の影響（山王鍍金，関東学院大工）○岩城泰彦，荒巻芳幸，伊藤政昭，山下嗣人

A 309.　鉄の電析条件と形態（京大工）○森谷公一，伊藤靖彦，高　義雄，大石　純

(11:15～12:00)　　座長　松永守央

A 310.　溶融ハロゲン化物からのタングステンおよびタングステンカーバイドの電析（京大工）○矢部秀毅，伊藤靖彦，江間恵子，大石　純

A 311.　溶融炭酸塩の浴組成と金属の腐食挙動（東理大理工）○藤本延和，小浦延幸

A 312.　RRDE 法を用いた不働態クロム電極上での酸素還元反応の研究（小山高専）○奥山　優，福田孝之，糸井康彦

(13:00～14:15)　　座長　大塚俊明

A 317.　フレッシュコンクリート中の塩化物イオンの分析法（Ⅰ）（長岡技科大工）山田明文，○荒川　豊，奥田弥生，程内和範

A 318.　孔食におけるゆらぎの成長過程（職業訓練大）石井裕，牧野　徹，○青柿良一

A 319.　確率過程としてのアルミニウムの孔食発生（阪大工，日本電装）○柴田俊夫，首藤正俊

A 320.　塗膜下の金属腐食に関する研究（九工大工）○謝剛，関東貞雄，高上僚一，松永守央，細川邦典

A 321.　アルゴンガスレーザーを用いた PAS による塗膜劣化位置の検出（東工大工）○西方　篤，服部哲也，水流　徹，春山志郎

(14:15～15:15)　　座長　山田明文

A 322.　レーザーラマン分光法による金属腐食研究への応用例（北大工）○大塚俊明，佐藤教男

A 323.　Cu–Cu/Cu_2O 対ガルバニック電流への光の影響（三菱電機㈱材料研究所）○松岡宏昌，瓦井久勝

A 324.　スペクトル解析による応力腐食割れに関する研究（大阪府大工）山川宏二，梶田直幸，○平山隆一

A 325.　固体電解質を用いた高温型水素検出器の開発（大阪府大工）山川宏二，椿野晴繁，増田　尚，○久岡康春

B 会 場

第1日・4月5日(日)

【電気化学測定法】

(9:00～9:45)　　座長　板谷謹悟

B 101.　微分容量測定による炭素繊維電極の表面積の算出（化技研）西原千鶴子

B 102.　液体への二周波交流法によるホール電圧測定の問題点と AC–DC 法（静大工短）○荻田正巳，安田俊一

B 103.　拡散支配条件における高調波電流の解析（東工大工）○小川哲也，水流　徹，春山志郎

(9:45～10:30)　　座長　水流　徹

B 104.　微小電極を用いるマトリックス系の電気化学；PB 及び Nafion 修飾電極の場合（東北大工）○阿部孝之，板谷謹悟，内田　勇

B 105.　高抵抗媒体中における微小電極の挙動（東北大工）○阿部孝之，板谷謹悟，内田　勇

B 106.　走査型トンネル電子顕微鏡の試作と電気化学系への応用（東北大工・東北大通研）○板谷謹悟，会田高陽，森田清三，御子柴宣夫

【有機電解】

(10:30～11:15)　　座長　木谷　晧

B 107.　陽イオン交換膜に金メッキした電極を用いる CO_2 の電解還元（名工大）○北口幸生，池田章一郎，前田益伸，伊藤　要

B 108.　4 級アンモニウム塩を用いるアルキルベンゼン類の電解還元（埼玉工大大工）○手塚　還，矢島龍彦，土屋敦彦

B 109.　ハロゲンメディエーターを用いたアミノ基遠隔位置の電極酸化反応（京大工）庄野達哉，松村功啓，○加藤晋，武内　敬，佐々木克

(11:15～12:00)　　座長　上原　赫

B 110.　アニリンの電解重合におけるポリマー生長反応の検討（広島大工）○吉河研一，賀屋雅詔，矢野　潤，木谷晧，佐々木和夫

B 111.　ピロロ〔3，2―b〕ピロール誘導体の水溶液中での電解重合反応（東農工大工，東北大理）○宮本浩久，大坂武男，千葉和幸，小山　昇，熊谷　勉，田中彰治，向井利夫

B 112.　有機ハロゲン化物の電解還元重合法による導電性有機高分子フィルムの合成（慶応大理工，リコー*）○立石正博，西原　寛，荒牧国次，大澤利幸*，木村興利*

【光電気化学】

(13:00~14:00)　　座長　森崎　弘

B 117.　半導体回転リングディスク電極（Ⅳ）（九州工大電気）野上暁一

B 118.　フォトポテンシャル法による光電極反応の動力学的検討（東大工）○馬場　凉，伊藤公紀，藤嶋　昭

B 119.　酸化チタン―酸化タングステン複合体のフォトエレクトロクロミズム（京大工）○渥美貴司，大谷文章，西本

清一，鍵谷　勤

B 120.　p 型 $CaFe_2O_4$ 電極の改善（宇都宮大工）○松本泰道，杉山和義，恩田時伯，佐藤栄一

（14:00～15:00）　**座長　野上暁一**

B 121.　ad-atom による触媒作用—Pt-TiO_2 (subs) 電極の CO 酸化能（山梨大工）○渡辺政広，本尾　哲

B 122.　p 型半導体電極のエレクトロルミネッセンス特性—pH および酸化剤の影響（北大理）○魚崎浩平，喜多英明

B 123.　CdS : Cu : Cl の光電気化学（岐阜大工）○箕浦秀樹，鈴木英一，ディネシュ　アマルネルカール，杉浦　隆，上野康定

B 124.　水溶液からの均一沈殿反応による $(Cu_2S)_x(In_2S_3)_{1-x}$ の合成とその光電極特性（岐阜大工）上野康定，○貝川裕之，杉浦　隆，箕浦秀樹

（15:00～16:00）　**座長　箕浦秀樹**

B 125.　白金シリサイド電極—電解液界面における電荷移送（Ⅱ）（電通大）○森崎　弘，小野　洋，平野信治，矢沢一彦

B 126.　金属超微粒子をつけた n-i 接合アモルファス・シリコン電極を用いる湿式光電池（阪大基礎工）○八重真治，中戸義禮，松村道雄，坂井裕一，坪村　宏

B 127.　pn 接合半導体電極の電気化学デバイス特性（分子研）○坂田忠良，平本昌宏，橋本和仁

B 128.　単結晶 GaSe へのカチオンの挿入と光照射効果（都立大工）○志村美知子，延山弘一

（16:00～17:00）　**座長　松本泰道**

B 129.　半導体蒸着膜の物性と光電気化学特性（Ⅳ）（阪大産研）○藤井政俊，川合知二，河合七雄

B 130.　光励起 ZnO 上におけるグリセリンの反応（名工大・東大工）○加藤民彦，佛願保男，藤嶋　昭

B 131.　表面修飾された半導体電極における電流 2 倍効果（東大工）○土山正明，岡野光俊，藤嶋　昭

B 132.　生成物分離型光化学ダイオードの水素発生その他への応用（奈良高専、シケン）○泉生一郎，小野田金児

第 2 日・4 月 6 日(月)

【溶融塩】

（9:30～10:30）　**座長　伊藤靖彦**

B 203.　$AlCl_3$-NaCl 混合溶融塩中における CaO および MgO の溶解度（室蘭工大工）○佐藤忠夫，太刀川哲平

B 204.　アルカリ金属炭酸塩による安定化ジルコニアの腐食（横浜国大、環境研）○浜野日出人，水崎純一郎，田川博章

B 205.　溶融酸性硫酸塩の溶解特性（Ⅵ）（山梨大工）○初鹿敏明，日方　元，鈴木　喬

B 206.　固液共存系における電気伝導度—液相濃度の影響—（神戸大工）○出来成人，水畑　穣，梶並昭彦，金治幸雄

（10:30～11:15）　**座長　初鹿敏明**

B 207.　溶融塩電解によるリチウム含有バナジルリン酸塩の合成（山梨大工）金子吉一，○児嶋弘直

B 208.　溶融塩系での熱起電力—合金電極を用いた場合—（京大工）伊藤靖彦，井上幹夫，○鎌田正裕，大石　純

B 209.　溶融塩化物系での輸送エントロピー（京大工）○鎌田正裕，伊藤靖彦，井上幹夫，大石　純

（11:15～12:00）　**座長　出来成人**

B 210.　溶融 LiCl-KCl 中でのタングステン酸イオンの電気化学反応（京大工）伊藤靖彦，○島田　隆，矢部秀毅，大石　純

B 211.　溶融 LiCl-KCl 中での炭酸イオンの陰極反応（京大工）伊藤靖彦，○吉田紀之，矢部秀毅，大石　純

B 212.　溶融炭酸塩中の各種金属の電気化学挙動（京大工）伊藤靖彦，○坂村義治，鎌田正裕，大石　純

第 3 日・4 月 7 日(火)

【光電気化学】

（10:00～11:00）　**座長　志村美知子**

B 305.　電解重合ポリピロール／ローダミン B 界面を用いる光電変換（阪府大工）○上原　赫，高岸憲二，山野慎司，田中　誠

B 306.　色素単分子膜・累積膜による光電変換（三重大工）○佐藤博保，川崎昌博，東　照一，西山泰史

B 307.　アコーデオン型水溶性ポルフィリン会合体の電子移動反応（京大工）瀬川浩司，○西野　仁，瀬田智一，清水剛夫，本多健一

B 308.　導電性高分子の光触媒作用における溶媒効果（阪大工）椛沢　誠，○柳田祥三，朴　鐘震

（11:00～12:00）　**座長　加藤民彦**

B 309.　Ru 錯体から半導体への電子移動（エネルギー依存と活性化エネルギー）（分子科学研）○橋本和仁，平本昌宏，坂田忠良

B 310.　高分子析出による半導体表面上への光パターン析出（阪大工）○川合勝博，桑畑　進，米山　宏

B 311.　シリコン半導体の光触媒反応における傷面状態と暗面の効果（阪大工）鈴木啓一，○米山　宏

B 312.　複合チタン酸塩を用いた光触媒的水素発生および光触媒的酸素発生（化技研）○大沢吉直，高橋隆治，米村道子，関根忠雄

（13:00～14:00）　**座長　柳田祥三**

B 317.　銀塩水溶液に懸濁させた酸化チタンの光触媒反応機構（京大工）○大谷文章，宮津博史，西本清一，鍵谷　勤

B 318.　金属担持半導体粉末による無水アルコールの光触媒反応（京大工）○大谷文章，柿本正也，山本浩史，西本清一，鍵谷　勤

B 319.　粘土層間に取り込まれた TiO_2 による光触媒反応（阪大工，広島大工*）○芳賀茂雄，山中昭司*，米山　宏

B 320.　光触媒によるペプチド・核酸塩基生成のメカニズム（阪大産研）○川合知二，尾上　順，河合七雄

（14:00～14:45）　**座長　泉生一郎**

B 321.　CdS 微粒子の発光ダイナミクス—界面電子移動速度の温度依存性（分子研）○平本昌宏，橋本和仁，坂田忠良

B 322.　白金担持 CdS 光触媒による水素発生の誘導期間（阪大基礎工）○松村道雄，山本　淳，大西英之，坪村　宏

B 323.　ヒト膀胱ガン細胞（T－24）に対する光励起半導体

の殺細胞効果（東大工・横浜市大医）○藤嶋　昭，窪田吉信，追川　幸，増田光伸，飯沢　肇

C 会 場

第1日・4月5日(日)

【電　池】

(9:00～10:00)　　**座長　小浦延幸**

C101.　ガス拡散電極を用いる亜鉛—塩素電池（その2）（山梨大工）古屋長一，○鳥越　哲，本尾　哲

C102.　レドックスフロー電池に関する研究（Ⅰ）分極特性に関する一考察（岡大工，阪市大工）○澤井圭二郎，田里伊佐雄，小槻　勉，平井竹次

C103.　レドックスフロー電池に関する研究（Ⅱ）動作モードに関する一考察（岡大工，阪市大工）○小槻　勉，田里伊佐雄，澤井圭二郎，平井竹次

C104.　電力貯蔵用10 KW 級新型電池の瞬時特性（大工試）○二又政之，樋口俊一，中村　治，高田怡行，芦村進一，岡崎　進，高橋祥夫

(10:00～11:00)　　**座長　渡辺政広**

C105.　10 KW 級新型電池の複素インピーダンス（大工試）○中村　治，岡崎　進，二又政之，樋口俊一，高橋祥夫

C106.　Al／ポリアニリン型二次電池の開発（東理大理工）木島　健，○小浦延幸

C107.　Al/FeS_2 型溶融塩二次電池の正極充電反応（東理大理工）○高見則雄，小浦延幸

C108.　$AlCl_3$–BPC 系浴を使用した Al/FeS_2 型二次電池に関する研究— Al 極の反応機構と電極改良—（東理大理工）村瀬正典，○小浦延幸

(11:00～12:00)　　**座長　小槻　勉**

C109.　NASICON の Na／X 型電池への適用に関する研究（Ⅱ）（九工大工）○安田清隆，松永守央，細川邦典

C110.　Na/Se（Ⅳ）溶融塩二次電池の構造と作動特性の研究（九工大工）○松永守央，合田　卓，音川隆一，細川邦典

C111.　ナトリウム—硫黄電池の高電流密度充放電特性（第1報・実験）（日立製作所・日立工場）川本広行，和田　元（東京電力・技術研究所）荻野正夫，○高橋英二

C112.　ナトリウム—硫黄電池の高電流密度充放電特性（第2報・シミュレーション）（日立製作所・日立工場）○川本広行（東京電力・技術研究所）荻野正夫，高橋英二

(13:00～14:00)　　**座長　古屋長一**

C117.　温度差電池の出力効率に及ぼす内部電解液の自然対流の影響（東北工試）池庄司民夫

C118.　FFT インピーダンスおよびクーロスタット法による燃料電池用ニッケル・パラジウム・リン系電極触媒の評価（2）（同志社大工）○山下正通，竹村英昭，東　博之，久保勝稔，高浜主税，東井朝彦

C119.　流液型微小中空球体電極（2）銀メッキ・ガラスバルーン電極による過酸化水素のカソード反応（同志社大工）○山下正通，竹村英昭，大前孝夫，船田真人

C120.　多孔性電極反応における三相界面の安定性（新潟大工）坂口雅一，上松和義，○太田雅壽，高橋正博

(14:00~15:00)　　**座長　山本善史**

C121.　Pd–Au 合金電極の HCHO，$HCOO^-$ の陽極酸化活性と表面吸着種の IR 観測（北大触研）○西村勝憲，国松敬二，延与三知夫

C122.　バイメタリッククラスター担持電極のメタノール酸化特性（北大触研）○町田憲一，福岡　淳，市川　勝，延与三知夫

C123.　SPE 修飾電極上のメタノール酸化反応（北海道大学触媒研）荒又明子

C124.　熱分解法により作製した白金—ルテニウム混合酸化物電極上でのメタノールの酸化（山口大工）○森田昌行，伊村英俊，松田好晴

(15:00～16:00)　　**座長　森田昌行**

C125.　メタノール電極—高分散 Sn ad–atom 触媒の製法とその触媒能（山梨大工）○渡辺政広，内田　誠，本尾　哲

C126.　アルカリ電解質型ホルムアルデヒド燃料電池システム（Ⅱ）—陰イオン交換膜を隔膜兼電極基体として用いる二液形セル（北大触研，リケン，東洋曹達）山口経一，町田憲一，○延与三知夫，吉田清英，毛利　隆

C127.　硫酸型燃料電池用電極の製法（気相混合法）（山梨大工）古屋長一，○金沢旬宣，本尾　哲

C128.　リン酸型燃料電池の空気極電極の検討（東京大工）○鈴木　淳，長本英俊，井上博愛

(16:00～17:00)　　**座長　町田憲一**

C129.　燃料電池用電極の単極性能の評価（Ⅲ）㈱東芝　重電技術研究所）○真岡忠則，桑原　武，西川尚男

C130.　リン酸型燃料電池—ガス拡散電極の検討（三菱電機中研）○塩田　久，光田憲朗，村橋俊明，平田郁之

C131.　リン酸形燃料電池マトリックスに及す SiC 粒度の効果（㈱東芝　重電技術研究所）○小上泰司，上野三司，西川尚男

C132.　空冷式リン酸型燃料電池の特性（Ⅻ）（東京電力㈱開発研究所）前林　一，佐藤信夫（三洋電機㈱応用技術研究所）○西沢信好，井出正裕，加藤　均

第2日・4月6日(月)

【電　池】

(9:00～10:00)　　**座長　岩城　勉**

C201.　溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：Li–K 融体中の種々の金属の電極挙動（東北大工）○滝沢孝一，仁科辰夫，内田　勇

C202.　溶融炭酸塩中におけるニッケルフェライトの溶解（横浜国大工）○光島重徳，神谷信行，太田健一郎

C203.　溶融炭酸塩型燃料電池の開発(7)　材料の腐食（三菱電機中研）○藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明

C204.　溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究；Na–K 組成からの電位— pO^{2-} 図の作製と酸素還元反応機構の解釈（東北大工）○滝沢孝一，仁科辰夫，内田　勇

(10:00～11:00)　　**座長　太田健一郎**

C205.　溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：酸素電極のキネ

ティック・パラメータのガス分圧依存性（東北大工）○内田　勇，仁科辰夫

C206.　溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：水素電極反応に及ぼす電極材料の効果と電極内水素拡散（東北大工）○内田　勇，高橋雅也，仁科辰夫

C207.　溶融炭酸塩の導電率測定(5)―含アルカリ土類金属三成分炭酸塩系―（大阪工業技術試験所）○棚瀬繁雄，宮崎義憲，柳田昌宏，谷本一美，児玉皓雄

C208.　溶融炭酸塩型燃料電池用水素吸蔵合金アノード（大阪工業技術試験所，㈱荏原製作所*）児玉皓雄，宮崎義憲，谷本一美，石川　博，小黒啓介，○長坂浩志*

（11:00～12:00）　**座長　仁科辰夫**

C209.　溶融炭酸塩型燃料電池の開発(8)　ホットプレスタイルおよびテープマトリクスについて（三菱電機中研）○西村　隆，佐藤一直，村橋俊明

C210.　溶融炭酸塩燃料電池の電解質保持材に関する検討（松下電器産業株式会社，中央研究所）○羽藤一仁，新倉順二，岩城　勉

C211.　プラズマ溶射による薄膜型固体電解質燃料電池の作製と発電特性（九大総理工，小野田セメント）○下泉　学，八尋秀典，江口浩一，伊藤　孜，荒井弘通

C212.

中　止

第3日・4月7日(火)

シンポジウム

「最先端をゆく電池」

（9:00～10:00）　**座長　平井竹次**

C3S1.　新型電池研究開発の動向（京都大学工学部）竹原善一郎

（10:00～11:00）　**座長　植谷慶雄**

C3S2.　導電性高分子のリチウム２次電池への応用（早稲田大学理工学部）逢坂哲彌

（11:00～12:00）　**座長　山下正通**

C3S3.　鉛蓄電池を変身させる密閉化技術（松下電池工業㈱）小川博通，渡辺昭夫

（13:00～14:00）　**座長　吉田　仰**

C3S4.　水素吸蔵合金を用いる電池（大阪大学工学部）岩倉千秋

（14:00～15:00）　**座長　松田好晴**

C3S5.　リチウム電池の現状について（三洋電機㈱）池田宏之助，古川修弘

（15:00～16:00）　**座長　高村　勉**

C3S6.　電力貯蔵用電池（大阪工業技術試験所）高橋祥夫

（16:00～17:00）　**座長　平田郁之**

C3S7.　燃料電池（大阪工業技術試験所）児玉皓雄

D　会　場

第1日・4月5日(日)

【固体電気化学】

（9:15～10:15）　**座長　美浦　隆**

D102.　層状粘土化合物のイオン伝導性（化学技術研究所）○川田達也，横川晴美，土器屋正之

D103.　CeO_2―希土類金属酸化物系酸素イオン導電体における添加物の効果（九大総理工）○八尋秀典，江口ゆかり，江口浩一，荒井弘通

D104.　$BaCeO_3$系セラミックスのプロトン導電性におよぼす添加物の影響（鳥取大工）○矢嶋　保，岩原弘育，内田裕之

D105.　リン酸塩及びバナジン酸塩を母体とした焼結体の２価カチオン導電性（鳥取大工）○江坂享男，小幡　仁，岩原弘育

（10:15～11:15）　**座長　武田保雄**

D106.　$Na_{1+2x}Zr_{2-x}Mg_xP_3O_{12}$（$0 \leq X \leq 1$）の導電率（大工試）○浅井　孝，中村　治

D107.　LiV_3O_8ガラス中におけるリチウムイオンの移動度（慶大理工）○宮下武博，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

D108.　晶質，非晶質メタタングステン酸塩の合成と導電挙動（神戸大工）○出来成人，大村浩之，嶋田幸雄，梶並昭彦，金治幸雄

D109.　高温型プロトン導電性固体を用いた水素抽出セルのアノード特性（鳥取大工）○内田裕之，木村秀樹，岩原弘育

（11:15～12:00）　**座長　内田裕之**

D110.　正方晶安定化ジルコニア上の酸素電極特性（三重大工）○富田善之，武田保雄，菅野了次，山本　治

D111.　銅イオン導電性固体電解質薄膜の分極特性（松下電器中研）○外邨　正，高田和典，神原輝寿，近藤繁雄

D112.　銅イオン導電性固体電解質$RbCu_4I_{1.5}Cl_{3.5}$の複素インピーダンス解析（松下電器中研）○神原輝寿，外邨　正，高田和典，近藤繁雄

【電　池】

（13:00～14:00）　**座長　岸　富也**

D117.　リチウム電池用エーテル系電解液の反応性に関する考察（NTT電気通信研究所）○荒川正泰，鳶島真一，山木準一

D118.　MoS_2の放電反応に伴なう構造変化に及ぼす溶媒の影響（京大工）竹原善一郎，金村聖志，○今西誠之

D119.　$Li/Cu_2V_2O_7$電池特性の電解液依存性（NTT電気通信研究所）○櫻井庸司，山木準一

D120.　混合溶媒を用いた電解液中でのリチウム極の充放電特性（山口大工）○末次和正，森田昌行，松田好晴

（14:00～15:00）　**座長　飯島孝志**

D121.　充放電に伴うリチウム析出形態の変化（NTT電気通信研究所）○吉松　勇，平井敏郎，山木準一

D122.　熱分解炭素膜のリチウム電池負極特性（シャープ㈱エネルギー変換研究所，中央研究所*）○毛利元男，田島善光，田中英明，柳沢伸浩，笠原三千世，鈴木友成*，和田弘*，好本芳和*，吉田　勝*，中島重夫*

D123.　五酸化バナジウム単結晶中におけるリチウムイオンの移動度（慶大理工）○河村浩孝，村主欣久，美浦　隆，

岸　富也

D124.　リチウムのインターカレーションに伴うFeOClの構造変化（京大工）○金村聖志，竹原善一郎

(15:00～16:00)　**座長　山木準一**

D125.　二酸化バナジウムを主体とする複合酸化物へのリチウムの挿入（慶大理工）○岡田大信，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

D126.　Feを含むV_6O_{13}のPC中の電極挙動（慶大理工）○神山　明，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

D127.　Nb_2O_5–V_2O_5系複合酸化物のPC中の電極挙動（慶應義塾大理工）○石井　均，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

D128.　V_2O_5系複合酸化物へのリチウムの挿入（慶大理工）○村主欣久，美浦　隆，岸　富也

(16:00～17:00)　**座長　金村聖志**

D129.　リチウム二次電池用MnO_2正極（松下電器中央研究所）○松井　徹，山浦純一，豊口吉徳

D130.　CR電池系における加速評価条件と自己劣化率の相関解析（東芝電池㈱）○稲田圀昭，佐藤勇雄，宮本明宣，佐藤祐一

D131.　V_2O_5–TeO_2–Li_2O三元系ガラスのリチウム電池正極としての性質（慶大理工）○牧島　徹，村主欣久，美浦　隆，岸　富也

D132.　Li／フタロシアニン電池の充放電寿命（NTT電気通信研究所）○岡田重人，鳶島真一，山木準一

第2日・4月6日(月)

【電　池】

(9:00～10:30)　**座長　佐藤祐一**

D201.　γ型CMD合成時の粒度と物理化学特性の調整（長岡技科大，有明高専*，ソニーエナジーテック開発部**）田辺伊佐雄，○宮本信明*，永浦　享**，林　範行

D202.　MnO_2/MnOOH系ベルトライド化合物に関する研究（Ⅰ）MnO_2の還元過程（岡大工，阪市大工）小槻　勉，○藤原小百合，平井竹次

D203.　MnO_2/MnOOH系ベルトライド化合物に関する研究（Ⅱ）MnOOHの酸化過程（岡大工，阪市大工）○小槻勉，藤原小百合，平井竹次

D204.　アルカリ・マンガン電池亜鉛負極の溶出反応過程（関東学院大工，三井金属鉱電池材料研）○山下嗣人，羽賀昇，笠原暢順，西浜秀樹

D205.　アルカリ電池用亜鉛材料の耐食性に関する電気化学的評価（三井金属・電池研）山口富子，○植村豊秀，笠原暢順（松下電池・技研）三浦　晃，高田寛治，岡崎良二

D206.　アルカリ電池用亜鉛負極の耐食性に及ぼす各種添加元素の影響（松下電池技研）○三浦　晃，高田寛治，岡崎良二，（三井金属電材研）笠原暢順，植村豊秀，賀川恵市

(10:30～11:15)　**座長　岡田和夫**

D207.　鉛蓄電池正極充電反応に及ぼす放電条件の影響（京大工）竹原善一郎，金村聖志，○川並　真

D208.　据置用鉛蓄電池のパターン電力充放電サイクル寿命に及ぼす放電条件の影響（大工試）○樋口俊一，岡崎　進，高橋祥夫

D209.　シール形鉛電池における過放電放置後の充電性に関する研究（その3）

（新神戸電機㈱技術開発部，名張研究室）○斉藤慎治，三浦朝比古，早川他珀美，小牧昭夫

(11:15～12:15)　**座長　藤田雄耕**

D210.　希土類系合金薄膜による混合ガスからの水素分離（阪大工）○坂口裕樹，足立吟也，塩川二朗

D211.　希土類—ニッケル多元系合金の水素吸蔵電極としての特性（大工試）○小黒啓介，境　哲男，宮村　弘，加藤明彦，石川　博（阪大工）岩倉千秋，米山　宏

D212.　水素吸蔵合金を用いたニッケル—水素二次電池の自己放電機構（阪大工）岩倉千秋，○梶谷芳男，米山　宏，（大工試）境　哲男，小黒啓介，石川　博

D213.　薄膜型水素吸蔵合金電極の諸特性（大工試）○境哲男，宮村　弘，小黒啓介，石川　博

第3日・4月7日(火)

【センサー】

(9:00～10:00)　**座長　荒井弘通**

D301.　圧電振動子／アルミ酸化物薄膜系の感湿特性（都立大工）○益田秀樹，清水敦和，馬場宣良

D302.　Pt/TiO_2粒状金属膜の酸素応答特性（電通大）○森崎弘，小野　洋，黒沼　明，矢沢一彦

D303.　Na_2SO_4–V_2O_5–$Y_2(SO_4)_3$–SiO_2系固体電解質の亜硫酸ガス検出特性（阪大工）○今中信人，川井健治，足立吟也，塩川二朗

D304.　センサ材料としての希土類元素複合酸化物の界面状態（阪大工）荒川　剛，○馬場英幸，足立吟也，塩川二朗

(10:00～11:00)　**座長　岩原弘育**

D305.　$SrTi_{1-x}Mg_xO_{3-\delta}$の欠陥構造と酸素センサ特性（九大総理工）○岡田英昭，千　春英，清水康博，江口浩一，荒井弘通

D306.　LaF_3固体膜を用いた常温作動型酸素センサ（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

D307.　プロトン導電体を用いた改良四探針型水素センサの常温での作動特性（九大総合理工）○三浦則雄，金子浩昭，原田達朗，山添　昇

D308.　過塩素酸リチウム—ポリ（エチレンオキシド）複合膜の感湿特性（愛媛大工）○松口正信，定岡芳彦，酒井義郎

(11:00～12:00)　**座長　三浦則雄**

D309.　ポリピロール薄膜のガスセンサ作用（阪大工）○塙哲郎，米山　宏

D310.　フタロシアニン薄膜を用いたNO_2センサー（愛媛大工）○定岡芳彦，松口正信，酒井義郎

D311.　電解重合薄膜を用いたイオン感応性FETセンサーの作製および特性評価（東農工大工，テルモ㈱）○吉村文宏，水沼昌也，大坂武男，小山　昇，下村　猛

D312.　コンピュータ制御によるイオン移動ボルタンメトリー装置と2，3の応用（京大農）○大堺利行，布　俊晴，

角谷忠昭，千田　貢

(13:00～14:00)　　座長　篠原寛明

D317.　アモルファスシリコン—ISFETの製作とその特性（東工大資源研，NOK*，東工大工**，東工大総合理工***）○関　篤志，後藤正男*，民谷栄一，軽部征夫，小田俊理**，清水　勇***

D318.　小型酸素電極の製作とその応用（富士通研，東工大資源研*，東工大工**）○鈴木博章，民谷栄一*，軽部征夫*，中浜精一**

D319.　耐熱性酵素グルタミンシンテターゼを用いるISFET型グルタミン酸センサ（埼玉大工，ユニチカ中研）○飯田武揚，木山　浩，川辺　健，勝部昭明・三田村孝，冨田耕右

D320.　電解重合法による分離ゲート型酵素FETセンサー（テルモ㈱技術開発部*，埼玉大学工学部**，東京農工大学***）山口秀一郎*，○森　武寿*，下村　猛*，勝部昭明**，小山　昇***

(14:00～15:00)　　座長　飯田武揚

D321.　酵素—ポリアニリン膜被覆電極を用いた情報分子のバイオセンシング（東工大工）篠原寛明，○Miki Hidaka，相澤益男

D322.　スプリットフロー酵素サーミスタによるコレステロールのバイオセンシング（幾徳工大工）○佐藤生男，手良村知央

D323.　同時電析・電着法によるミクロバイオセンサ（国立リハビリ研，住友セメント中研）○碇山義人，山内　繁，行足智明，潮田博夫

D324.　電極を用いたアレルギーセンサ（東京農工大工）○重松明典，松永　是

E　会　場

第1日・4月5日(日)

シンポジウム

「膜の新しい展開を目指して」

(13:00～13:40)　　座長　小山　昇

E1S1.　機能性薄膜の電気化学的合成（広島大学工学部）佐々木和夫

(13:40～14:20)　　座長　相沢益男

E1S2.　界面膜ダイナミックスのセンサへの応用（徳島大学教養部）吉川研一

(14:20～15:00)　　座長　清水剛夫

E1S3.　LB膜の電気化学的応用（電子技術総合研究所）杉　道夫

(15:00～15:40)　　座長　藤平正道

E1S4.　電気化学に関連する二分子膜機能（九州大学工学部）国武豊喜

(15:40～16:20)　　座長　君塚英夫

E1S5.　細胞膜の電気物性とその細胞工学への応用（京都大学農学部）千田　貢

第2日・4月6日(月)

シンポジウム

「光電気化学プロセッシング」

(9:00～9:45)　　座長　伊藤　要

E2S1.　光パターン形成（東京大学工学部）藤嶋　昭

(9:45～10:30)　　座長　中戸義禮

E2S2.　HF溶液中での陽極反応による多孔質シリコン層の生成（NTT茨城電気通信研究所）海上　隆

(10:30～11:15)　　座長　川合知二

E2S3.　固体表面の関与する光化学の機能性材料作成への応用（京都大学工学部）羽田　宏

(11:15～12:00)　　座長　坂田忠良

E2S4.　レーザーCVDによる無機薄膜の合成（大阪大学産業科学研究所）河合七雄

第3日・4月7日(火)

シンポジウム

「最先端をゆく化合物半導体」

(9:00～10:00)　　座長　柴山恭一

E3S1.　エレクトロニクスにおける化合物半導体の現状と将来（松下電器産業㈱光半導体研究所）梶原孝生

(10:00～11:00)　　座長　桑野幸徳

E3S2.　混晶とヘテロ接合（大阪大学工学部）平木昭夫

(11:00～12:00)　　座長　中西和美

E3S3.　化合物半導体基板技術（特にGaAs）（住友電気工業㈱基盤技術研究所）赤井慎一，多田紘二

(13:00～14:00)　　座長　河合七雄

E3S4.　化合物半導体におけるイオン注入（大阪大学基礎工学部）難波　進

(14:00～15:00)　　座長　原田八十雄

E3S5.　化合物半導体IC（三菱電機㈱LSI研究所）石原　理

(15:00～16:00)　　座長　足立吟也

E3S6.　Ⅲ—Ⅴ化合物半導体を用いた光エレクトロニクスデバイスの問題点（光技術共同研究所）成沢　忠

(16:00～17:00)　　座長　城田靖彦

E3S7.　MOCVD用有機金属の高純度化（住友化学工業㈱愛媛研究所）讃良憲一

F　会　場

第1日・4月5日(日)

【生物電気化学】

(9:00～10:00)　　座長　池田篤治

F101.　電気化学的吸着による酵素薄膜の形成とその応用（東工大工）相澤益男，○千葉恒雄，篠原寛明

F102.　白金黒微粒子電極に薄膜状固定化して得られる酵素電極の基本特性（国立リハビリ研，住友セメント中研）碇山義人，山内　繁，○行足智明，潮田博夫

F 103.　電気化学的手法を用いた NADH 酸化反応の解析（東北大工，東北大薬）○末永智一，須田正之，内田　勇，長　哲郎

F 104.　ジアフォラーゼ修飾電極上での NAD^+ の電解触媒還元（東北大工，東北大薬）○末永智一，須田正之，内田　勇，長　哲郎

（10:00～11:00）　**座長　赤池敏宏**

F 105.　分極性油水界面リン脂質単分子膜の電気二重層構造（京大農）○仲西正寿，垣内　隆，前田広景，千田　貢

F 106.　分極性油水界面におけるフォスファチジルエタノールアミン単分子膜のイオン透過性（京大農）○垣内　隆，小谷充慶，仲西正寿，千田　貢

F 107.　グルコン酸デヒドロゲナーゼ電極におけるバイオエレクトロカタリシス過程の解析（京大農）○池田篤治，三木功次郎，伏見文良，千田　貢

F 108.　アポ酵素カラムを用いる微量銅イオンのバイオセンシング（幾徳工大工）○佐藤生男，南部俊成

（11:00～12:15）　**座長　松岡英明**

F 109.　コレステロール計測用センサーの開発（旭電化工業*，東工大資源研）○亀田裕子*，早出広司，軽部征夫

F 110.　プレーナ型過酸化水素電極の開発とグルコースセンサへの適用（立石ライフサイエンス研）○滝沢耕一，中嶋　聡，荒井真人

F 111.　酵素固定化磁気微粒子を用いた光ファイバーグルコースセンサー（東農工大工）○鈴木秀喜，松永　是

F 112.　半導体微粒子及び電極の殺細胞・殺菌効果の選択性（東農工大工）○友田隆造，重松明典，松永　是

F 113.　塩基性顆粒を含む動物細胞の電極反応（東農工大工）○松永　是，重松明典

（13:00～14:00）　**座長　仁木克己**

F 117.　バイオイメージセンサーシステムを用いる組織中癌細胞の定量的評価（東工大資源研，国立予防衛生研*）○鈴木正康，民谷栄一，軽部征夫，片岡哲朗*，徳永　徹*

F 118.　金属電極による植物の葉のガス応答計測（東農工大工）○本間知夫，盛　弘之，武川征弘，松岡英明

F 119.　細胞成長のベクトル制御用電極の開発と電場解析（東農工大工）○松岡英明，松本　聡，木下　円，根岸克幸

F 120.　グラファイト化合物を用いた神経トランスミッター電気放出デバイス（東工大工）○篠原寛明，相澤益男

（14:00～15:00）　**座長　軽部征夫**

F 121.　バイオレセプターモデル用液面コントローラーの開発（東農工大工）○武川征弘，須藤彰孝，松岡英明

F 122.　酸性・中性・アルカリ性溶液中でのチトクロムCの酸化還元電位の温度依存性（熊本大工）○谷口　功，栗原寛文，肥後信弘，安河内一夫

F 123.　NMR と電気化学的方法の併用による多核分子の酸化還元電位の決定，○范　可君，阿久津秀雄，京極好正*，仁木克己（横浜国大工，阪大蛋白研*）

F 124.　チトクロムCの LB 膜への固定化及びその電気化学的特性（Ⅱ）（東大工）○佐藤智洋，横田　徹，伊藤公紀，藤嶋　昭

（15:00～16:00）　**座長　末永智一**

F 125.　UV・VS 反射スペクトル法によるチトクロムC電子伝達プロモーターの研究（横浜国大工・CNRS，フランス）○仁木克己，C.Hinnen

F 126.　光透過性電極（OTTLE）によるチトクロムCの吸光係数の決定（横浜国大工）○丹羽一明，斉藤宏之，仁木克己

F 127.　チトクロムC固定化電極を用いた NADH の酸化（東農工大工）○田中靖之，山元宏一，大道高弘，赤池敏宏

F 128.　ジクロロ―2―アミノエチルスルホニルパラジウム（Ⅱ）錯体と DNA 構成ヌクレオシドとの相互作用（埼玉大工）○菅原　享，飯田武揚，宮下　晃，三田村孝

（16:00～17:00）　**座長　松永　是**

F 129.　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

F 130.　半導体光触媒を用いた DNA の切断（東工大資源研）○上岡裕之，民谷栄一，早出広司，軽部征夫

F 131.　細胞形態におよぼす電気効果（東工大工）相澤益男○矢尾板仁

F 132.　導電性高分子被覆微小電極を用いた細胞破壊操作（東工大工）○篠原寛明，小島淳一郎，矢尾板仁，相澤益男

第2日・4月6日(月)

【機能性電極】

（9:00～10:00）　**座長　岡田元次**

F 201.　ミセルの電気化学的離散・集合現象を利用した有機薄膜の作成（東工大工）○星野勝義，佐治哲夫

F 202.　TCNQ 単分子膜の ESR による研究（東工大工）藤田茂，○菅　耕作，藤平正道

F 203.　TRIADS 単分子膜による光電変換（東工大工）○山田浩，藤平正道

F 204.　高級脂肪酸とそのピレン置換体混合 LB 膜の蛍光顕微鏡及び蛍光分光法による研究（東工大工）○達　吉郎，西山勝彦，藤平正道

（10:00～11:00）　**座長　谷口　功**

F 205.　スピロピラン LB 膜による電気化学反応の光スイッチング（東工大工）○西山勝彦，藤平正道

F 206.　LB 膜内の光誘起電子移動（東工大工）○藤平正道，青木克徳，西山勝彦

F 207.　アントラキノン部位を有する陽イオン性ポリマー LB 膜の電気化学的挙動（東工大工）○後藤義徳，山田　浩，藤平正道

F 208.　イオン結合型　LB 膜―レドックス種修飾電極（東北大工）○石王　敦，板谷謹悟，内田　勇

（11:00～12:00）　**座長　魚崎浩平**

F 209.　フッ化アルミニウムフタロシアニン電極の酸素還元触媒挙動（都立大工）○志村美知子，坂上正義

F 210.　フタロシアニン電極を用いた二酸化炭素の電解還元（愛媛大工）○岡田元次，柿添勇夫，溝渕博士

F 211.　種々の電極メディエーターによる炭酸ガスの接触還元（山口大工）○小倉興太郎，吉田一朗，内田浩昭

F 212.　チトクロムCとチトクロムオキシダーゼの分子間電子移動（熊本大工）○谷口　功，肥後信弘，安河内一夫

第3日・4月7日(火)

【機能性電極】

(9:00～10:00)　座長　小倉興太郎

F 301.　配列制御されたビオローゲンの電気化学—$E_{1/2}$とλ max の相関性—（東農工大工）○宇津木功二、下村政嗣

F 302.　ビオローゲンポリマーの ECD 特性および電極反応機構（東農工大工，三菱電機㈱材料研究所）○小山　昇，中西正浩，大坂武男，平山佳寿子，野村健次

F 303.　電解重合による導電性高分子の共重合膜の作成およびその電気化学特性（阪大工）○伊藤修二，桑畑　進，米山　宏

F 304.　電解重合ポリピロール膜の物性に与える溶存酸素量，重合温度の影響（東工大像情報）○海老根俊裕，半那純一，小門　宏

(10:00～11:00)　座長　内田　勇

F 305.　分光電気化学的手法による電解重合高分子析出量の評価（東大工）○岡野光俊，藤嶋　昭

F 306.　電解重合法により作成されたポリピロール薄膜の膜厚の均一性（東工大像情報）○西沢秀之，半那純一，小門　宏

F 307.　ポリピロール膜における電気化学ドーピング過程の電解質アニオン依存性（日機装，東工大工）○入谷有一，篠原寛明，相澤益男

F 308.　ポリピロール膜の導電性におよぼすドーパントアニオンおよび膜調製条件の影響（阪大工）○桑畑　進，岡本浩一，米山　宏

(11:00～12:00)　座長　佐治哲夫

F 309.　電解重合ポリピロール膜の電気化学的特性に及ぼす支持塩効果（早大理工，日本女子大家政*）直井勝彦，○小鹿野哲，上杉　毅，逢坂哲彌，角田ますみ*，高橋真由美*，中村節子*

F 310.　ポリピロール薄膜からポリビニルカルバゾールへの正孔注入—ドーパントの影響—（東工大像情報）○久保いづみ，半那純一，小門　宏

F 311.　ポリアニリンの機械的性質の向上（広島大工）○辻岡章一，賀屋雅詔，木谷　晧，佐々木和夫

F 312.　粘土層間におけるアニリンの電解重合と生成したポリアニリンの電気化学的挙動（阪大工）○井上博史，米山　宏

(13:00～14:00)　座長　西原千鶴子

F 317.　山梨県産火山灰土壌系イオン交換体による有害イオン除去（山梨工業技術センター，山梨大工）○鮎沢信家，坂本智直，長沢博司，鈴木　喬

F 318.　ゼオライト修飾電極におけるFe^{2+}/Fe^{3+}イオンの電気化学反応（阪大工）○宮崎誠司，岩倉千秋，米山　宏

F 319.　プルシアンブルー電極の In-Situ X 線回析（東北工試）○池庄司民夫，岩崎孝志

F 320.　高分子多核金属錯体膜における連続的電子状態の発現（理研）○金子正夫，豊田訓広

(14:00～15:00)　座長　松村功啓

F 321.　長鎖アルキル基を持つ有機化合物をブレンドした高分子修飾電極（阪大工）○桑畑　進，毎田洋一，米山　宏

F 322.　高分子マトリックスに捕捉されたポルフィリンの電子移動反応（京大工）○瀬川浩司，彌田智一，清水剛夫，本多健一

F 323.　ナフィオン／金属界面での電気化学反応とナフィオン膜中の電導におよぼす温度の効果（北大理）○魚崎浩平，喜多英明

F 324.　ナフィオン—カチオン型医薬品間の相互作用：電気化学的微量分析への応用（東北大工）○末永智一，青木純，内田　勇

(15:00～16:15)　座長　下村政嗣

F 325.　酸化・還元色素をとりこんだナフィオン修飾電極の電気化学的挙動（阪大工）○中村二朗，桑畑　進，米山　宏

F 326.　導電性高分子のナフィオンとの複合化による電気化学的特性の改善（阪大工）○平井隆之，桑畑　進，米山　宏

F 327.　PVP 薄膜への白金微粒子の分散（ノースダコタ大，北大理，カンザス大）D.Bartak，○嶋津克明，B.Kazee，T.Kuwana

F 328.　グラッシーカーボン電極への白金微粒子の分散（北大理，カンザス大）○嶋津克明，T.Kuwana

F 329.　結晶面を規定した CdS イオン選択性電極の応答特性（北大理）○重松保行，片岡正光，魚崎浩平，喜多英明，梅澤喜夫

G 会 場

第1日・4月5日(日)

【電気化学反応】

(9:00～10:00)　座長　荒又明子

G 101.　メタノール酸化の限界電流（徳島大工）○松井　弘，椚　章

G 102.　Pt 電極，酸性，アルカリ性および中性領域における含酸素 C_1 化合物のボルタモグラム（北大理）喜多英明

G 103.　メタノール酸化における SPE 膜電極の特性の定量的検討（北大理）○中島弘司，喜多英明

G 104.　C_1 燃料のアノード酸化反応における拡散過程について（その2）（横国大工）○神谷信行，韮沢　仁，太田健一郎

(10:00～11:00)　座長　高須芳雄

G 105.　メタノール酸化反応の過渡現象の解析（北大触媒研）荒又明子

G 106.　Ir 単結晶高指数面の水素吸脱着波（山梨大工）○本尾　哲，古屋長一

G 107.　白金単結晶高指数面上におけるメタノール酸化（山梨大工）○古屋長一，川原隆志，本尾　哲

G 108.　ギ酸酸化活性に及ぼす ad-atom の配列状態の影響（山梨大工）○柴田正実，本尾　哲

(11:00～12:00)　座長　徳田耕一

G 109.　反応領域における熱力学的特性の違い（ギ酸酸化反応）（山梨大工）○柴田正実，本尾　哲

G 110.　白金超微粒子触媒電極によるエタノールの酸化（山口大工）○保田浩三，高須芳雄，松田好晴

G111. パラジウム超微粒子の水素収脱着挙動（山口大工）○高須芳雄，渡辺志津子，江浪永司，松田好晴

G112. 金電極表面応力変化の圧電応答とその周波数依存性（北大工）○姜　祥春，瀬尾眞浩，佐藤教男

【特別講演】

(13:00～14:00)　　座長　米山　宏

G117. Adsorption isotherms in electrode kinetics.
(Tel Aviv Univ.) Eliezer Gileadi

【電気化学反応】

(14:15～15:15)　　座長　山崎忠良

G122. Pt電極上に吸着したCOの偏光変調赤外吸収スペクトル～酸性溶液におけるCOの吸着状態～（立教大理）○藤澤　久，池澤泰成，斎藤　宏，戸田源治郎

G123. 白金単結晶電極表面のin-situ振動分光
1．赤外反射分光測定用の白金単結晶電極
（山梨大工）○古屋長一，本尾　哲（北大触研）国松敬二

G124. 白金単結晶電極表面のin-situ振動分光
2．Pt(111)電極上でのCOの吸着・酸化
（北大触研）○国松敬二，（山梨大工）古屋長一，本尾　哲

G125. 硫酸水溶液中の多結晶白金電極系の水素ボルタンメトリーにおける“第3ピークの挙動”（東北大教養）○角野雅恵，柴田茂雄

(15:15～16:15)　　座長　柴田茂雄

G126. アルカリ溶液中の銀水素電極反応速度の濃度効果（北大触研）大森唯義

G127. H_2の陽極酸化中の電位振動(4)，速度論的解析（北大触媒研）○山崎忠良，小寺琢朗，升田真木彦，大西隆一郎

G128. H_2の陽極酸化中の電位振動(5)，シュミレーションの結果（北大触媒研）○山崎忠良，小寺琢朗，升田真木彦，大西隆一郎

G129. イリジウム電着白金電極の酸素電極反応（北大触媒研究所）能登谷玲子

(16:15～17:00)　　座長　能登谷玲子

G130. フェロセン修飾クラウンエーテルおよびクリプタンドの電気化学的挙動（東工大工）○佐治哲夫，石井義行

G131. 吸着種の2段階レドックス電極反応の電流—電位曲線について（東工大総合理工）○徳田耕一，青木幸一，松田博明

G132. 電極上高分子薄膜中に固定された色素の電極反応（東農工大工）○大坂武男，高橋雅司，小山　昇

第2日・4月6日(月)

【電気化学反応】

(9:15～10:00)　　座長　村林眞行

G202. COの電気化学還元による常温常圧でのCH_4，C_2H_4の生成（千葉大工）堀　善夫，○村田　暁，高橋龍太郎，鈴木　伸

G203. CO_2の電気化学還元によるCH_4，C_2H_4の生成に対する電解質イオンの影響（千葉大工）堀　善夫，○村田暁，高橋龍太郎，鈴木　伸

G204. 金属シリサイド電極を用いた炭酸ガスの還元（阪大基礎工）○谷　元昭，矢野周治，中戸義禮，坪村　宏

(10:00～11:00)　　座長　堀　善夫

G205. 有機イオンラジカルの生成エントロピーとそれに及ぼす溶媒の効果（広島大工）○樫村知幸，大浦正裕，木谷晧，佐々木和夫

G206. 水溶液系電気二重層キャパシタの基礎物性（日電基礎研）○田渕順次，内海和明

G207. 電解還元法によるレニウム(V)ジメチルグリオキシム錯体の生成条件（都立大工，K.F.A）馬場宣良，○永峯　薫，K. Schwochau

G208. 回転ディスク電極下のRu(II)錯体の酸化および還元生成物の挙動（奈教大，山口大工*）○松村竹子，千葉栄三，小山健次，松田好晴*

(11:00～12:00)　　座長　神谷信行

G209. 銅イオンを触媒とする亜硫酸イオンのアノード酸化（京大教養，京大工）片桐　晃，○荒井　創，松原孝治，竹原善一郎

G210. 銅の電析形態に及ぼす硫酸の影響（京大工）土井秀之，中村雄一，○福中康博，近藤良夫

G211. 銅イオン含有シアン化物溶液におけるアノードおよびカソード領域の分極曲線の測定（北大工）○佐々木健，石川達雄

G212. トルエン中でのアルミナ粉末の分散（横浜国大環境研）土屋　健，鶴田昭彦，○村林眞行

第3日・4月7日(火)

【工業電解】

(9:15～10:00)　　座長　椚　　章

G302. 塩化物溶融塩電解によるチタンの電解採取（北大工）堀江俊男，近田昭一，成田敏夫，○石川達雄

G303. 溶融フッ化物浴中での金属フッ化物アンモニウムの電気化学的挙動（同志社大工）田坂明政，○三本敦久，金谷喜平，木村宗祐，大島欣也

G304. NF_3生成反応の電流効率におよぼす添加物質の影響（同志社大工）田坂明政，小林　浩，○堀　雅彦

(10:00～11:00)　　座長　石川達雄

G305. 溶融NaBr-$ZnBr_2$系の酸塩基平衡について（京大工*，京大教養**）○林　秀考*，林　憲器*，片桐　晃**，竹原善一郎*

G306. NaBr-$ZnBr_2$系からのタングステンの電析（京大工*，京大教養**）○林　秀考*，林　憲器*，片桐　晃**，竹原善一郎*

G307. PbO_2電極上でのペルオキソ二硫酸イオンの生成反応（同志社大工）田坂明政，○喜多河良太，大橋恭子，千林晶子

G308. リン酸塩溶液中におけるオゾンの電解生成（横浜国大工）○貝田浩一，神谷信行，太田健一郎

(11:00～12:00)　　座長　林　秀考

G309. コバルトマンガナイトの水溶液中でのアノード挙動

（慶大理工）○新井俊一，世界孝二，美浦　隆，岸　富也

G310.　急冷 Ni–Al–B 合金の電気化学的性質（阪大工[*]，ダイキン工業[**]）柴田俊夫[*]，○金沢　剛[**]，谷口滋次[*]

G311.　塩水電解用酸化イリジウム電極の高性能化に関する研究（横浜国大工）○苅込時夫，高橋正雄

G312.　酸素発生用低過電圧高性能電極の開発に関する研究（横浜国大工）日置　晃，高橋正雄

（13:00～14:00）　**座長　森　健実**

G317.　有機物により異常消耗を受けない酸素発生用電極開発の基礎研究（横浜国大工）○田辺絹子，高橋正雄

G318.　硫酸系酸素発生電極の基体チタンの改良に関する研究（横浜国大工）○渡辺雅人，高橋正雄

G319.　過硫安の電解製造における白金電極の効率低下に及ぼす鉛の影響（横浜国大工）○高橋正雄，苅込時夫

G320.　酸素発生電極の過電圧特性と電極の酸化・還元との関係（横浜国大工）高橋正雄

（14:00～15:00）　**座長　田坂明政**

G321.　PR めっき法によるラネー合金被膜の電極特性（東洋曹達）○雨宮一仁，毛利　隆

G322.　食塩電解用低水素過電圧陰極の開発（東京都立大学工）○森　健実，小川　淳

G323.　水素減極法による連続亜鉛電解（山梨大工）○古屋長一，峰尾徳一，本尾　哲

G324.　電解槽内２次電流分布の数値計算法（京大教養，大工試）○片桐　晃，宮崎義憲

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
第一日目（四月五日）	101	片桐　晃 (9:00～9:40)	板谷謹悟 (9:00～9:45)	小浦延幸 (9:00～10:00)			池田篤治 (9:00～10:00)	荒又明子 (9:00～10:00)
	102				美浦　隆 (9:15～10:15)			
	103							
	104	川田　修 (9:40～10:20)	水流　徹 (9:45～10:30)	渡辺政広 (10:00～11:00)			赤池敏宏 (10:00～11:00)	高須芳雄 (10:00～11:00)
	105							
	106	鷹野　修 (10:20～11:00)			武田保雄 (10:15～11:15)			
	107		木谷　皓 (10:30～11:15)					
	108							
	109	児島弘直 (11:00～11:40)		小槻　勉 (11:00～12:00)			松岡英明 (11:00～12:15)	徳田耕一 (11:00～12:00)
	110				内田裕之 (11:15～12:00)			
	111		上原　赫 (11:15～12:00)					
	112	柴田俊夫 (11:40～12:20)						
	113							
	114							
	115							
	116							
	117		森崎　弘 (13:00～14:00)	古屋長一 (13:00～14:00)	岸　富也 (13:00～14:00)	小山　昇 (13:00～13:40)	仁木克己 (13:00～14:00)	米山　宏 (13:00～14:00)
	118	中島　剛 (13:15～14:15)						
	119					相沢益男 (13:40～14:20)		
	120							
	121		野上暁一 (14:00～15:00)	山本善史 (14:00～15:00)	飯島孝志 (14:00～15:00)	清水剛夫 (14:20～15:00)	軽部征夫 (14:00～15:00)	山崎忠良 (14:15～15:15)
	122	小久見善八 (14:15～15:15)						
	123							
	124							
	125		箕浦秀樹 (15:00～16:00)	森田昌行 (15:00～16:00)	山木準一 (15:00～16:00)	藤平正道 (15:00～15:40)	末永智一 (15:00～16:00)	柴田茂雄 (15:15～16:15)
	126	佐藤忠夫 (15:15～16:15)						
	127					君塚英夫 (15:40～16:20)		
	128							
	129		松本泰道 (16:00～17:00)	町田憲一 (16:00～17:00)	金村聖志 (16:00～17:00)		松永　是 (16:00～17:00)	能登谷玲子 (16:15～17:00)
	130	岡田　勝 (16:15～17:00)						
	131							
	132							
第二日目（四月六日）	201			岩城　勉 (9:00～10:00)	佐藤祐一 (9:00～10:30)	伊藤　要 (9:00～9:45)	岡田元次 (9:00～10:00)	
	202							村林眞行 (9:15～10:00)
	203	金子正夫 (9:30～10:30)	伊藤靖彦 (9:30～10:30)			中戸義禮 (9:45～10:30)		
	204			太田健一郎 (10:00～11:00)			谷口　功 (10:00～11:00)	堀　善夫 (10:00～11:00)
	205							
	206	益田秀樹 (10:30～11:15)	初鹿敏明 (10:30～11:15)		岡田和夫 (10:30～11:15)	川合知二 (10:30～11:15)		
	207							
	208			仁科辰夫 (11:00～12:00)			魚崎浩平 (11:00～12:00)	神谷信行 (11:00～12:00)
	209							
	210	門側幸宏 (11:15～12:00)	出来成人 (11:15～12:00)		藤田雄耕 (11:15～12:15)	坂田忠良 (11:15～12:00)		
	211							
	212							
	213							

		A 会場	B 会場	C 会場	D 会場	E 会場	F 会場	G 会場
第三日目（四月七日）	301							
	302	奥山 優 (9:15～10:15)		平井竹次 (9:00～10:00)	荒井弘通 (9:00～10:00)	柴山恭一 (9:00～10:00)	小倉興太郎 (9:00～10:00)	椚 章 (9:15～10:00)
	303							
	304							
	305		志村美知子 (10:00～11:00)	植谷慶雄 (10:00～11:00)	岩原弘育 (10:00～11:00)	桑野幸徳 (10:00～11:00)	内田 勇 (10:00～11:00)	石川達雄 (10:00～11:00)
	306	青柿良一 (10:15～11:15)						
	307							
	308							
	309		加藤民彦 (11:00～12:00)	山下正通 (11:00～12:00)	三浦則雄 (11:00～12:00)	中西和美 (11:00～12:00)	佐治哲夫 (11:00～12:00)	林 秀考 (11:00～12:00)
	310	松永守央 (11:15～12:00)						
	311							
	312							
	313							
	314							
	315							
	316							
	317	大塚俊明 (13:00～14:15)	柳田祥三 (13:00～14:00)	吉田 仰 (13:00～14:00)	篠原寛明 (13:00～14:00)	河合七雄 (13:00～14:00)	西原千鶴子 (13:00～14:00)	森 健実 (13:00～14:00)
	318							
	319							
	320							
	321		泉 生一郎 (14:00～14:45)	松田好晴 (14:00～15:00)	飯田武揚 (14:00～15:00)	原田八十雄 (14:00～15:00)	松村功啓 (14:00～15:00)	田坂明政 (14:00～15:00)
	322	山田明文 (14:15～15:15)						
	323							
	324							
	325			高村 勉 (15:00～16:00)		足立吟也 (15:00～16:00)	下村政嗣 (15:00～16:15)	
	326							
	327							
	328							
	329			平田郁之 (16:00～17:00)		城田靖彦 (16:00～17:00)		
	330							
	331							
	332							

電気化学協会第54回大会

◇ 大　会　顧　問 ◇

田村　英雄（大阪大学名誉教授・大阪工業大学）
林　忠夫（大阪府立大学名誉教授）
吉澤　四郎（京都大学名誉教授）
服部　正策（湯浅電池）
横田　範之（大阪曹達）
渡辺　信淳（京都大学名誉教授・応用科学研究所）

◇ 総　務　委　員　会 ◇

委員長　塩川　二朗（大阪大学）
副委員長　竹原善一郎（京都大学）
委　員　青海　隆（堀場製作所）
〃　天野　省三（柳本製作所）
〃　岩城　勉（松下電器産業）
〃　太田　璋（松下電池工業）
〃　岡　正太郎（島津製作所）
〃　笠原　暢順（三井金属鉱業）
〃　金谷　泰宏（大阪曹達）
〃　川邊　允志（栗田工業）
〃　千田　貢（京都大学）
〃　坪村　宏（大阪大学）
〃　平田　郁之（三菱電機）
〃　山下　正通（同志社大学）
副委員長　平井　竹次（大阪市立大学）
委　員　麻田　亀雄（日本電池）
〃　池田宏之助（三洋電機）
〃　植谷　慶雄（日立マクセル）
〃　大高　徹雄（上村工業）
〃　岡田　和夫（湯浅電池）
〃　金治　幸雄（神戸大学）
〃　川田　修（日本ペイント）
〃　庄野　達哉（京都大学）
〃　多田　和弘（住友化学工業）
〃　早川他翊美（新神戸電機）
〃　本多　健一（京都大学）

◇ 実　行　委　員　会 ◇

委員長　米山　宏（大阪大学）
副委員長　佐々木和夫（広島大学）
委　員　荒川　剛（大阪大学）
〃　岩倉　千秋（大阪大学）
〃　川合　知二（大阪大学）
〃　田坂　明政（同志社大学）
〃　出来　成人（神戸大学）
〃　平嶋　恒亮（大阪市立工業研究所）
〃　福本　幸男（大阪府立大学）
〃　柳田　祥三（大阪大学）
副委員長　高橋　祥夫（大阪工業技術試験所）
委　員　伊藤　靖彦（京都大学）
〃　岩原　弘育（鳥取大学）
〃　桑畑　進（大阪大学）
〃　田里伊佐雄（岡山大学）
〃　野上　隆（大阪大学）
〃　平嶋　克亨（大阪大学）
〃　松村　道雄（大阪大学）
〃　山本　善史（立命館大学）

◇ プログラム委員会 ◇

委員長　竹原善一郎（京都大学）
副委員長　小久見善八（京都大学）
委　員　片桐　晃（京都大学）
委　員　中島　剛（京都大学）

◇ シンポジウム委員会 ◇

委員長　平井　竹次（大阪市立大学）
委　員　足立　吟也（大阪大学）
〃　清水　剛夫（京都大学）
〃　中戸　義禮（大阪大学）
委　員　角谷　忠昭（京都大学）
〃　城田　靖彦（大阪大学）
〃　山川　宏二（大阪府立大学）

A 会 場

A1S1～A1S5
A118～A132
A203～A212
A302～A325

A1S1

塗膜下腐食に対する電気化学測定

日本ペイント株式会社 技術センター
山　本　　隆

塗装鋼板の電気化学的研究の発端は塗膜に水と酸素の遮断効果を期待できないとする「塗膜の分極抵抗支配説[1]：塗膜の電気抵抗値を高くすることにより腐食電流は減少する」である。その後，塗膜構成物質の質的向上に伴い塗膜の電気抵抗が上昇，分極特性の測定が困難になり，塗膜下の腐食反応は目視による推定の域にとどまっていた。最近になって計測技術の向上と共に各種手法による測定の試みがあるものの[2]，実用塗装系を対象とした報告は少ない[3]。ここでは直流法による測定及びその測定例について記する。

1. 電気化学的測定法

Wagner[4]などによって発展した「分極曲線より腐食速度を推定する方法」から「ポテンショスタット」が生まれ，かつStern-Geary[5]，岡本[6]らの「自然状態をあまり乱さない方法」とともに，各種耐食性金属の開発に重要な役割りを果した。一方，筆者らはこれらの原理を塗装鋼板にも適用できる測定法を検討し，その結果を図1に示した。例えば図中の塗膜抵抗補償法は以下の取扱いである。

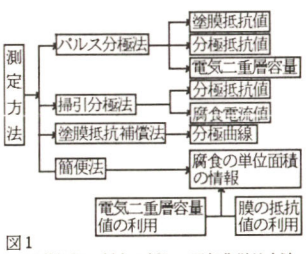


図1
塗装鋼板に対する新しい電気化学的方法

塗膜抵抗成分が大であれば掃引分極時の電位－電流の関係は「ほぼ直線関係」となるが，塗膜下鋼表面近傍の電気化学的反応成分の分極挙動は，この「ほぼ直線関係」の曲線上に含まれるはずである。いま，電位$\overset{v}{E}$，電解電流をI，塗膜抵抗をR_fおよび分極抵抗をR_rとすると，分極抵抗域におけるEとIの関係は(1)式で表わせ，R_fが一定，しかも分極抵抗域外ならば，

$$E = I\ (R_f + R_r) \equiv I \cdot R_t \qquad (1)$$

R_rは変化を受け，(2)式で表わせ，上式の差は(3)式となる。

$$E = I\ (R_f + R_r') \qquad (2)$$

$$\Delta E = I\ (R_r - R_r') \qquad (3)$$

に表した図2より，ΔEとΔiの関係は(4)式で表わせ，

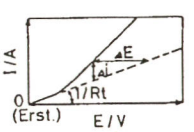


図2 塗装鋼板の掃引分極時の電位－電流曲線の概念図

$$\Delta E = \Delta i\ (R_f + R_r) = \Delta i \cdot R_t \qquad (4)$$

(3)式および(4)式より，(5)式となる。

$$\Delta i = (1/R_t) \cdot I\ (R_r - R_r') \qquad (5)$$

$$R_r' = \eta / I = (a + b\ \log I) / I \qquad (6)$$

ところで(6)式のターフェル式が塗装鋼板に適用できるならば，(6)式を(5)式に代入すると，(7)式となる。Δi，I，Eは測定値であることから，R_rはΔi／I・R_tとIの関係の

$$\Delta i = (1/R_t)(I \cdot R_r) - (1/R_t)(a + b\ \log I) \qquad (7)$$

漸近線の切片より見積ることができる。　$R_f = R_t - R_r$であるため，過電圧ηは$\eta = E - I \cdot R_f$，又は

$$\eta = -(\Delta i / I \cdot R_t - R_r)\ I = a + b\ \log I \qquad (8)$$

となる。すなわち，$-(\Delta i / I \cdot R_t - R_r)\ I$とlogIの関係は塗膜の電気抵抗が消去された通常の分極曲線を表わしていることになる。図3，図4に上式の関係の事例を示す。自動車外板に塗装されている3コート，3ベークの塗装系（電着塗膜20μm，中塗塗膜30μm，上塗塗膜45μmの膜厚）の0.01NNaCl の70℃下での測定例である。

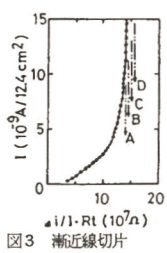


図3 漸近線切片

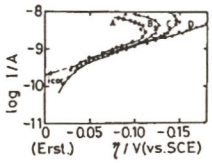


図4 塗膜抵抗が補償された塗装鋼板の分極曲線事例

一方，海洋鋼構造物用の超重防食膜（ガラスフレーク含有膜）の早期寿命予測法について検討した。今，寿命を塗膜開孔面積率5％とし，寿命に至るには塗装塗膜に「孔」が開く（この期間をT_1），「孔」が広がり開孔率5％（この期間をT_2）とすると寿命年数は$T_1 + T_2$である。又，T_1までの塗膜にはイオンが通れる通路があり，その面積の増加速度は腐食電流に比例し［(9)式］，外部電源により塗装鋼板に電流を流した場合も(9)式と同様の関係［(10)式］が成立するとする。ここでα，α'は塗膜劣化効率である。通路の長さL，

$$dA/dt = \alpha \cdot I_{corr} \qquad (9)$$

$$dA/dt = \alpha' \cdot I \qquad (10)$$

内部の電導度κは経時変化無しと考え，正常な塗装鋼板の電位－電流曲線はほぼ直線に近く，(1)式のR_tはR_fによって占められているとすると次式が得られる。定電位電解により過電圧

$$R_t = R_r + R_f \fallingdotseq R_f = (L/\kappa) \cdot (1/{}_1A) \qquad (11)$$

Eを一定に保持すればオームの法則より電流は(12)式，電流密度iは(13)式となり，定電位電解を行うことは定電流密度電解

$$I \fallingdotseq E/R_f = (\kappa/L) \cdot {}_1A \cdot E \qquad (12)$$

$$i \fallingdotseq (\kappa/L) \cdot E \qquad (13)$$

を行うことに等しい。今，過電圧Eに設定して定電位電解を行ったものとすると(10)式，(12)式より(14)式が得られる。

$$1nI = {}_1\alpha' \cdot (\kappa/L) \cdot E \cdot {}_t + 1nI_0 \qquad (14)$$

T_1とは通路が孔に変化する時点であり，電解促進法においては電流の対数と経過時間の関係が「直線」，と確認して，電

Takashi Yamamoto

A1S2

自動車用表面処理鋼板の耐食性評価

住友金属工業㈱ 総合技術研究所　迫田章人

自動車用表面処理鋼板の耐食性評価は実腐食環境を模したCyclic corrosion testにより行なわれるのが一般的であり，各種腐食因子の組合せ方と腐食挙動との関係について検討が進められている．供試材の形状についても，特に腐食の激しい部位のモデルを用いる例が増えており，耐食性評価方法の一層の精緻化，信頼性の向上が計られている．

このような状況の下で，電気化学測定は①腐食メカニズムの考察[1)2)] ②各種腐食因子の定量化[3)] ③腐食モニタリング[4)]等の基礎研究分野への適用が試みられている．

本報においては，自動車外面用表面処理鋼板の開発経緯における電気化学測定の応用例について述べる．

I. 自動車外面用めっき鋼板の腐食挙動

自動車外面用めっき鋼板の耐食性は塗膜損傷部における塗膜剥離と素地鋼板の腐食による赤錆生成とによって評価される．

塗膜損傷部においては素地鋼板とめっき皮膜とが同時に腐食環境にさらされるため，腐食初期においてはめっき皮膜のGalvanic corrosionが生じる．この腐食挙動を調べるために，図1に示すような損傷部モデルを用いて腐食電位（Ecorr）と分極抵抗（Rp）を測定した．分極抵抗の測定はCoulostatic法により行なった．[5)]

⑴亜鉛めっきの塗膜損傷部における腐食挙動を図2に示す．素地鋼板とめっき皮膜との面積比（C／A比）の増大に伴い腐食電位は緩やかに貴方向に変化する．分極抵抗とC／A比との間には直線的関係がみとめられ，腐食電流密度はC／A比に比例して増大することがわかる．

促進腐食試験によれば，塗膜損傷部における塗膜剥離はC／A比に反比例して早期に発生するようになる．

これらのことから，亜鉛めっき皮膜の塗膜損傷部における腐食挙動はCathodic controlであり，めっき付着量の増大により塗膜剥離を遅延させ得ることが明らかとなった．

⑵亜鉛－鉄合金めっき鋼板の塗膜損傷部における腐食電位とC／A比との関係を図3に示す．C／A比の増大に伴い腐食電位は一旦貴な方向へ変化するが，更にC／A比が大きくなると逆に卑に変化する．腐食の進行とともに腐食電位は貴方向に変化するが，この傾向はC／A 比の大きい場合に顕著である．腐食電位と分極抵抗の逆数との関係を示した図4より，C／A比の大きい塗膜損傷部においては初期に卑な電位における激しい腐食が生じており，その後腐食の進行とともに腐食電位の急激な貴方向への変化の起こることがわかる．これらの挙動は亜鉛－鉄合金めっき皮膜の脱亜鉛（Dezincification）に対応するものと考えられる．

一方，C／A比が比較的小さい場合には，分極抵抗は初期より高水準を維持し腐食進行に伴う腐食電位の変化も小さい．（図3，図4）

亜鉛－鉄合金めっき皮膜のDezincificationにおける腐食挙動（腐食電位，分極抵抗）は亜鉛めっき皮膜の場合とよく一致しており，促進腐食試験による塗膜剥離もほぼ同時に発生した．その後の剥離の進行については，図4における分極抵抗の経時増大によっても示唆されるように，亜鉛めっきの場合に比して強く抑制された．

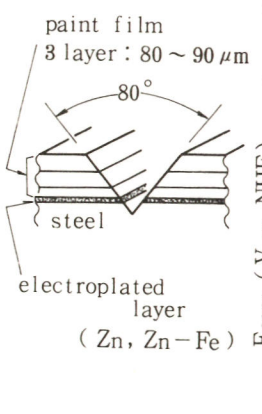


Fig. 1
Schematic illustration of specimens

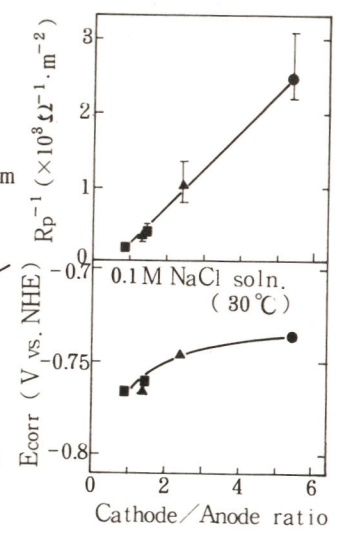


Fig. 2
Relation between C／A ratio and corrosion behavior of Zn plated layer

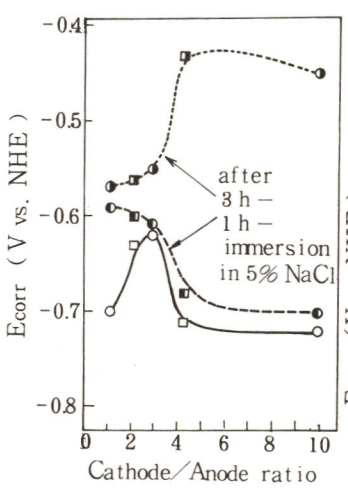


Fig. 3
Change in corrosion potential of Zn-Fe alloy plated layer with time

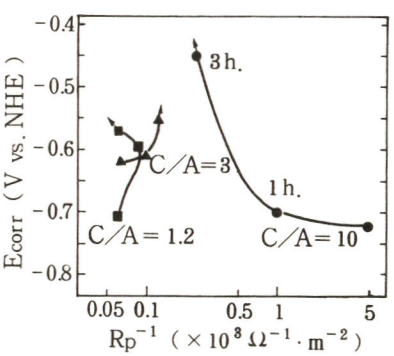


Fig. 4
Influence of C／A ratio on corrosion behavior of Zn-Fe alloy plated layer

A. Sakoda

腐食電位と分極抵抗の測定によって塗膜損傷部におけるめっき皮膜の腐食挙動を調べた結果，塗膜剥離の発生に至るまでの時間と分極抵抗とは強い相関を示すことがわかった．また，腐食電位の挙動をも併せて検討することによりめっき皮膜の腐食メカニズムに関する推定も可能であると思われる．

塗膜剥離が一旦発生すると，剥離先端部において塗膜／めっき界面の隙間状腐食が生じ剥離面積が拡大する．剥離の進行を抑制するためには塗膜／めっき間の密着性を向上させることが必要である．

Ⅱ．亜鉛系めっき鋼板の塗膜密着性

亜鉛系めっき鋼板の塗膜密着性は湿潤環境下で劣化することが知られており，自動車外面への適用に際してもこの塗膜耐水密着性の改善が重要な課題となった．

筆者ら[6]は，りん酸塩処理による塗膜密着性改善について検討し，併せてりん酸塩皮膜の電気化学的評価法の確立を試みた．

塗装下地に供されるりん酸塩処理はりん酸亜鉛を主成分とするりん酸酸性溶液中に被処理物を浸せきし，被処理物の溶解反応による界面 pH の上昇を駆動力としてりん酸塩結晶を析出・表面被覆するものである．析出皮膜の性質は処理浴中成分の調整によって大きく変化し，図５に示すように，亜鉛めっき鋼板の塗膜密着性もりん酸塩処理に強く依存する．ふっ化物およびマンガンイオンを含有するＣ型処理によって耐水密着性は飛躍的に向上することがわかる．

りん酸塩皮膜の電気化学的評価法として，遮断パルス波を挿入しながらカソード分極し電流遮断時の電位緩和過程から界面における２重層容量の経時変化を求めた．（図６，図７）　図８より，塗膜耐水密着性のすぐれたＣ型処理では容量は小さく経時変化もほとんどないが，一方，Ｂ型処理の場合には容量の経時増加がみとめられる．

一定時間カソード分極した後に走査型電子顕微鏡によりりん酸塩皮膜を観察すると，Ｂ型処理によって生成した結晶は分極により徐々に離脱し亜鉛めっき表面の被覆率が減少するのに対して，Ｃ型りん酸塩結晶は分極による変化がみとめられなかった．Ａ型処理によるりん酸塩結晶はカソード分極開始後に全面的に離脱した．

カソード分極によるりん酸塩結晶の離脱は，主に水素ガス発生の物理的力によるものである．

以上のことから，カソード分極時にCurrent interrupt法によって測定した容量は，めっき表面のりん酸亜塩結晶による被覆率に対応し，その経時変化挙動からめっき表面への接着力の大きい結晶の存在比率 ―― この比率が大きい場合にすぐれた塗膜密着性，塗装後耐食性が発現する ――を推定し得るものと考えられる．

＜今後の課題＞

めっき鋼板の耐食性は腐食生成物の特性と密接に係わっており，腐食生成物の防食作用に関して各種表面分析を並行することにより解明を進めたい．

＜参考文献＞

1) D.W. Siitari, T. Hara：Trans. ISIJ, 23 (1983) 959
2) 藤田栄，清水義明，松島巌：鉄と鋼，72 (1986) 1897
3) 黒川重男，市田敏郎ら：鉄と鋼，71 (1985) S 433
4) 有賀慶司，神田勝美：鉄と鋼，66 (1980) 797
5) 迫田章人，若野茂，西原實：鉄と鋼，72 (1986) 1106
6) 迫田章人，若野茂，西原實：鉄と鋼，71 (1985) S 434

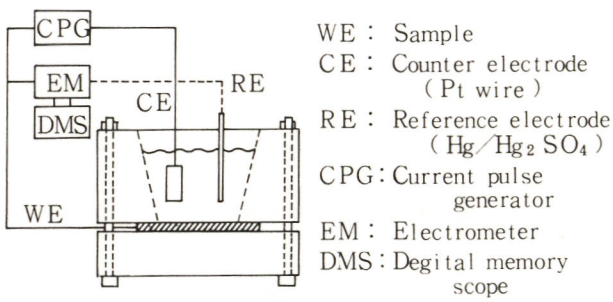


Fig. 6
Schematic diagram of apparatus

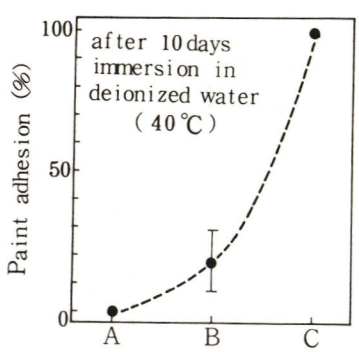


Fig. 5
Influence of the variety of phosphating on paint adhesion

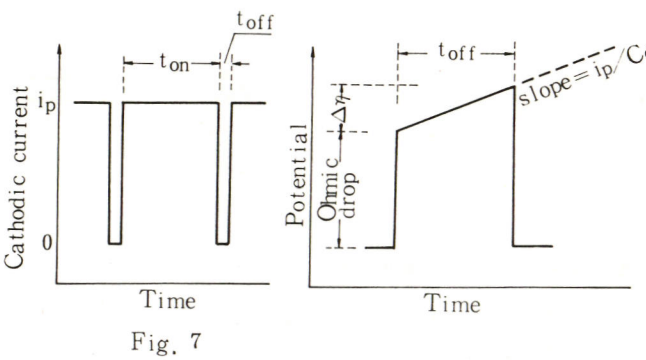


Fig. 7
Illustration of the method for the determination of Cd
$t_{on}+t_{off}$: pulse period
$\Delta\eta$: potential increment
Cd : double layer capacity

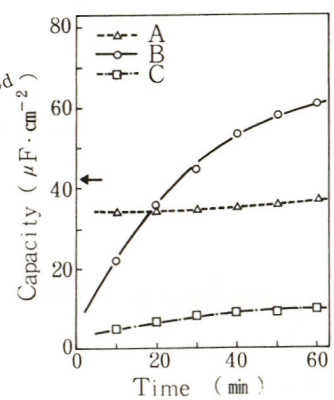


Fig. 8
Change in capacity with electrolyzing time

A1S3

土壌埋設管の腐食、防食と電気化学測定

大阪ガス（株）総合研究所　　岡田　茂充

1．はじめに

ガス導管のほとんどは、土壌に埋設されており、アスファルトやポリエチレンなどの有機系材料で被覆されている。しかし、長期に亘る埋設の間に、外傷や材料の経年変化によって、管体が、土壌と電気的に通電状態となる場合が発生する。その結果、電鉄からの漏れ電流、土壌間の通気差、コンクリート内の鉄筋との接触によって、電食やマクロセルが発生し管体が腐食する。

このような腐食に対して、例えば、外部電源法や流電陽極法による陰極防食や絶縁継手によるマクロセルの切断などを行ない、腐食の防止に努めている。

以上のような腐食や防食の管理を行なう為の主要な測定項目として、次のものがある。

1．電位－－－－－－－－管対地電位（P／S）
　　レール対地電位（R／S）
　　レール対管電位（R／P）
　　地表面電位勾配（S／S）
2．電流－－－－－－－－腐食電流
　　防食電流
3．環境の　－－－－－pH，含水率，比抵抗
　腐食因子　　塩素・硫酸イオン，酸化還元電位，
　　復極率，土質

今回の報告では、防食管理の中で、特に、陰極防食の防食状況の推定、腐食電流の流出点の推定、マクロセル腐食の有無の確認時に重要な測定項目となる管対地電位、地表面電位勾配、腐食電流について、その概要を述べる。

2．管対地電位

現在、メインの鋼管の多くは、外部電源法による陰極防食が施されている。この方法は、図1のように、外部電源を用いて、管全体の電位を、基準の電位以下に下げるものである。この防食電位の状況把握に管対地電位の測定が用いられる。ある間隔で管体から取り出した測定用端子の電位を、Cu／CuSO$_4$電極を用いて計測し、防食電位に到達しているかどうかを判定する。

この電位測定自身、非常に簡単である。しかし、流出入する電流が在ると、土壌の抵抗や界面の接触抵抗によって生じる電圧降下（IRdrop）をも含んだ電位が計測される。

例えば、

①外部電源を通電した状態では、管体へ電流が流れ込んでいる為、IRdropが上乗せされて計測される。（図1）

②通電によるIRdropを除外する為に、外部電源を切った直後の電位を測定する方法がある。この方法によって、ほぼIRdropを除外できる。しかし、電鉄からの漏れ電流やマクロセルがあると、やはり、IRdropを含んだ電位が測定される。（図2）

このようなIRdropを出来るだけ少なくする為に、次のような方法が取られている。

①図3（イ）のように擬似欠陥を管体近くに埋め込み、管体との接続を切った直後の擬似欠陥の電位を測定する方法

②図3（ロ）のように擬似欠陥の近くに照合電極をも設置できるようにし、漏れ電流などによるIRdropを除外する方法

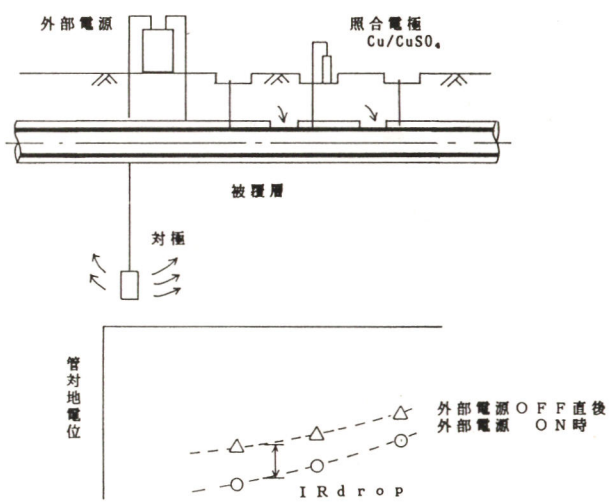


図1　外部電源法による陰極防食

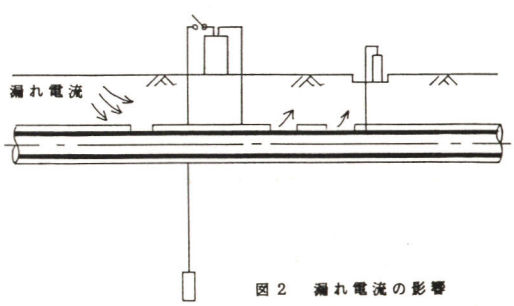


図2　漏れ電流の影響

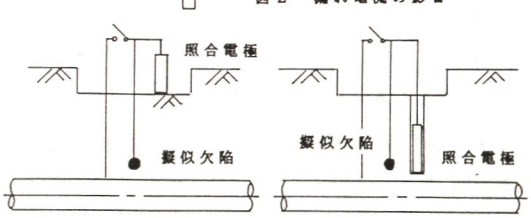


図3　P／S測定方法

S．OKADA

一方、管対地電位が、どの程度まで低くなれば、腐食の進行を防止できるかについては、過去から数多く研究されている。National Association of Corrosion Engineers では、５つの基準を提案すると共に、最近では、自然電位から、１００mV（バクテリアの存在する場合には、200mV~300mV）卑側へシフトすることを奨励している。

我が社においても、防食電位を改訂する為の一環として、電位と腐食速度との関係を求める実験を行なった。図４は、実験装置である。土壌は、山土と腐食性が高いといわれている粘土を用い、半年間の埋設実験を行なった。図５は、実験結果である。横軸に電位、縦軸に平均腐食速度を示す。平均腐食速度で見た場合、－７９０～－８５０mV vs $Cu/CuSO_4$ より卑側で、０．０１mm/year 以下となる傾向が得られた。この結果は、過去の結果とよく似た結果であった。

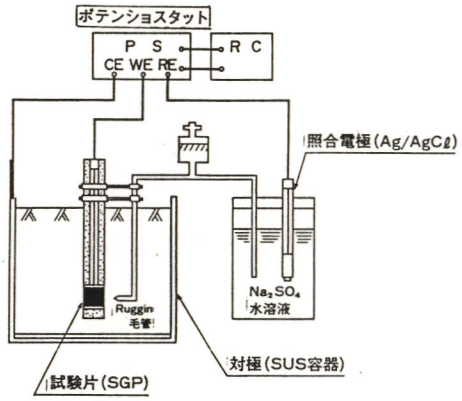


図４　埋設実験装置

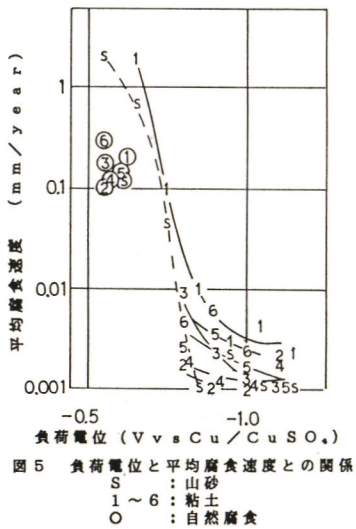


図５　負荷電位と平均腐食速度との関係
S　：山砂
１～６：粘土
○　：自然腐食

３．地表面電位勾配

地中に電流が流れた場合、前項の管対地電位と同様、土壌の抵抗により、ＩＲｄｒｏｐが生じる。その結果、ある距離を開けて、電位を測定すると、電位差が計測される。例えば、図６(イ)ように、通気差によるマクロセルが発生し、Ａ点から、電流が流れ出していたとすると、管軸に沿って地表面の電位差を測定した場合、図６(ロ)のような地表面電位勾配が得られる。このような測定を行なうことによって、電流の流出場所、即ち、腐食が進行している場所を見つけることが出来る。

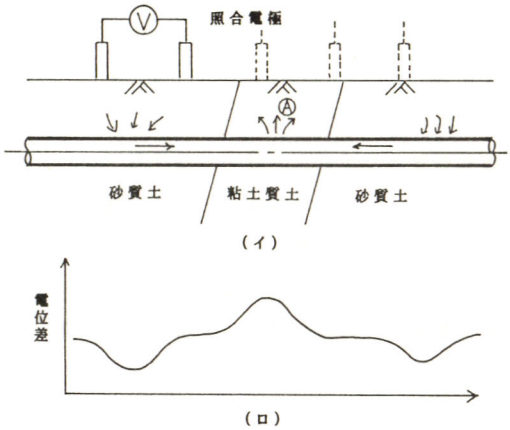


図６　通気差マクロセルと地表面電位勾配

４．腐食電流

通気差の異なる土壌を通過したり、鉄筋コンクリートの構造物などの壁を貫通したときに鉄筋と接触したりすると、マクロセルが発生し、管内に電流が流れる。例えば、図７のようにコンクリートと土壌とのマクロセルが発生し、且つ、露出部があると、クリップオン電流計などを用いて、電流を測定し、マクロセルの有無を確認することが出来る。

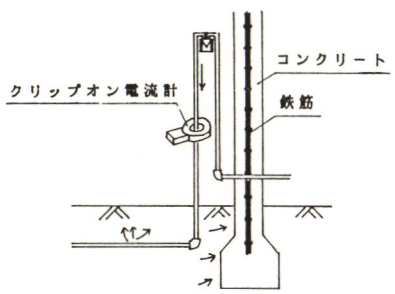


図７　コンクリート－土壌マクロセル

５．あとがき

以上、腐食や防食を管理する上で重要なデータとなる管対地電位、地表面電位勾配、腐食電流の測定方法について述べてきた。しかし、

①土壌という不均一で且つ多種多様の環境の中に管が埋設されていること

②地表には、比較的絶縁性の在る舗装が施されていること

③ガス管以外に、水道管や下水管などの他埋設物が在ることなどから、測定は、複雑で、手間がかかるのが実情である。

文献　１）ガス導管防食ハンドブック，日本ガス協会(1972)
２）NACE Recommended Practice RP-01-69,Mater. Perform.,22(4),34(1983)
３）T.J.Barlo,W.E.Berry,ibid,23(9),9(1984)

A1S4

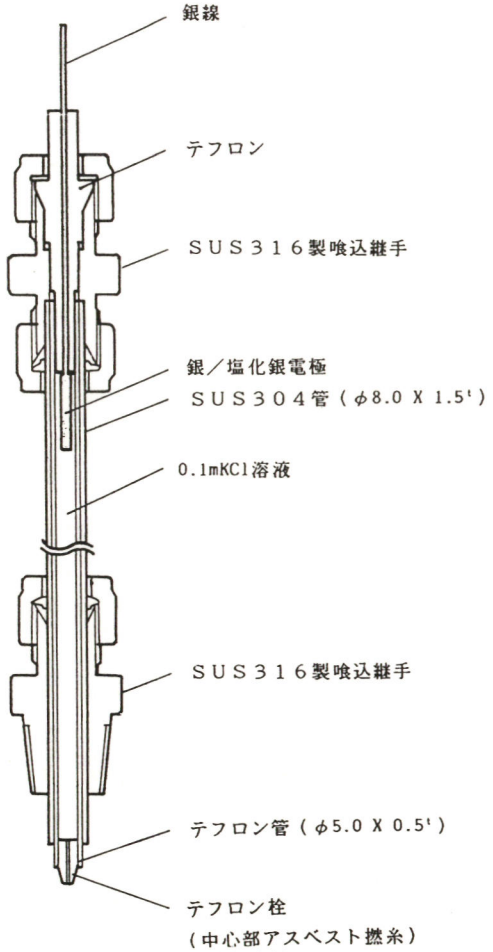
高温高圧水中でのステンレス鋼およびニッケル基合金の応力腐食割れと電気化学測定

三菱重工業（株）高砂研究所　鶴田孝雄

1．緒言

応力腐食割れ（ＳＣＣ）は、一般に材料、応力、環境の組み合わせで生じるとされているが、この中で環境条件のみを取り上げてもＳＣＣに関与する要因は多岐にわたり複雑である。しかし、この複雑な環境条件を電気化学の基本である電位－ｐＨと関連づけてみた場合、局部腐食現象であるＳＣＣであっても、これを生じる特定の電位－ｐＨ領域があるということで比較的よく整理されている。このため、防食における電気化学の役割りという面からみて、それぞれの材料の電位－ｐＨ－ＳＣＣ図を作成することは、ＳＣＣに対する基本的な知見を得るとともに、環境面からの防食対策立案に有用である。

軽水炉環境のような高温高圧水中で使用されるステンレス鋼や高ニッケル合金などの耐食材料のＳＣＣを検討する場合にも、電位－ｐＨ－ＳＣＣ図の作成は非常に有用であるが、高温高圧水に起因する各種の問題があるため常温の電気化学測定とは異なる点があり、以下にそれらを紹介する。



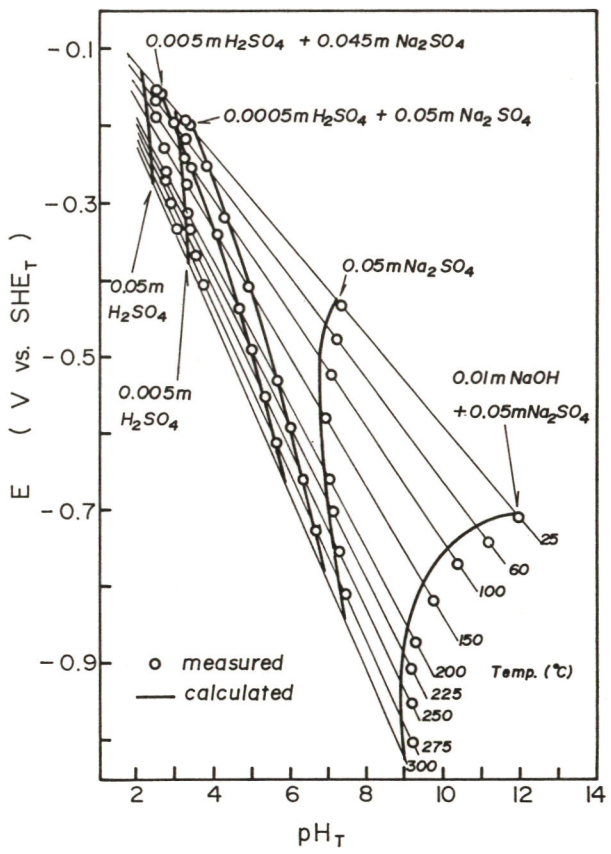
図．1　圧力平衡型外部照合電極[1]

2．高温高圧水中の電気化学測定

軽水炉環境を対象とした高温高圧水条件は、温度約270～320℃、圧力約55～160Kg/cm²Gの領域に相当し、常温で使用される照合電極、ｐＨ電極などは使用できない。このため、以下に高温水で使用する照合電極および高温水でのｐＨ評価について簡単に述べる。

2．1　照合電極

電位測定にはまず照合電極が必要とされるが、測定対象が高温高圧水であることに起因する問題点を解消するため数多くの形式の照合電極が報告されている。これらは大別すると(1)内部照合電極、(2)液流出型外部照合電極、(3)圧力平衡型外部照合電極の３種類となり、この中で圧力平衡型外部照合電極は取扱いが容易であり、安定かつ長寿命であるという特長を有する。図．1[1]に圧力平衡型外部照合電極の構造を示す。この照合電極はその構造上、熱液絡電位（Thermal Liquid Junction Potential）と呼ばれる電位を含むが、実用的には問題なく標準水素電極基準に換算することができる。



図．2　H_2SO_4-Na_2SO_4-NaOH溶液系における高温水ｐＨの水素電極法による測定値と、計算値の比較[2]

T．TSURUTA

２．２　高温水のｐＨ

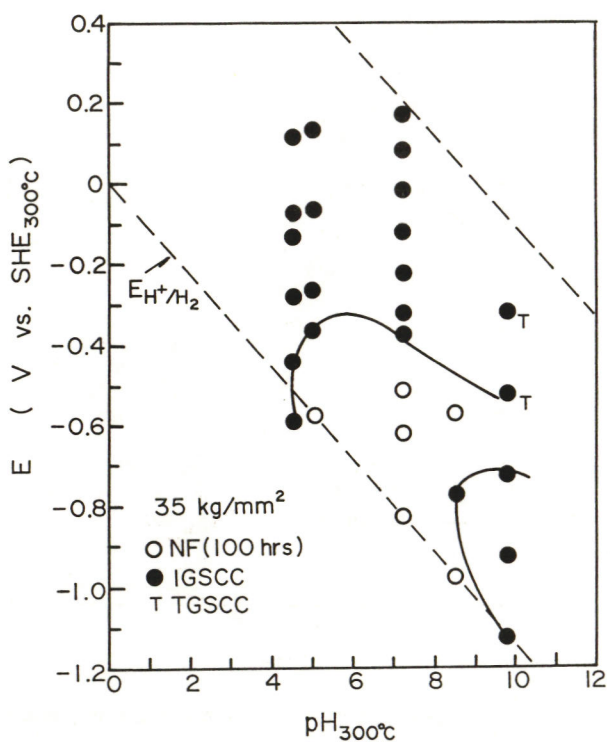
電位－ｐＨ－ＳＣＣ図を作成する場合、電位軸は２．１に述べたように電位測定により評価することが可能であるが、ｐＨ軸は実機系統水あるいは実験室における試験溶液の高温でのｐＨを評価する必要がある。高温におけるｐＨは水の解離定数および電解質の解離定数の変化から、電解質の種類によっては、常温での酸性溶液が高温ではアルカリ性溶液へ、あるいはその逆へと変化している場合があるので、計算または実測により高温水のｐＨを評価しておくことが重要である。

計算により高温水のｐＨを評価する場合、ｐＨの計算法自体は２５℃と変わりない。高温での電解質の解離定数に関する基礎データは少ないが、軽水炉環境を対象とした場合はこれらのデータは最近では比較的よく整備されている。また常温での解離平衡のデータから高温へ比較的精度よく外挿する方法も提案されている。

一方、実測によりｐＨを求める方法としては水素電極法と膜（固体電解質）電極法があるが、図.２[2]に水素電極法により求めた２７５℃までのH_2SO_4-Na_2SO_4-ＮａＯＨ溶液系のｐＨ測定結果を、計算値と比較して示す。図.２において高温水ｐＨの測定値と計算値は概略よい一致を示しているが、H_2SO_4＋Na_2SO_4溶液にみられるように常温でｐＨ３前後の酸性溶液が、２７５℃では水の中性点からみて弱アルカリ性にまで変化していることからも高温でのｐＨを評価することの重要性が示されている。

３．高温水電気化学のＳＣＣへの適用例

３．１　電位－ｐＨ－ＳＣＣ図



図．３　300℃の高温水におけるｐＨ補正を行なったＳＵＳ３０４鋭敏化材の電位－ｐＨ－ＳＣＣ図[1]

図.３[1]に、高温水中におけるＳＵＳ３０４鋭敏化材（例えば３０４ステンレス鋼配管の溶接熱影響部などが対象となる）のＩＧＳＣＣ（粒界型ＳＣＣ）現象に関して検討した電位－ｐＨ－ＳＣＣ図を示す。この測定結果はＮｉ／水素内部照合電極を用い、0.1ｍNa_2SO_4溶液にH_2SO_4または$NaOH$を加えて常温のｐＨを調整して試験を行なったものであるが、ｐＨのプロットは２．２に述べたように３００℃の高温水のｐＨを計算により求め補正を行なったものである。図.３よりＳＵＳ３０４鋭敏化材のＳＣＣに対する環境因子の影響として従来からの純水中あるいはNa_2SO_4溶液中の高電位領域（溶存酸素などの酸化剤が存在する場合に対応）でのＩＧＳＣＣの他に弱酸性ｐＨ領域、およびアルカリ側でも水素電極電位よりも約＋２００ｍＶ貴な電位領域でＳＣＣ感受性が高いことなどの知見が得られる。

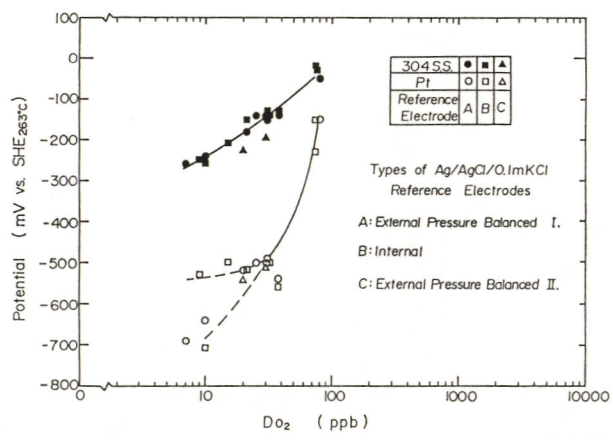
３．２　腐食モニタリング

電気化学的な腐食モニタリング手法としては、電位モニタリング（対象材料の腐食電位、白金による酸化還元電位）およびその他の各種の腐食速度などに関するモニタリングが挙げられる。電位モニタ法はこれらの中で電気化学測定の最も基本となる電位測定を行なうことから手法自体は非常に簡単なものであるが、３．１で述べたようにＳＣＣが特定の電位－ｐＨ領域で生じる局部腐食現象であるため一定の水質条件で運転される（ｐＨ一定）環境の場合、電位モニタにより得られる値をＳＣＣに対する指標として用いることができる。溶存酸素を含む高温純水環境では材料、応力面からのＳＣＣ対策に加えて、水素注入により溶存酸素を低減し３０４鋼の腐食電位をＳＣＣに対する限界電位以下とすることによる環境改善法も検討されてきており、図．４[3]に国内プラントで報告されている水素注入試験時の電位モニタ結果を示す。

１）鶴田，腐食防食協会´８３春期大会予稿集，Ａ－２０７

２）鶴田，防食技術，３４，１３５（１９８５）

３）T.Niizawa & T.Kitabata,Proc. of the 4th International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems,Bournmouth,England,Paper No.17,Oct.(1986)



図．４　新型転換炉ふげんにおける水素注入試験時に測定されたＳＵＳ３０４及び白金の電位の溶存酸素濃度依存性[3]

A1S5

腐食モニタリングへの電気化学測定の応用

大阪府立大学工学部　山川宏二

1．はじめに

腐食モニタリングは実環境で生じている腐食の状況を刻々把えることができるので，その使用頻度が増加している。今までに開発された腐食モニタリングの手法を表１にまとめた。これを一覧すると，全面腐食を対象とした手法と生じたき裂の有無を調べるものに限定されている。残念ながら，局部腐食，特に応力腐食割れの危険性を予知できる手法はほとんどない。

以下，私の研究室でおこなった電気化学的手法を用いた腐食モニタリングについて紹介する。

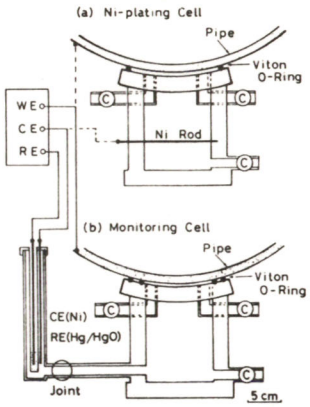
腐食モニタリングの手法

LINEAR POLARIZATION
ELECTRICAL RESISTANCE
POTENTIAL MONITORING
CORROSION COUPON TESTING
HYDROGEN SENSING
ZERO RESISTANCE AMMETER
ANALYTICAL METHOD
RADIOGRAPHY
ULTRASONICS
EDDY CURRENT
INFRARED IMAGING (THERMOGRAPHY)
ACOUSTIC EMISSION
SENTINEL HOLE

2．室温型水素検出器

油送管用に開発した室温型水素検出器の電解槽部を図１に示す。腐食のカソード反応によって生じた水素原子の一部が管壁中を拡散して外表面に達すると，イオン化（$H \rightarrow H^+ + e^-$）される。このアノード電流の経時変化を計測することにより，管内表面での水素含有量，C_0 および水素の拡散係数，Ｄが求まる。測定例を図２に示す。定常透過電流，J_∞ の周期的な変動は温度変化に伴うＤの変化のためであり，C_0 は０．１～０．２ｐｐｍ程度の一定値を保っている。

あまり強度が高くない油送管では，鋼中に侵入した水素は介在物（Al_2O_3，ＭｎＳなど）の周囲に集まり，分子化し，その圧力によって時には破壊に至る。本検出器の検出感度（二重丸）と破壊が生じる限界水素含有量（点線）を図３に示した。これより，ＨＩＣ（Hydrogen Induced Cracking）の危険性の予知に必要な検出感度を備えている。



WE: Working electrode (line pipe)
CE: Counter electrode (Ni)
RE: Reference electrode (Hg/HgO)
C: Cock

図１　室温型水素検出器の電解槽部

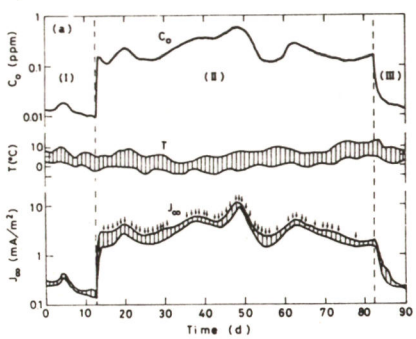
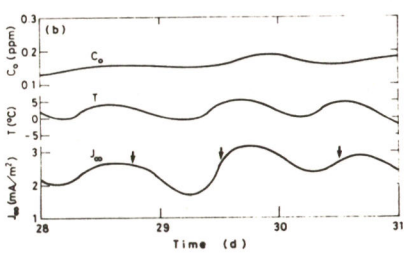
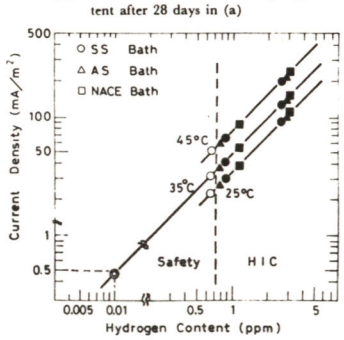


図２　測定結果



(I): CH_3COOH buffer solution is filled in pipe.
(II): addition of Na_2S (7 g/l) in CH_3COOH buffer solution and each arrow indicates the supplemental addition of Na_2S (0.4 g/l).
(III): after draining the electrolyte.
(a): long term measurement
(b): details of the variation of hydrogen content after 28 days in (a)



SS Bath: Synthetic sea water + H_2S
AS Bath: 0.5%CH_3COOH + H_2S
NACE Bath: 0.5%NaCl + 0.5%CH_3COOH + H_2S

図３
ＨＩＣを起こす臨界水素濃度と本装置の検出感度

K.Yamakawa

3．高温型水素検出器

石油精製プラントのように高温高圧水素ガス環境で操業しているプラントにおいては，水素分子が解離して鋼中に侵入し，炭素（炭化物を含む）と反応してメタンガスを生成し，その圧力によって時には破壊に至る。この現象は水素侵食と呼ばれており，鋼材組成，水素含有量，温度などに依存する。

水素侵食を予知を目的として開発した高温型水素検出器の電解槽部を図４に示す。検出器の原理は室温型と同じである。出光興産（株）徳山精油所の実プラントで実施した測定のまとめを図５に示す。ここで矢印は純粋な水素ガス中で測定された溶解度からの予想値である。３日間程度は予想値に近い定常透過電流値を示しているが，その後高沸点有機物を含む腐食生成物（硫化物）の堆積により低下した。

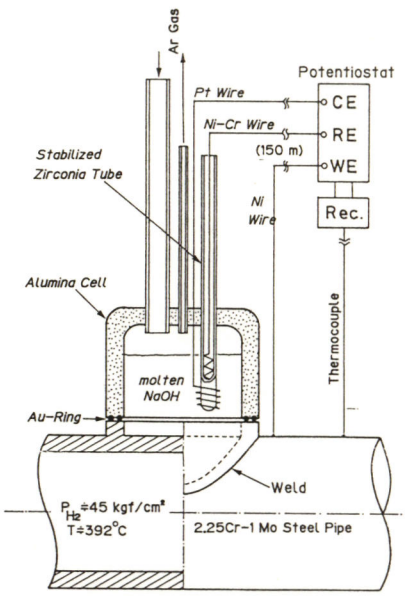


図４　高温型水素検出器の電解槽部

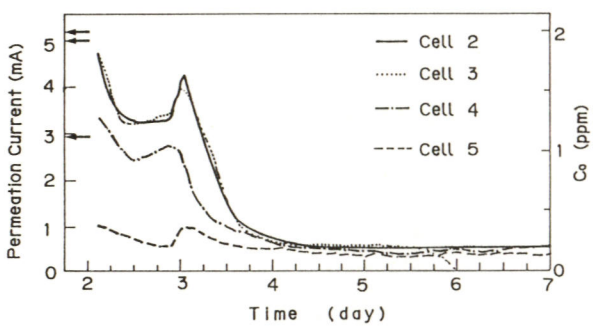


図５　モニター結果

4．電気化学ノイズ解析による応力腐食割れの予知

不働態被膜の局部破壊と修復に伴い腐食電位の振動が観察される。この現象を利用して応力腐食割れの予知を試みた。使用した測定装置を図６に示す。ＦＦＴ(Fast Fourier Transform)を用いて刻々ノイズ解析をおこなった。図７に例示したように，割れの発生に伴い低周波数領域でＰＳＤ(Power Spectrum Density)の著しい増加が観察された。図８にまとめを示す。き裂発生に伴う伸びとＰＳＤの増加に良い相関関係が認められた。

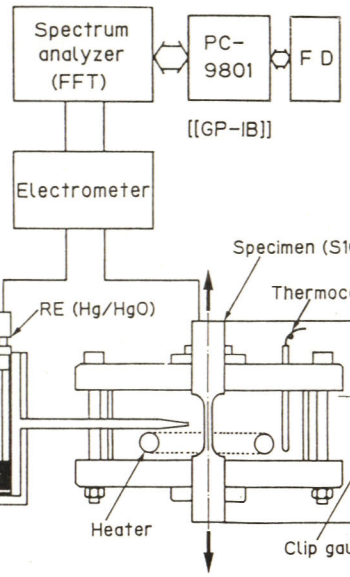
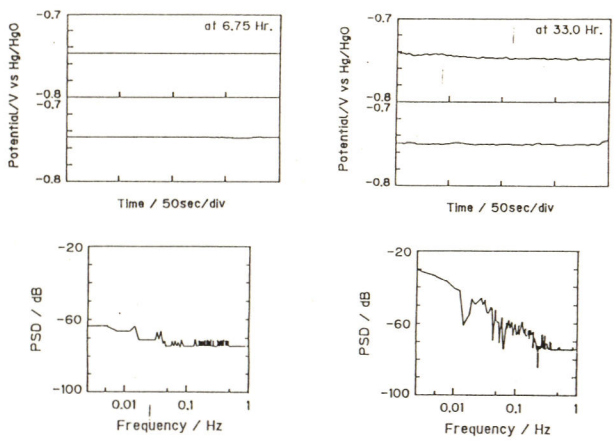


図６　測定装置



（ａ）き裂発生前　　（ｂ）き裂発生

図７　炭素鋼の苛性割れに伴う腐食電位のノイズ解析

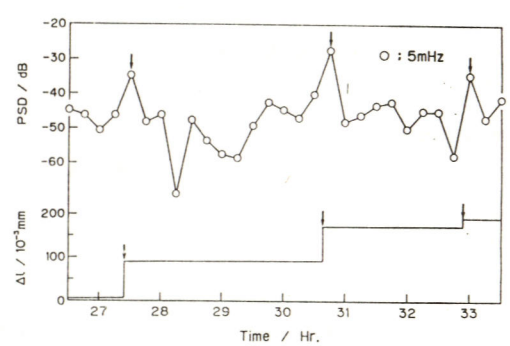


図８　炭素鋼の苛性割れに伴う伸びおよびＰＳＤの変化

5．おわりに

腐食に電気化学測定法を適用する場合に以下の欠点および問題点を残している。

１）種々な電極反応での電流の統計しか測定できない。
２）個々の電極反応に関与した電子の色分けができない。
３）腐食形態に結びつける電気化学の展開が困難である。
４）不働態被膜で覆われた系での電気化学理論が充分でない。

しかしながら，電気化学測定はＩｎ－ｓｉｔｕで用いることができるとの大きな特徴を有しており，装置および測定の容易さを考えると，今後の大きな展開が期待できる。

A 118

マイクロ波放電プラズマよりの窒化ホウ素膜の析出

青山学院大学 理工学部　°松本 修，鈴木 寛，瀬下 裕矢，宇山 晴夫

1. 目的

マイクロ波放電によって発生したB_2H_6-N_2-Arプラズマより石英およびシリコンウェハー(111)基板上に窒化ホウ素を析出し，析出物の構造と性質を調べるとともに，プラズマ診断による結果とあわせて，窒化ホウ素膜の析出反応について検討した。

2. 方法

基板である石英板およびシリコンウェハーを導波管中に設置した放電管中の所定の位置に置き，B_2H_6(1%)-N_2混合ガスとArを2:1に混合して，10 sccmの流量で放電管内に供給し，反応管内圧力を1 Torrとした。マイクロ波(2.45 GHz)を供給し，放電電力100 Wでプラズマを発生し，所定の時間放電を継続した。基板上の析出物および放電管内壁析出物について，赤外および紫外可視分光，XPSスペクトル測定およびX線回折による同定を行った。その際，プラズマからの発光分光分析によるプラズマ中の種の同定ならびに電気的複探針法による電子エネルギーおよびイオン密度の分布を測定した。

3. 結果

(a) 1時間放電後の析出物について：導波管中心よりガス上流側28 cmの位置に置いた石英基板(温度120°C)およびシリコン(温度130°C)上への1時間放電後の析出物について検討した。IRスペクトル測定によれば，シリコン基板上析出物においては六方晶黒鉛型BNに特徴的な1400 cm^{-1}および800 cm^{-1}における吸収が認められた。石英基板上析出物は波長約270 nmに吸収端をもつ吸収曲線を示した。XPSスペクトル測定によれば，いずれの基板上の析出物もB 1sおよびN 1sの束縛エネルギーがそれぞれ191.8 eVおよび399.5 eVであり，六方晶黒鉛型BNのそれと一致した。X線回折の結果，析出物は非晶質であった。

(b) 20時間放電後の析出物について：1時間放電の析出物を検討したと同じ位置に置いた基板上および基板と同位置の放電管内壁への20時間放電後の析出物について検討した。IRスペクトル測定によれば，六方晶黒鉛型BNに認められた吸収の他に1080 cm^{-1}に立方晶BNにもとづく吸収が認められた。可視紫外光の吸収においては，500 nm付近より吸収が認められた。XPSスペクトル測定の結果，両基板上および放電管内壁析出物のいずれにもB-N結合にもとづくピークの他にB 1sの193 eV付近のピークおよびN 1sの401 eV付近のピークが認められた。X線回折の結果，両基板上および放電管内壁のいずれの析出物においても，立方晶型BNおよびウルツ鉱型BNが同定された。

(c) プラズマ診断について：B_2H_6(0.7%)-N_2(66%)-Ar(33%)プラズマ中には，N_2, N_2^+, Arのほかに，H, NH, BH, BN, B_2, NOの存在が発光分光分析によって確認された。Arプラズマにおけるイオン密度と電子エネルギーは導波管中心よりの距離とともに減少し，基板の位置においては$kT_e = 4$ eV, $n_i = 10^{10}$ cm^{-3}であり，イオン量すくなく，プラズマ中に存在する種々のラジカルが基板上において反応してBNを生成すると推測される。

O. Matsumoto, H. Suzuki, Y. Seshimo, H. Uyama

A 119

マイクロ波放電によるダイヤモンド状薄膜の生成 — メタン濃度およびガス圧力の効果

青山学院大理工　°大代 操，宇山 晴夫，松本 修

1. 目的

マイクロ波放電を利用したダイヤモンド状薄膜の析出におけるメタン濃度の影響について先に報告した。[1] 本研究では，析出物を得る際のガス圧力の効果を検討し，得られた結果を先のメタン濃度の影響の際の結果と比較した。

2. 方法

既に報告したマイクロ波放電法[1]によりダイヤモンド状薄膜の析出を行なった。基板にはシリコンウェハー(111)を用いた。メタンを水素によって濃度5%および1%に希釈し，流量15 ml/min，および放電電力150 W一定にし，ガス圧力を3～25 Torrにおいて所定時間の放電を行ない析出物を得た。析出物はX線回折およびXPSによって同定した。プラズマの発光分光分析によって種々の圧力におけるプラズマの状態を調べた。

3. 結果

(a) CH_4(1%)-H_2プラズマにおける圧力効果：いずれの圧力においてもX線回折によってダイヤモンドの(111)面およびβ-SiCの(111)面による回折ピークが確認された。圧力を増加するにつれダイヤモンドの(220)面が現われ，β-SiCの回折ピークが大きくなった。IRスペクトルにおいては，X線回折結果と同様に，Si-C結合に起因する800 cm^{-1}付近の吸収帯が圧力を増すにつれ，大きくなった。XPSにより，全ての圧力における析出物においてダイヤモンド，グラファイト，炭化ケイ素および炭化水素基からのC 1sピークが確認された。ダイヤモンドからのC 1sピーク面積比は，5 Torr - 6.76%，25 Torr - 6.19%と圧力を増加させてもほとんど変わらなかった。ビッカース硬さ測定においては，圧力を高くすると値が減少した。

(b) CH_4(5%)-H_2プラズマにおける圧力効果：全ての圧力において，ダイヤモンドの(111)面にもとづく回折ピーク以外は確認されず，その強度はほとんど変わらなかった。XPSによる結果はCH_4(1%)-H_2プラズマから得られた結果と同様であった。ビッカース硬さは7,000 kg/mm^2以上であり，ダイヤモンドに近い値を示した。その際，CH_4(1%)-H_2プラズマの結果と同様に圧力の増加とともなって硬さは減少した。

(c) プラズマ診断について：発光分光分析の結果より，CH_4(5%)-H_2プラズマからはCH 4300 Åおよび3900 Åシステム，水素バルマー系列およびC$_2$ Swanシステムのスペクトルが確認された。いずれのプラズマの場合においても，圧力を増加させるにつれ，全てのスペクトルの相対強度は減少した。特に，H_βに対するCH 4300 Åの相対強度比は，圧力を高くするにつれ減少した。以上により，ダイヤモンドの生成においては，圧力よりもメタン濃度の影響が強いと推測される。

1) 大代，宇山，松本，電気化学協会秋季大会講演要旨集 P5 (1986).

M. Daidai , H. Uyama , O. Matsumoto

A 120

プラズマによる窒素－水素化合物の生成における周波数の効果

青山学院大学理工学部　宇山晴夫，鈴木浩之，松本修

1．目的

マイクロ波（2.45GHz）放電およびラジオ波（13.56MHz）放電によって発生した窒素－水素プラズマにより、窒素－水素分子を生成し、生成物の収量に対する放電周波数の効果をプラズマ診断の結果と合せて検討した。

2．方法

マイクロ波放電およびラジオ波放電により窒素－水素（4:1）プラズマを発生させた。放電条件は次の通りである。ガス流量：20ml·min^{-1}，系内圧力：5 Torr，放電電力：200 W，放電時間：3時間。生成物を石英放電管下流に取り付けたU字管に入れたゼオライト（モレキュラーシーブス13X，1/16" ペレット，含水および脱水）に所定の温度において吸着させ捕集した。放電終了後、吸着種の同定を赤外吸収分光法および温度制御脱離法により行ない、生成物の定量をキエルダール法により行なった。プラズマ診断として発光分光分析を行なった。

3．結果

放電後のゼオライトの赤外吸収スペクトルの測定の結果、両放電ともに、ゼオライト自身の吸収帯に加えて、1400cm^{-1}にアンモニウムイオン（NH_4^+）による吸収帯が認められた。室温において生成物を吸着した脱水ゼオライトの温度制御脱離において、両放電において、$m/e=18$（H_2O^+）に加えて、400-600Kにかけて、$m/e=16$（NH_2^+）および$m/e=17$（NH_3^+）によるピークが認められた。$m/e=18$のピークの強度は、両放電においてほぼ同じ大きさであったのに対し、$m/e=16$および17のピークの強度は、マイクロ波放電の方が、ラジオ波放電に比べ、約2倍の大きさであった。吸着温度を室温とした場合の脱水ゼオライトにおけるアンモニアの収量は、マイクロ波放電においては、330μmol·(g zeolite)$^{-1}$·h^{-1}であり、ラジオ波放電においては、140μmol·(g zeolite)$^{-1}$·h^{-1}であった。両放電において、吸着温度を低くすることによる収量の増加が認められ、含水、脱水ゼオライトともに、収量は、各温度（200K，273Kおよび室温）において、マイクロ波放電の方がラジオ波放電の約2倍であった。発光分光分析の結果、両放電において、窒素分子、窒素分子イオンおよび水素原子によるスペクトルに加え、NHによるスペクトルが認められた。アンモニアの前駆体であると考えられる水素原子およびNHによるスペクトルの強度は、マイクロ波放電の方が、ラジオ波放電に比べ　水素原子に関しては約10倍、NHに関しては約40倍の大きさであった。

以上の結果から、周波数の高いマイクロ波放電においては、同じ電力において、ラジオ波放電に比べ、10倍以上の量のラジカルを生成することができ、それにより、より効くのアンモニアを生成することができると考えられる。

1) G.Y. Botchway and M. Venugopalan, Z. Phys. Chem. Neue Folge, 120, 103 (1980).

H. Uyama, H. Suzuki, O. Matsumoto

A 121

ＣＶＤによるＴａおよびＮｂ酸化物薄膜

（中部大工）　渡辺大晃．高井悟．西脇彰．岡田勝

１．金属アルコオキシドをソース原料とする常圧ＣＶＤ法により、Ta_2O_5およびNb_2O_5薄膜を作製する場合の成膜速度に対する諸因子の影響および生成膜の光学的性質を調べた。

２．ソース原料は$Ta(OC_2H_5)_5$および$Nb(OC_2H_5)_5$を用いた。ベルジャー型の縦型反応装置の中に設けられたステンレス製熱板上に基板をおき、キャリアガスにより導かれた反応ガスをノズル先端部より基板に吹きつけ熱分解反応によりTa_2O_5およびNb_2O_5膜を析出させた。代表的な成膜条件を表１に示す。

３．生成膜の膜厚の均一性を検討した結果、ノズルの形状、熱板とノズルの間隔および全ガス流量を調整することにより20mm角の基板上で膜厚のばらつきを±５％以内におさえることができた。両膜とも膜厚は析出時間に比例して直線的に増加し、また析出速度は酸素ガス濃度に殆ど影響されない。　成膜速度はソース温度とキャリアガス流量により20～150Å/minの範囲で制御できた。析出速度に対する基板温度依存性は図１に示すように表面反応律速と反応ガスの供給律速の領域に分離され、反応律速の活性化エネルギーはTa_2O_5膜の場合14Kcal/mol、Nb_2O_5膜の場合11Kcal/molであった。また、ＵＶ測定から求められた光学的エネルギーギャップの値はTa_2O_5膜で4.40eV Nb_2O_5膜で3.78eVであった。エリプソメータ（λ＝6328Å）で測定された両膜の屈折率の値は図２のように、両膜とも析出温度に対して最大値を示し、この温度は結晶化が起こり始める温度にほぼ対応している。光導波路としての特性を調べるために、プリズム結合法により導波モードを励起した。ＣＶＤ法で作成された薄膜は非晶質で、表面が平坦で容易に光を結合することができた。この方法で測定された屈折率の値はエリプソ測定の値と良好な一致が得られた。Nb_2O_5膜の場合、光伝搬損失は　3.3dB/cmと低損失であり、薄膜光導波路として十分使用し得ることが明らかとなった。最後に本学電子工学科　高田氏に誠意を表する。

表１．　成膜条件　　（全ガス流量：2000ml/min）

ソース原料	ソース温度(℃)	基板温度(℃)	キャリアガス流量(ml/min)	析出速度(Å/min)
$Ta(C_2H_5O)_5$	140	500	800	90
$Nb(C_2H_5O)_5$	145	425	500	120

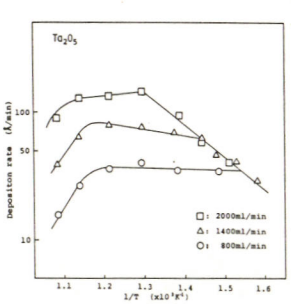


図１ Ta_2O_5膜の析出反応のアレニウスプロット

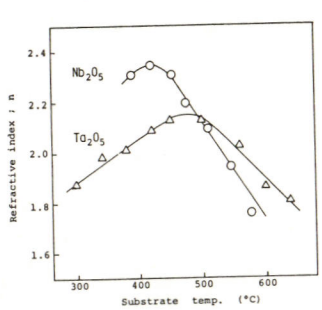


図２ 基板温度と屈折率

H.WATANABE　S.TAKAI　A.NISIWAKI　M.ÔKADA

A 122

反応性イオンプレーティング法による チタンホウ化物被膜の生成

室蘭工業大学・工学部　　○佐藤　忠夫、工藤　政尚、太刀川　哲平

[目的]　TiB_2は超硬性、耐熱・耐食性、電気伝導性をはじめ多くの優れた特性を持っている化合物である。そこでもし、このTiB_2の被覆が有効に行われるならば各種材料の表面処理法として広い分野にわたって利用されるものと期待される。しかし、現在報告されているTiB_2被膜の作成法としてはＣＶＤ法、TiとBを交互にイオンプレーティング法により蒸着させた後の熱拡散処理法、真空蒸着法、溶融塩化学反応を利用したホウ化処理法などがある。しかし、いずれの場合も高温(400～1200℃)において行われている。そこで、もしこのTiB_2薄膜がイオンプレーティング法により直接生成できるとすれば比較的低温で密着性の良い膜を得ることができる可能性がある。そこで筆者らは単純なTiとB の二つの蒸発源からの同時イオンプレーティングによる方法はBの蒸発性の悪さから良好な被膜を得るのは困難と考え、本研究ではTiはイオンプレーティング法でBはＣＶＤ法で基板上に供給するという二つの異なる方法を組み合わせた新しいシステムを考案し、それをもって金属基板上へのTiB_2被膜の生成を行おうと試みたものである。

[実験方法]　本実験に使用した装置は、昭和真空社製6BH-6SS型電界イオンプレーティング装置である。また、必要に応じてバイアスプローブ用ＤＣ電源、高周波発振器も併用した。基板には30mm×60mm×1mm のsteel板、Cu板、Al板をエメリー＃1000まで研磨後、アセトンで脱脂し用いた。蒸発材のTi(99.5%)は水冷銅るつぼ内で電子ビームで溶融蒸発させられた。また、Bは高純度BCl_3(99.999%)のガスをキャリアガスの高純度水素(99.9999%)とともにチャンバー内に導入した。なお、ホウ素系の流量制御にはサーマルマスフローコントローラーを用いた。基板温度は基板裏面に張ったヒートラベルの色彩の変化より求めた。実験手順は、まずチャンバー内の真空度が10^{-5}Torr台になるまで排気し、その後も排気を続けながらホウ素供給系のホースおよびノズル内をH_2ガスで置換し、続いてチャンバー内にアルゴンガスを導入し置換する。真空度が10^{-5}Torr台に再び到達した後アルゴンガスを再び導入しアルゴンガス分圧が10^{-2}～10^{-3}Torrの状態を保ちながら基板印加電圧 -1kV, 100mAで15分間イオンボンバードを行い基板表面をドライエッチングする。つぎにアルゴンガスを止め、所定の真空度(10^{-3}～10^{-4}Torr台)で反応ガスを導入しながら同時にTiの蒸着を行った。蒸着終了後、基板温度が室温まで冷却されたのち基板を取り出した。基板表面に生成した被膜の組成はＸ線回折法により同定された。

[結果]　実験条件による生成物の違いは、Ｘ線回折結果から、8タイプに分類することができた。すなわち、Ⅰタイプ；$TiH_{1.924}$, Ⅱタイプ；TiB,Ti、Ⅲタイプ；Ti,Ti_2B_5, Ⅳタイプ；TiB,Ti, Ⅴタイプ；TiB_2,Ti_3B_4, Ⅵタイプ；Ti_2B_5,TiB, Ⅶタイプ；Ti_2B_5, TiB_2, Ⅷタイプ；TiB_2　である。生成物の相違には、キャリアガスとBCl_3の混合比が最も大きく影響し、バイアス電圧、ＲＦ出力、コイル形状、CVDガスのノズル位置などはあまり影響しなかった。基板温度はいずれの場合も140℃であった。またTiB_2が主成分と思われる TypeⅤの硬度は大きく、水素化物が主成分と思われるTypeⅠは、他のタイプに比べて低い値を示した。基板と生成被膜の密着性はアルミニウムとの場合が最も良好と思われた。

SATO Tadao, KDO Masanao and TACHIKAWA Tetsuhei

A 123

ＷＦ$_6$からのＷ$_2$Ｎ薄膜の作成

（京大工、応科研）中島　剛、渡部一文、渡辺信淳

1．目的

タングステンの侵入型化合物の一つである炭化タングステンは、その硬度・耐火性・耐食性により、高温材料・超硬材料として用いられており、最近では、半導体関連の材料としても注目されている。同様に侵入型化合物である窒化タングステンは、高硬度・耐食性等の特性が期待されるが、今日までほとんど研究されておらず、粉末としては得られているが[1]、薄膜化には成功していない。

本研究では、六フッ化タングステン(WF_6)、アンモニア(NH_3)、及び水素(H_2)を出発物質として、常圧の熱ＣＶＤ法(Chemical Vapour Deposition；化学気相蒸着法)により窒化タングステンを作製し、その化学結合・物性について検討した。

2．方法

反応管は、ステンレス鋼(SUS-316)で、WF_6(bp.19℃)は、ボンベごと恒温槽に入れて約40℃に保った。WF_6の流量は、マスフローメーターを用いて調節し、反応部へ導いた。NH_3、及びH_2は、市販品を4Åモレキュラーシーブにより脱脂後使用した。低温におけるWF_6とNH_3との付加化合物の生成を抑えるために、反応ガスは、ノズルを用いることにより、基板直前まで別個に導いた。加熱方法は、反応管を電気炉で加熱する外熱式である。反応により生じたHFや未反応ガスは、塩化ビニル製の吸収塔で処理した。基板は、等方性黒鉛 (10×10×1mm)を研磨、脱脂後使用した。

反応は、反応管内を10^{-2}Torrまで減圧後、Arで大気圧として Ar流通下で所定の温度まで昇温し、NH_3を反応管へ流しつつ、ノズルから所定量のWF_6, H_2(更に Ar)の混合物を吹き込んだ。ガスのモル比は、WF_6：NH_3：H_2＝ 1：4：0～3、総流量は、Arを添加して300 ml／minで一定とした。反応温度は、400～700℃である。

3．結果

3-1．W_2N被膜のＸ線回折と表面観察

Fig.1 にガスモル比 WF_6：NH_3：H_2＝ 1：4：2, 反応温度 450～700℃で合成した被膜のＸ線回折図を示す。窒化タングステンとしては、WN (六方晶系：a=2.895Å,c=2.826Å)及び、W_2N (立方晶系：a=4.128Å)の二種類が知られているが、本研究では、いずれの条件下でもW_2Nのみが観察された。650℃までは、温度上昇にともなって被膜の結晶性が良くなり、回折強度比も粉末の場合に近づいた。450～600℃では、被膜はいずれも金属光沢を呈していた。700℃では、被膜は黒色を呈しており、走査型電子顕微鏡による観察では帯状膜が見られた。

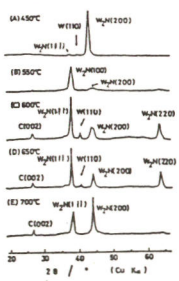


Fig.1 X-ray diffraction patterns of W_2N film prepared at 450-700°C

3-2．W_2N被膜の化学結合

得られたW_2N被膜のESCAスペクトル（Figs.2,3）からは、非常に興味深い知見が得られた。W_{4f}に由来するピークは、W金属の場合に比べて約2eV高エネルギー側にシフトしていた。同じ侵入型化合物である炭化タングステン(W_3C)の場合は、W金属と同じ位置にピークが観察された。一方、N_{1s}スペクトルでは、N_2ガスの固溶に起因する400eVのピーク[2]の他に、低エネルギー側の397eVにW-N結合に由来すると思われる強いピークが観察された。これは、N原子によるW原子からの電子の引き抜きを示しており、W-N結合がイオン結合性を有することが示唆される。

3-3．W_2N被膜の生成反応

W_2Nの生成反応は、次式で示される。

$$2WF_6(g)+xNH_3(g)+(6-\frac{3}{2}x)H_2(g) \xrightarrow[400\text{-}700^{\circ}C]{} W_2N(s)+12HF(g)+(\frac{1}{2}x-\frac{1}{2})N_2(g) \quad (1<x<4)$$

400～700℃の反応では、金属光沢のある被膜を得る上で、少量のH_2ガスの添加が非常に効果的であった。H_2ガスを全く加えない場合、金属光沢のある被膜は合成できず、WF_6とNH_3との付加化合物である$WF_6 \cdot 4NH_3$の黄褐色の粉末が多量に生成した。H_2ガスを加えると、$WF_6 \cdot 4NH_3$の生成が抑えられると共に、金属光沢のある被膜が得られた。これは、H_2がWF_6の脱フッ素化反応を引き起こし、WF_6とNH_3との反応を促進するためである。但し、H_2の添加量をあまり多くすると、WF_6がH_2によってW金属にまで還元されてしまい、WF_6と NH_3との反応を阻害してしまう。

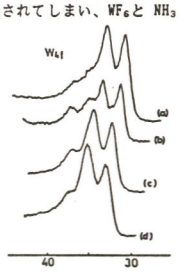


Fig.2 W_{4f} ESCA spectra of W, W_3C and W_2N
(a)W_3C (b)W metal (c)ion-nitridizing W_2N (d)CVD W_2N

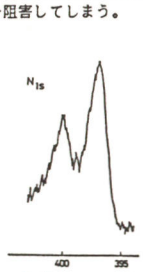


Fig.3 N_{1s} ESCA spectrum of W_2N

1) 渡辺信淳,寺田剛,鄭容宝,中島剛；日化,10,1812 (1985)
2) T.E.Madey, J.T.Yates,Jr. and N.E.Erickson, Surface Sci.,43,526 (1974)

Nakajima Tsuyoshi, Watanabe kazufumi, Watanabe Nobuatsu

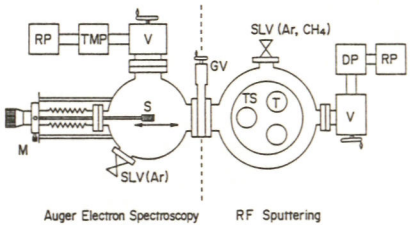
A 124

スパッタリング法による炭化物薄膜の作製とAESによるin situ表面分析

(北大触研) ○町田憲一，巡矢三知夫

1. 目的　スパッタリング法により作製される合金あるいは化合物の薄膜では、各元素でスパッタ収率が異なるために、膜の組成が用いたターゲットのそれから変化し易い。他方、母体あるいは電極触媒の反応特性は表面状態により著しく影響を受ける。本研究ではスパッタリング装置とオージェ電子分光(AES)装置とを結合させ、成膜と同時に表面分析を行なうことが出来る装置を作製するに至に、これを用いWC系炭化物薄膜等を調製し、これらの表面状態とメタノール陽極酸化特性との相関性を検討した。

2. 実験　スパッタリングならびにAES両装置を連結した装置の模式図を図1に示す[1]。試料基板Sは、回転、上下ならびに左右の平行移動機構を併せ持つマニピュレータMの先端に装着してあり、ゲートバルブGVを開放することによりスパッタ室とAES測定室間を移動させることが可能である。またAES測定時には両室をGVで仕切ることが出来、オイルフリーの高真空状態(~10^{-10} Torr)となる。成膜はWCおよびW等のターゲットを用い、Arあるいは ArとCH4との混合ガス中で行ない(後者は反応性スパッタ)、同時にAESによる表面分析も行なった。メタノールに対する酸化特性は通常の電位規制法により調べた。



S:Sample, T:Target, TS:Turn Stage, M:Manipulator,
V:Valve for UHV, SLV:Slow Leak Valve, GV:Gate Valve,
TMP:Turbo Molecular Pump, DP:Diffusion Pump, RT:Rotary Pump

図1. 装置の模式図。

3. 結果および考察　WCおよびWの各ターゲットから作製したW-C系炭化物薄膜の中では特に、CH4との反応性スパッタで作製したものの方が活性ならびにその持続性の点ですぐれていることが判った。反応性スパッタの場合、膜の炭素含有量はArに対するCH4ガスの量により決まると考えられ、in situ AESシグナルから求めた炭素含有量は、本実験条件下では導入CH4量に対しほぼ直線的に相関した。W:C=1:1の薄膜は、CH4の導入量がArに対し10 mol%付近で得られた。またこの際電極特性も金属Wのそれから W-C系炭化物のそれへと移行し、メタノールに対する酸化活性も出現した。薄膜 WC_x ($x<2$) のメタノール酸化活性は、炭素含有量xの増大と共に高くなる傾向が見られた。なおこの組成域の薄膜ではグラファイト状の炭素のAESシグナルが観測され、膜はこれとカーバイド相との混合物であると考えられる。

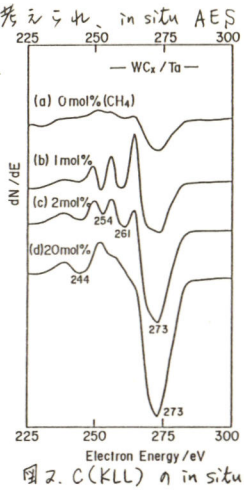


図2. C(KLL) のin situ AESシグナル。

K. Machida, M. Enyo

1) 町田、巡矢、アイオニクス、印刷中。

A 125　金属基板のレーザー照射による有機金属化合物のイオン化

三重大学工学部　戸谷謙三・岡　正・川崎昌博・○佐藤博保

【序】　真空中に置いた金属基板表面にレーザー光を照射するとその金属イオンが生成する。その際、気体の有機金属化合物を金属の近傍に噴射すると有機金属に由来するイオンが生成する。この機構を調べた。

【実験】　YAGレーザーの1,2,3,4倍波とQ-マスを用いた。10^{-6} Torrに引いた真空槽内で図1(a)~(d)で示される4種類の実験をした。気体の有機金属化合物はマスのイオンレンズ部にパルス分子線として供給する。

【結果と考察】　テトラメチルスズ($Sn(CH_3)_4$)とAl金属基板との組合せでレーザー光を355nmにした時の結果を述べる。

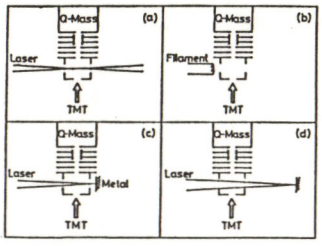


図1 実験装置
(a) MPI
(b) 電子線衝撃
(c) 金属のレーザー照射(金属-Qマス 1cm)
(d) 金属のレーザー照射(金属-Qマス 12cm)

図1(a)の配置では$Sn(CH_3)_4$の多光子イオン化が起こって、図2(a)のマスパターンを与える。図1(b)の配置での電子線衝撃では図2(b)のマスパターンを与える。次に図1(c)の配置でレーザーの集光した位置に金属基板を置いてレーザー光照射すると図2(c)のように Al^+ と共に Sn^+, $Sn(CH_3)_3^+$ を与えた。

図1(d)の配置ではレーザー光はイオン化室では集光しておらずSn(CH3)4分子線を導入しても多光子イオン化しない。この条件でレーザー光の集光する位置に金属基板を置くと、Al^+の信号がみられ、それと共に $Sn(CH_3)_4$ からの $Sn(CH_3)_3^+$ 生成が見られた。それぞれの信号について，レーザーパルスから各々のイオンがイオン化室に出現するまでの時間 Appearance Time の分布を調べた。Al^+については この時間は基板からイオン化室までの飛行時間に等しい．結果をみると Al^+ は~8 μsから立ちあがるが、一方 $Sn(CH_3)_3^+$ では~0 μsから立ち上がる。そこで考えられる機構は，強くフォーカスしたレーザーで照射された金属から飛び出した電子による $Sn(CH_3)_4$ のイオン化である。

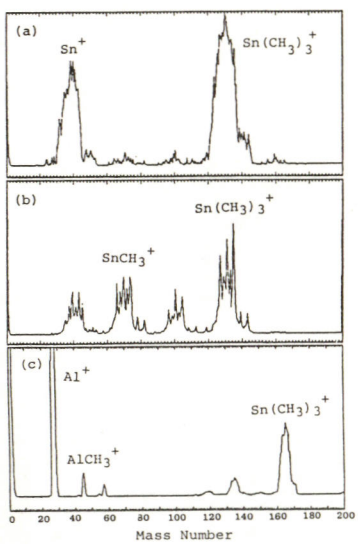


図2 $Sn(CH_3)_4$のマススペクトル
(a) MPI
(b) 電子線衝撃
(c) Al金属のレーザー照射によるイオン化

K. Toya, T. Oka, M. Kawasaki, H. Sato

A 126

プラズマＣＶＤによるNafion表面の改質

（京都大学工学部） 小久見善八、内本喜晴、○辻川昌徳、竹原善一郎

1。プラズマ重合によれば一般に均一でピンホールのない薄膜を基板上に密着性よく生成させることができる。Nafionは化学的安定性に優れるが、その選択透過性は高いとは言えず、レドックスフロー電池の隔膜などの目的には十分ではない。そこで、Nafionの表面を修飾し、プロトンの選択透過性の高い膜とすることを目指した。表面修飾には大矢ら[1]の研究に従って、４－ビニルピリジンをモノマーとして選び、ピリジニウム基またはアミノ基を持った均一な薄膜を生成させ、酸性溶液中でプロトンだけを透過させるイオン交換膜とすることを目的とした。

2。図１に示す容量結合型平行平板電極を備えた反応装置を用い、両極間にＲＦあるいはＡＦを印加してプラズマを発生させた。生成した膜をＳＥＭ、ＩＲ等で観察した。また、その膜の抵抗、輸率を測定した。

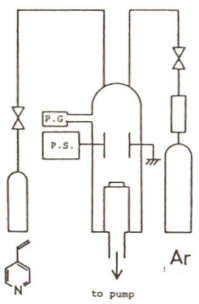


Fig.1 Schematic diagram of apparatus.

Table Transference number of Fe^{2+}

Conditions			t(Fe)
Nafion 117			0,29
117+$(CH_3CH_2)_3N$	0.5Tr	* 10min	0.11
117+NH_3 gas	0.5	** 60	0.10
117+4VPy	0.05	* 30	0.0048
117+4VPy+Ar	0,05	* 10	0.0034

*:50W, **:200W

3。ガラス上に金を蒸着させた基板に０.５Torr，５０Ｗ ＲＦで重合させた膜の断面のＳＥＭ写真を図２に示す。厚さ約１μｍのピンホールのない均一な膜が得られた。この膜のＩＲスペクトルを図３に示す。重合膜中にはプラズマによるピリジン環の開裂によって生成した＞ＮＨ、－Ｃ≡Ｎ等が存在すると推定される。プラズマ重合膜によって修飾したNafionのFe^{2+}の輸率の測定結果を表に示す。１０KHz のＡＦを用いた結果を示した。しかし、ここで得られた修飾Nafionは抵抗の大幅な増大が見られた。一方、ＲＦを用いて重合物を作成した膜では輸率は約０.０２であるが、膜抵抗の増大は顕著ではなかった。

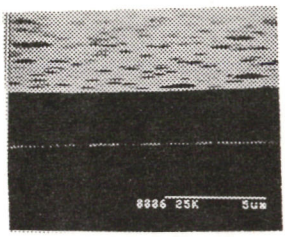


Fig.2
Cross-sectional SEM photograph

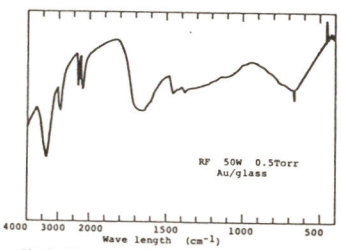


Fig.3 IR spectrum of plasma-polymerized 4-vinylpyridine.

1) 松本、大矢、根岸、松本、電化’８６秋期大会（東京、1986）B203 pp25.

Z. OGUMI, Y.UCHIMOTO, M.TSUJIKAWA, Z.TAKEHARA

A 127

プラズマ重合膜へのイオン導電性の付与

（京大　工）小久見善八，o内本喜晴，竹原善一郎

1．イオン導電性膜は，エネルギー，情報などの変換に大きな役割を果たしている．プラズマ重合法は，従来の作製法と比較して大面積で膜厚が均一かつ，ピンホールフリーで橋かけされた強度の強い膜を得やすい．したがってプラズマ重合法をイオン導電性膜の作製に適用した場合，抵抗の低い安定な膜を連続工程で作製出来るという利点を有する．そこで，重合モノマーとしてオクタメチルシクロテトラシロキサンを用い非水系リチウムイオン導電体の作製を試みた．

2．プラズマの発生には容量結合型の平行平板の内部電極を備えた図１に示すようなガラス製反応器を用い高周波電力を印加した．基板はＳＵＳ板，ガラス板等を用いた．

3．図２に断面の写真を示す．重合膜はち密な構造をとっておりピンホールは認められなかった．また，ＳＵＳ板上に重合した膜に金を蒸着し，金蒸着膜とＳＵＳ板との間の抵抗を測定したところ短絡は認められず膜にピンホールがないことが裏づけられた．図３に重合膜のＦＴ－ＩＲ測定の結果を示す．重合膜は，ポリジメチルシロキサンと類似した化合物であると考えられる．この膜に，過塩素酸リチウムを導入し，交流法測定により導電率の測定を行ったが極めて低い導電率しか得られなかった．そこで可塑剤として炭酸プロピレン（ＰＣ），ポリプロピレンオキサイド（ＰＰＯ）〔平均分子量４０００〕等を含浸させたところ，高いイオン導電率が測定された．図４は，過塩素酸リチウムを２％，ＰＰＯを１９％含浸させた場合の導電率の温度依存性を示した．この際，ＥＰＭＡ測定より膜内に過塩素酸イオンが均一に分布していることが分かった．また，ＰＣを可塑剤として用いた場合には，厚さ０．６μｍで８．５×10^{-7} Ｓ・ｃｍ$^{-1}$（７１Ω・ｃｍ$^{-2}$）の膜が得られた．

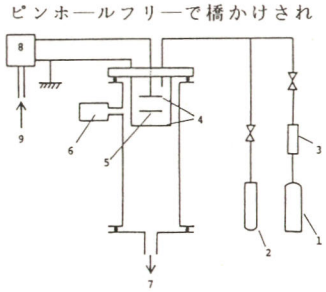


Fig.1 A schematic diagram of an apparatus for rf glow polymerization
1:Ar gas;2:monomer gas;3:flow meter;4:pararell electrodes;5:substrate;6:Pirani gauge;7:pump; 8:matching network;9:13.56MHz power generator

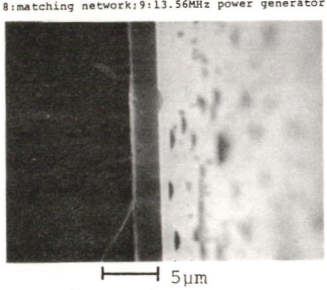


Fig.2 Cross-sectional SEM photograph

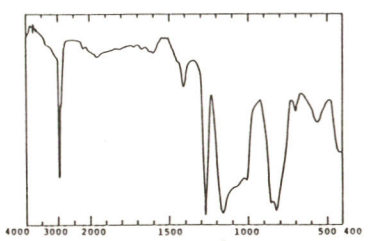


Fig.3 IR spectrum of plasma-polymerized octamethylcyclotetrasiloxane

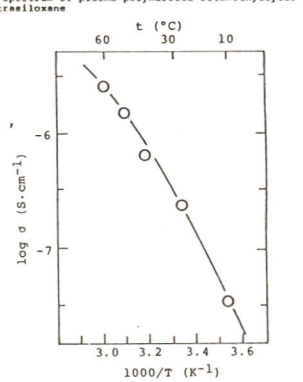


Fig.4 Ionic conductivity of plasma polymer

Z. Ogumi, Y. Uchimoto, Z. Takehara

A128

FRD 内蔵 パワーMOSFET

松下電子工業(株)ディスクリート(準) 北村一芳，谷田宏，川島勇，川崎英夫，横沢真観

まえがき：従来のパワーMOSFETをモータ駆動等に用いた場合、ソース・ドレイン間の寄生ダイオードの逆回復時間(trr)が長いため、損失の増大や回路の複雑化という問題があった。

我々は、この寄生ダイオードを高速ダイオード(FRD)として利用するため、白金拡散を施すことにより、FRD内蔵パワーMOSFETを試作した。

実験方法：実験に用いたパワーMOSFETは、図1に示す縦型DMOS構造[1]であり、ソース・ドレイン間にダイオードが寄生された構造となっている。

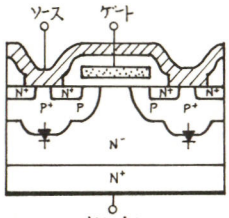


図1 デバイス断面構造

FRDを内蔵させたパワーMOSFETは、MOS部分および各拡散層を形成した後、ライフタイムキラーとしての白金(膜厚500Å)をドレイン側に真空蒸着した。その後、窒素中800～960℃の温度で白金拡散を行い寄生ダイオードを高速化させた。その後、ゲートおよびソース電極はAl膜で、またドレイン電極はCr/NiCr/Ni/Ag膜で形成し、TO220Fパッケージ[2]に搭載し評価した。

実験結果：図2に白金拡散温度に対するダイオードの逆回復時間(trr)およびMOSFETのオン抵抗(Ron)との関係を示した。

trrは拡散温度が高くなるにつれ急激に低下し、ライフタイムキラーが効果的に働いていることがわかる。Ronは、920℃までは拡散温度に対してあまり変化はないが、それ以上の温度で急激に増大している。これらの結果より、Ronの増大を抑えながらtrrを短くするための最適拡散温度が求められる。

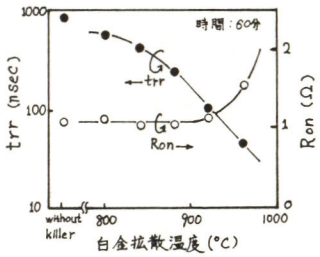


図2 白金拡散温度とtrr,Ronの関係

デバイスの評価：表1に白金を拡散したFRD内蔵パワーMOSFETと拡散していないものとの電気特性を比較して示した。

これより、白金を拡散して寄生ダイオードを高速化した場合、リーク電流(Idss)がわずかに増加する以外、パワーMOSFETの電気特性に悪い影響はないことが認められた。

表1 電気特性の比較

項目	測定条件	FRD内蔵品	従来品
V_{DSS} (V)	I_{DSS}=0.1mA	500	530
I_{DSS} (nA)	V_{DSS}=320V	20	3
R_{on} (Ω)	I_D=3A, V_{GS}=15V	1.08	1.05
$\|Yfs\|$ (S)	I_D=3A, V_{DS}=25V	2.8	2.9
V_{th} (V)	I_D=1mA, V_{DS}=25V	2.5	2.4
V_F (V)	I_D=-5A	1.08	0.95
trr (nsec)	I_D=±1A	100	840

あとがき：パワーMOSFETの寄生ダイオードを白金拡散により、高速ダイオード(FRD)に変換させた。このFRD内蔵パワーMOSFETは、モータ駆動に希望されるtrr<200nsecを充分満足し、高速デバイスとして新しい応用分野を開くものと考えられる。

参考文献

1) Tarui etal. Proc 1st Conf. for Solid State Devices, P.105 (1969)
2) 横沢真観3 National Tech. Rep. Vol.29, P.115 (1983)

K. Kitamura , H. Tanita , I. Kawashima , H. Kawasaki , M. Yokozawa

A129

裏面高濃度リン拡散によるＦＺ－Ｓｉ表面側のドーパント異常拡散

東京大学工学部　　○岡崎紀明，神戸振作，北沢宏一，笛木和雄

【序】高濃度リン拡散（以下“リン化”と呼ぶ）に伴うSi中のドーパント異常拡散は，酸化による異常拡散とともに，半導体製造プロセスにおいて問題となっている現象であるが，その原子レベルでの統一的な理論は今だに完成されていない。そこで本研究では，その異常拡散機構の解明の一端として，裏面からのリン化がSi基板表面側のドーパント拡散を増速させる様子を観察した。同時に裏面酸化のドーパント拡散に及ぼす影響についても調べ，これとの比較を行った。また，裏面酸化実験結果から，1100℃における格子間Si原子の拡散係数の試算を行った。

【実験】表面側にＢをイオン打込みしたFZ-Si(100)基板を，裏面から異方性エッチングした。窒化膜がマスクとなり，エッチング部分だけを選択的にリン化（酸化）することができる（図１）。この試料をリン化（赤リン封管法；封切時真空度 2×10^{-6} Torr 以下；アニール時リン圧 ～ 0.5 atm）・真空下（試料のみ封管；封切時真空度 2×10^{-6} Torr以下）・酸化（ｄｒｙ O_2 ｆｌｏｗ 0.5 ℓ/min）の３つの雰囲気下でアニールした。その後各試料を角度研磨，ステイニングしてｐｎ接合を検出し，接合深さを測定した。

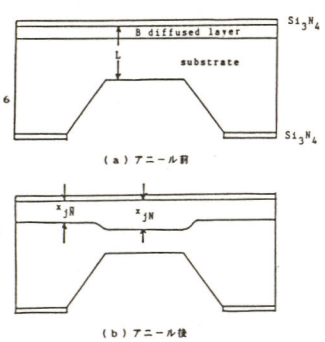


図１．試料の断面図

【結果】リン化（酸化）面とＢ拡散層の距離Ｌと，リン化（非酸化）領域の接合深さ比 x_{jN}/x_{jN} の関係を図２に示す。リン化によって酸化と類似のＢの増速拡散が見られる事がわかる。リン化の影響はＬが小さいほど大きく，アニール時間が長いほどその影響の及ぶ範囲は大きくなる。このことは，酸化時と同様に，リン化によって格子間Ｓｉ原子が発生し，表面に向って拡散して行くことの証拠になると思われる。ただし，リン化によるＢの増速拡散の程度は酸化時よりもやや小さめであり，リン化のグラフの傾きは，酸化のグラフに比べて，時間の経過とともに急速にゆるやかになるようである。これはリン化による格子間Ｓｉ原子の発生が酸化時に比べて非常に初期の段階で減衰することを意味しており，格子間Si原子発生機構が，酸化の場合と異なる事を示唆している。尚，酸化面で発生する格子間Si原子濃度が酸化膜成長速度の 0.4乗に比例するとしてsimulation計算を行い，裏面酸化の結果とfittingした所，1100℃の格子間Si原子の拡散係数の値として 1.8×10^{-9} cm²／ｓ を得た。

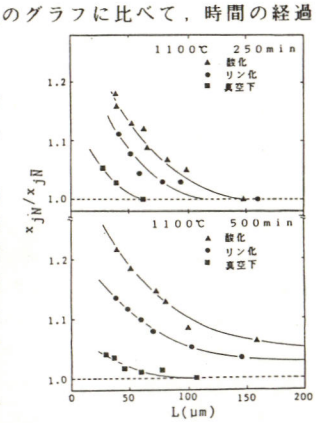


図２．裏面リン化（酸化）による表面側のＢの増速拡散

○Okazaki Noriaki, Kambe Shinsaku, Kitazawa Koichi, Fueki Kazuo

A 130

GaAs 高融点ショットキ電極材料の検討

(株)東芝　半導体事業部　嶋田 兆　秋山 龍雄　越野 裕

はじめに　セルフアラインGaAsFETの耐熱ゲート材料には、W系化合物が多用されている。今回我々は、WとWSi$_{0.6}$の窒化物について、その基礎物性、ショットキ特性を検討した結果、WSi$_{0.6}$N$_x$で良好な特性が得られたので報告する。

実験方法　W，WSi$_{0.6}$をターゲットに，Ar/N$_2$混合ガス中で反応性スパッタリングを行い、窒化物を形成した。パラメータは1)窒素分圧(全ガス圧0.75 Pa一定)，2)全ガス圧(窒素分圧10%一定)である。ショットキ接合の耐熱性は、800℃熱処理後のϕ_B、n値と接合界面のオージェ分析により評価した。

結果　図1にϕ_B、n値の窒素分圧依存性を示す。WN$_x$は、ϕ_B n値とも窒素分圧依存性が少なく、$\phi_B \fallingdotseq 0.75$V，$n \fallingdotseq 1.1$である。一方，WSi$_{0.6}N_x$は，窒素の添加とともに$\phi_B$は増大，n値は減少し、$N_2$= 20%で$\phi_B \fallingdotseq 0.78$V，$n \fallingdotseq 1.1$となる。表1に$\phi_B$、n値の全ガス圧依存性を示す。全ガス圧4Paでは、膜ストレスが減少し、500nm以上の厚膜化が可能となった。また、いずれの圧力でもWSi$_{0.6}$N$_x$の方が、WN$_x$より高いϕ_Bが得られた。ショットキ接合界面のオージェ分析では、両膜ともGa，Asの膜中への拡散は認められなかった。X線回折から，WN$_x$の場合、堆積直後は非晶質の膜が，熱処理後W$_2$NとWの微結晶が混在した構造に変化する。[1] WSi$_{0.6}$N$_x$の場合、熱処理前後の膜構造に変化はなく、結晶化が抑制されることがわかった。このため、WSi$_{0.6}$N$_x$ではAs原子の拡散経路が減少し、良好な接合が保持されると考えられる。

まとめ　WSi$_{0.6}$N$_x$は，500nm以上の厚膜化が可能であり，高温熱処理後もすぐれた密着性を示した。ショットキ特性は、$n \fallingdotseq 1.10$，$\phi_B \fallingdotseq 0.77$Vと良好な値が得られた。

参考文献
1) N. Uchitomi et al ; J. Vac. Sci. Technol. B, 4 1392 (1986)

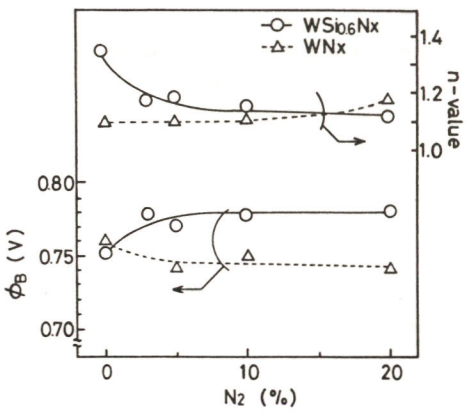


図1　ショットキ特性の窒素分圧依存性（全ガス圧 0．75Pa，800° C熱処理後）

表1　ショットキ特性のガス圧依存性

全ガス圧（Pa）	ゲート材料	Φ_B（V）	n値
0．75	WN$_x$	0．747	1．10
	WSi$_{0.6}$N$_x$	0．773	1．14
4．0	WN$_x$	0．720	1．12
	WSi$_{0.6}$N$_x$	0．771	1．07

K. Shimada　T. Akiyama　Y. Koshino

A 131

スーパーチャンバ(分離形成UHV反応装置)によるa-SiGe膜の高品質化

三洋電機㈱中央研究所，応用技術研究所*　白玖久雄，佐山勝信，中嶋行雄，津田信哉，中野昭一，大西三千年*，桑野幸徳

1．目的　アモルファスシリコン（a－Si）太陽電池の変換効率を飛躍的に向上させるために、入射光スペクトルを広範囲に利用できるマルチバンドギャップセルの開発が進められている。その際、特にナローバンドギャップ材料としてのa-SiGe膜の高品質化が重要となる。今回、我々はa-SiGe膜の高品質化に対し、膜の低不純物化がいかに寄与するかを調べるため、スーパーチャンバによる成膜及び膜特性の検討を行なった。

2．方法　図1にスーパーチャンバの概要を示す。スーパーチャンバは、ガス供給系、反応室、排気系各々が低リーク化され超高真空対応（到達真空度10^{-9}Torr台）となる様に構成された分離形成反応装置である。使用ガスとして、$SiH_4 + GeH_4 + H_2$を用い、容量結合型グロー放電分解法にて膜形成を行なった。

3．結果　表1にスーパーチャンバ及び従来型分離形成装置で形成した、同一光学ギャップ（Eopt＝1.52eV）を有するa-SiGe膜の膜特性比較を示す。明らかに、前者で形成した膜の方が、膜中不純物量、光導電率（σph）、ギャップ中央付近の欠陥準位の指標となるESRスピン密度（Ns）ならびに空間電荷密度（N_i）、テイル付近の欠陥準位の指標となる特性エネルギー（Ech）等、すべてに優れていることがわかる。次に、図2に各々の膜の、真空アニール炉における水素放出特性を比較した結果を示す。スーパーチャンバの膜の方が、放出開始温度が高く高温での残留水素が多い。さらに図3に赤外光透過スペクトルから、各々の膜の屈折率を測定した結果を示す。同一光学ギャップの膜に対して、スーパーチャンバの膜の方が屈折率が大きい。これらの結果より、スーパーチャンバの膜は従来型分離形成装置の膜よりも高密度になっており、低不純物化が膜質のみならず、緻密なネットワーク形成にも寄与している可能性があると思われる。

〈謝辞〉本研究は工業技術院サンシャイン計画の一環として、NEDOから委託され実施したものであり、関係各位に感謝する。

表1　a-SiGe膜特性比較

従来		スーパーチャンバ	従来型分離形成
不純物量 (cm^{-3})	酸素	1×10^{19}	4×10^{19}
	窒素	4×10^{17}	8×10^{18}
	炭素	2×10^{18}	4×10^{19}
$\sigma ph(\Omega^{-1}cm^{-1})$		2.7×10^{-4}	1.6×10^{-4}
$Ns(cm^{-3})$		6.5×10^{15}	1.0×10^{16}
$N_i(cm^{-3})$		6.4×10^{15}	8.5×10^{15}
Ech(meV)		46	49

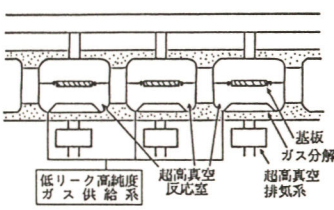


図1　スーパーチャンバの概要

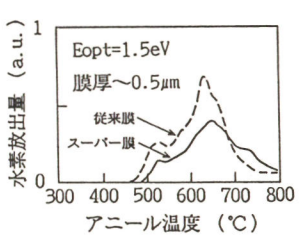


図2　H_2エフュージョン

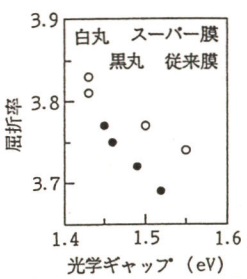


図3　赤外領域における屈折率

H. Haku, K. Sayama, Y. Nakashima, S. Tsuda, S. Nakano, M. Ohnishi, Y. Kuwano

A 132

Ｓｉ基板上のハロゲン分子の共鳴ラマンスペクトル

（三重大学工学部）　佐藤博保・川崎昌博・笠谷和男・○松島竹夫・伊藤美世子

【目的】

Si基板のハロゲン分子によるドライエッチングにおいて、その機構を解明するためには吸着分子の吸収スペクトルを知る必要がある。しかし、吸収スペクトルの測定は吸着層が薄いため通常の方法では困難であった。そこで共鳴ラマン散乱法を用いて測定を試みた。

【方法】

真空中において液体窒素温度（77K～80K）に冷却したSi基板上にハロゲン分子　（Br_2又はI_2）　を吸着させる。励起光は、Ar^+ レーザー（465.8, 476.5, 488.0, 496.5nm 及び 514.5nm）及び色素レーザー（ 550nm 及び 600nm ），レーザーパワー 0.02W を用い、その共鳴ラマンスペクトルを測定した。それぞれの励起波長に対しラマン散乱強度をプロットすることにより、吸着ハロゲン分子の励起プロフィールを作成し、ここから吸収スペクトルを概算した。

【結果】

1．Si基板上の Br_2の場合、結晶（299cm^{-1}, 305cm^{-1}）及び化学吸着（272cm^{-1}）した共鳴ラマン線を観測した。
次に励起波長を変えることにより、化学吸着種によるラマン強度変化を調べた。この結果を励起波長に対する強度変化としてプロットしたものをFig.1 に示す。550nm から465nm にかけて単調な強度増加が見られる。これは気相の場合 19578cm^{-1}に解離限界があり、その波長域でラマン強度の減少がみられるのとは異なっている。

2．Si基板上に吸着したI_2の化学吸着（ 173cm^{-1}）の共鳴ラマン線は、514.5nm から短波長側に臭素の場合と同じ様に単調な増加を示した。

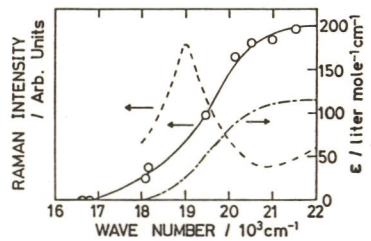
【考察】

吸着ハロゲン分子は、その動きを基板に束縛されているため解離限界が気相に比べて遙かに高いものと考えられる。そのことを示すように吸着種の励起プロフィールは、この測定域において、単調な増加を示す。またこの吸収スペクトルは、ラマン強度の変化と同じ傾向をしめすと思われる。

この測定を短波長域まで広げることにより、吸収スペクトルの全貌が明らかになると考えられる。

Fig.1　励起ﾌﾟﾛﾌｨｰﾙ

—o—o— 化学吸着
– – – – 気相[1]
—·—·— 気相の吸収ｽﾍﾟｸﾄﾙ[1]



REFERENCE
1) J.A.Coxon, N.Gramari and M.Jacon,
J. Raman Spectrosc., 8, 63 (1979)

H. Sato , M. Kawasaki , K. Kasatani , T. Matsushima and M. Itoh

A 203

電解液内水晶微量重量測定法によるエレクトロクロミズム反応の検討

（都立大工）益田秀樹，馬場宣良

1．緒言　エレクトロクロミズム（ＥＣ）反応の機構を検討する上で有用な手法の一つに電極の微小重量測定がある[1]。しかし、従来の方式では、電極を電解液中から引き上げ、乾燥の後測定を行う必要があり、溶媒が反応に関与する系の測定や、電解中の連続測定は、困難であった。本研究では、溶液に接した状態での水晶振動子の共振周波数変化から電極の微小重量変化測定を行う手法(In Situ Micro Gravinometry)[2]をＥＣ反応系へ適用し、ＥＣ反応の新しい評価手段としての応用を試みる。

2．実験　図１に実験に使用した測定系を示す。ＥＣ反応系としては比較的研究例の多い WO_3-H_2SO_4系を選択した。振動子は、ＡＴカット石英板（共振周波数～10MHz)にスパッタ法によりAu電極を形成し作製した。Au電極の片面に真空蒸着法によりWO_3を形成した後（0.2cm^2）電解セルに装着した。H_2SO_4 5wt%からなる電解液中に於て、白金を対極とし、電解を行いながら共振周波数を測定した。

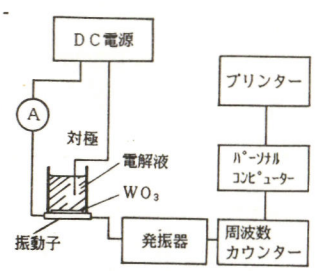


図１　測定系

3．結果・考察　微小重量変化に対する水晶振動子の共振周波数変化は、Sauerbrey の式として、次の様に示される[3]。

$$\Delta f = (-2.3\times10^{-6})\times f^2\times\Delta W \quad \text{---(1)}$$

ここで、 f ：基本周波数，　ΔW：単位面積当りの質量変化

電解液中に於いても（1)式の関係がほぼ成り立つことはAgの定電流電解を用いた電析重量対周波数変化の測定から確認された。

図２に、厚さ2300 ÅのWO$_3$ 電極の着・消色時の周波数変化及び電流（破線）を示す。カソード分極及び、アノード分極により、重量の増減が観測されこれらの時間変化は、同時に測定された電流と良い対応を示した。着色時、周波数変化が一定値に達した時点での重量変化は、約600 ngであり、WO_3 膜重量の２％に相当する。電流測定より得られた電気量から算出された１電子当りの質量変化からは、H^+イオンが１分子の水を伴って、膜内に出入りしていることが示唆された。

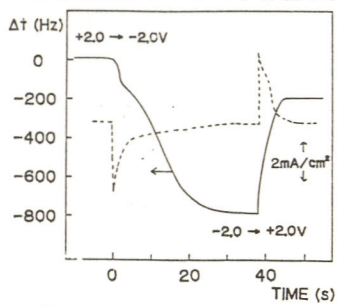


図２　電解時の周波数変化特性

以上の結果より、本測定法がＥＣ反応の検討を行う上で有効であることが確認された。更に、本手法は、ＥＣ反応の他、イオンのインターカレーションを伴う他の系への応用も可能であると期待される。

参考文献　1)吉池他,電気化学,54,423(1986) 2)Bruckenstein et al., Electrochim. Acta.,30,1295(1985) 3)Sauerbrey,Z.Phys.,155,206(1959)

H. MASUDA, N. BABA

A 204

パルス電解析出法によるエレクトロクロミックなイリジウム酸化物の成膜法

東京都立大学工学部　°新井賢二、　吉野隆子、　馬場宣良

1．緒言

イリジウム酸化物薄膜は、化学的に安定であり、また応答速度が速い等の優れた性質を持っている。これ迄のイリジウム酸化物薄膜は、陽極酸化法やスパッタ法により成膜されてきた。そこで、著者らはエレクトロクロミックなイリジウム酸化物薄膜をパルス電解析出法により作製を試みた。

2．実験

市販の硫酸イリジウム[$Ir_2(SO_4)_3$] 3Wt%溶液を電解液として用いエレクトロクロミックなイリジウム酸化薄膜を電解析出させた。電極は、作用極及び対極ともNESAガラスとし、電解波形は、両極間に印加する電圧を正負に周期的に変化させた1～240秒程の周期の矩形波を用いた。また、これらの条件の下で作製したEC薄膜についてEC特性及びその構造を調べた。

3．結果

イリジウム酸化物薄膜の電解析出における最適条件は、電解温度60℃、硫酸イリジウム濃度 3Wt%、電解時間 20分 pH 1.0～2.0、順方向加電圧 +1.8V、逆方向印加電圧 −2.1V 順方向保持時間 6秒、 逆方向保持時間 6秒であった。 それらの条件で電析させたイリジウム酸化物薄膜のボルタモグラム(Fig.1)は、+0.67V (vs. SCE) に対称性の良い一対のピークを持っておりAIROFに大変似かよったボルタモグラムとなった。また、その薄膜の表面をSEMで観察した結果、多数の粒状物質が析出している事が判った。また、その断面を観察した結果、膜厚は 約500nmであった。電子線回折の結果、電析させたままでは非晶質であることが判った。また、この電析物に熱処理を施して結晶化させた後の電子線回析をASTMカードにより同定を行った結果IrO_2である事が判った。またこのイリジウム酸化物のEC薄膜としての性能を評価する為に消色時を起点として電荷量を注入した (Fig.2)その結果 0～20mC/cm²では透明に近く30～50mC/cm²ではブルーブック、60～70mC/cm²ではブラックに近くなる事が判った。また、Fig.2 より注入電荷量を変化させることにより自由に光学密度を調節することが出来る事が判る。

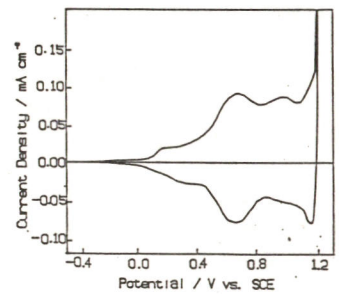


Fig.1 Cyclic voltammogram of the Electrodeposited IrOx Thin Film in 0.5M H_2SO_4 solution

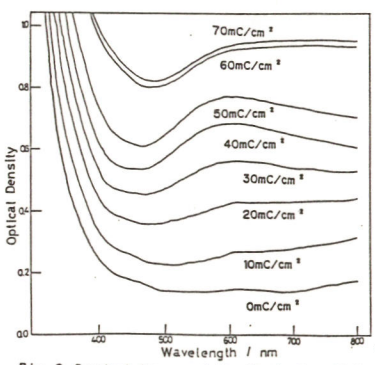


Fig.2 Spectral Changes of the Electrodeposited IrOx Thin Film by passing the Stepwise Charge of 10mC in 0.5M H_2SO_4 solution

K. Arai,　T. Yoshino,　N. Baba

A 205

各種pHから電着されたモリブデン酸化物のエレクトロクロミック特性

東京都立大学　工学部　　°西山直樹，森崎重喜，馬場宣良

1．目的

真空蒸着により作製されたMoO_3薄膜がエレクトロクロミズムを示すことは古くから知られている[1)-3)]。本研究はモリブデン酸化物薄膜を電解析出法によってモリブデン酸塩溶液中より作製し、ECDへ応用することを目的としている。この電解析出法によって得られるモリブデン酸化物は溶液のpHによって変化し、そのエレクトロクロミック特性も変化することがわかったので、これら電着酸化物の分析と、それぞれのエレクトロクロミック特性の検討を行なった。

2．方法

酸化物電着の電解浴には 0.5M Li_2MoO_4溶液をH_2SO_4でpH10～0.5に調整したものを用いた。アノードにカーボン、カソードにNESAガラスを使用し、電流密度50～300μA/cm²で定電流電解を行ない、カソードのNESAガラス上にモリブデン酸化物薄膜を形成させた。得られた電着物はXPSなどによって分析を行なった。また、EC特性の測定は、対極に同じ条件で作製したモリブデン酸化物を使用し、1M $LiClO_4$−プロピレンカーボネート溶液を使用した電解液型ECセルを作製して行なった。このECセルに±2.5Vの電圧を印加したときのスペクトル変化、応答速度などの測定を行なった。

1) T.C.Arnordussen, J.Electrochem.Soc., 123, 527 (1976)
2) R.J.Colton et.al., J.Appl.Phys., 49, 409 (1978)
3) O.Zelaya-Angel et.al., J.Appl.Phys., 51, 6022 (1980)

3．結果

得られた電着酸化物は析出時にすでに着色しており、その色はpH10～2では褐色、pH1～0.5では青色であった。Fig.1にpH5及びpH1で作製した電着酸化物の析出時の吸収スペクトルを示した。またFig.2にはpH5及びpH1で作製した電着酸化物とMoO_3のXPSのスペクトルを示した。これらスペクトルと文献[2)]により、電着物はpH5ではMoO_2に近い組成の酸化物、pH1では着色したMoO_3であることがわかった。Fig.3にはpH5及びpH1で作製した電着酸化物の酸化還元による吸収スペクトル変化を示した。pH5で得られた褐色酸化物は酸化しても吸収はなくならないため、その変化は肉眼では褐色の濃淡変化として観察された。pH1で得られた青色酸化物は酸化によって吸収がほとんどなくなるため、その変化は青−無色の変化として観察された。いずれの酸化物もその変化は可逆的であった。

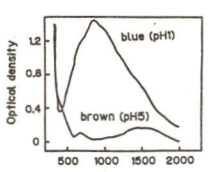


Fig.1 析出時の電着酸化物の吸収スペクトル

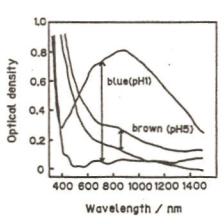


Fig.2 酸化還元による吸収スペクトル変化

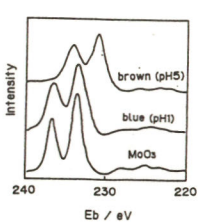


Fig.3 電着酸化物及びMoO_3のXPSスペクトル

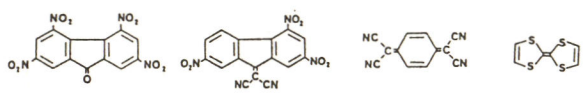
N.Nishiyama, S.Morisaki, N.Baba

A206　蒸着法により形成した有機エレクトロクロミック薄膜

ソニー（株）中央研究所　○　安田　章夫、　瀬戸　順悦

1。目的　エレクトロクロミツクデイスプレイは、視認性のよい様々な色が得られることを特徴としている。しかし、現状では任意の色を得ることは発色が材料自身に依存するため困難である。そこでフルーカラー表示を目的として色塗り分けによる混色で任意の色を得ることの検討を行なった。方法としては、オールドライプロセスで、パターニングも比較的容易なことから真空蒸着法を用いて有機ＥＣ薄膜を形成した。本報告では、３原色に対応するＥＣ薄膜の電気化学的性質についての知見が得られたのでその結果を報告する。

2。方法　ＲＧＢ各色に対応する薄膜材料としては、各々、2,4,5,7ーテトラニトロフルオレノン膜（TetraNF）、2,4,7ートリニトロフルオレニリデンマロノニトリル膜（TNF-MN）、ＴＴＦーＴＣＮＱ錯体，ＴＣＮＱ共蒸着膜を用いた。



TetraNF　　TNF-MN　　TCNQ　　TTF

蒸着条件としては、真空度は１～５×１０$^{-5}$Ｔｏｒｒ，抵抗加熱のための電流は１０～２５Ａ、基板としてはＩＴＯ電極、蒸着源と基板との距離は２５ｃｍとした。電解液としては、１ＭＫＣｌ水溶液を用いて、Ag/AgCl電極を参照電極としてサイクリックボルタンメトリー（ＣＶ）の測定を行なった。

3。結果　図１に各色ＥＣ薄膜の還元状態（着色状態）での吸収スペクトルを示す。ＣＶの結果より各色の特徴は、TetraNF膜においては、再酸化電位は溶液中に比べ、貴にシフトしており、再酸化が起こりにくくなっている。TNF-MN膜においては、電解液中の対カチオンの種類によりＣＶが大きく異なる。ＫＣｌでは１st scan から掃引を重ねていくと還元ピークは２６０mVほど貴にシフトして－８０mV付近に落ち着く。TTF-TCNQ、TTF共蒸着膜においては、TCNQ単独膜では着色種であるTCNQ$^{-\cdot}$の水溶液への溶解が顕著であるがTTF-TCNQ錯体との共蒸着により改善された。これはTCNQが錯体膜中に分散され担持されたための効果であると考えられる。そしてこれら３色を塗り分けることにより原理的にフルカラーＥＣＤが実現可能であることが示唆された。

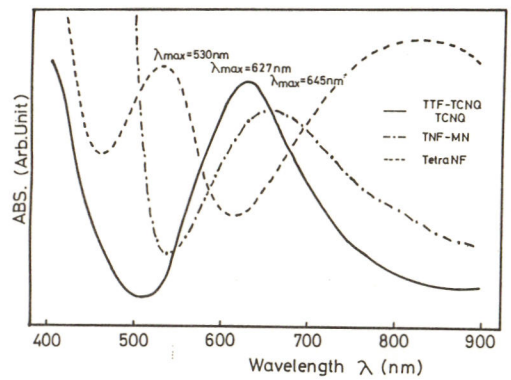


図１　各色ＥＣ薄膜の吸収スペクトル

AKIO YASUDA, JUN´ETU SETO

A207　Ｒｕ（ｂｐｙ）$_3^{2+}$ーアセトニトリル溶液における直流ＥＣＬ発光の検討

（長岡技科大）五十嵐　隆治、野坂　芳雄、三山　創　（理研）金子　正夫　（日本精機）横山　明聡

（目的）　トリス（2,2'ービピリジン）ルテニウム（Ⅱ）錯体（$Ru(bpy)_3^{2+}$）ーアセトニトリル系での電気化学発光（ECL）現象において、表示電極にAlを用いた場合、直流で発光することを見いだした。この現象を表示素子として用いる可能性を探るため、その発光現象について検討したので報告する。

（方法）　光学ガラスセル（1cmx1cm)を用い、Al,Cu,Ti,Pt板を表示電極、白金線等を対極とした。このセル中に0.2mM-$Ru(bpy)_3^{2+}$ーアセトニトリル溶液をいれた。直流安定化電源あるいは関数発生器を接続したポテンシオスタットにより電位を表示電極及び対極に加えた。電極電位及び電流をポテンシオスタットに接続したレコーダで記録した。発光現象はモノクロメータ(MC-25N)で分光してフォトマル(R928)で検出した。この系に於て、電極の材料及び面積を変えて電気化学発光現象を調べた。また、アセトニトリル溶液に水を添加したときの発光現象を調べた。

（結果）　Al表示電極に負電位を加えると、電極表面近くで連続発光した。このとき得られた発光スペクトルは 610nm付近で最大発光強度を持ち、$Ru(bpy)_3^{2+}$の蛍光スペクトルと一致した。610nmに於ける電気化学発光強度の経時変化をFig.1に示す。電位を加えると瞬間的に発光強度は最大となり、一旦減少するが次第に増加し、安定する。発光強度と電圧の関係をFig.2に示す。この現象は対極の白金線をAl,Cu,Mo,Ti板に変えても確認できた。しかし、表示電極のAl板を他の材料に変えると発光しなくなった。一方、Al表示電極に正電位を加えると発光しなかった。何れの電極でも正、負の電位を交互に加えると良く知られている ECL機構によると考えられる瞬間的な発光はみられた。表示電極の面積を大きくすると、流れる電気量は変わらないが発光量は増大した。1-8mmの範囲内で電極間距離を変えても応答時間及び発光強度はほぼ一定であった。溶媒としてはアセトニトリルを用いているが、発光は微量の水が存在するときのみ観測され、3%の水分濃度で最大発光強度を得た。また、水分濃度が高くなると、応答速度は遅くなり、発光強度の時間変化は不安定であった。また、表示電極に白金板を用い、$Al(acac)_3$を加えても直流発光が観測された。これらの知見から直流電解発光にはAlの反応が関与していると考えられるが詳細な機構については現在検討中である。

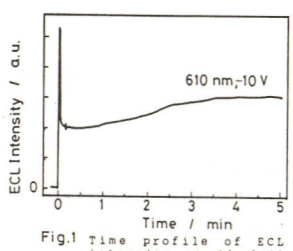


Fig.1 Time profile of ECL intensity at Al foil cathode. anode,Pt wire.

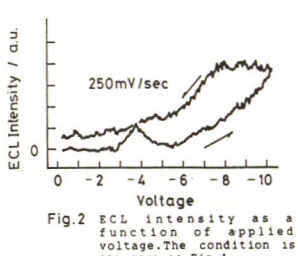


Fig.2 ECL intensity as a function of applied voltage.The condition is the same as Fig.1.

R. IGARASHI, Y. NOSAKA, H. MIYAMA, M. KANEKO, M. YOKOYAMA

A 208

WO_3蒸着膜の高温保存後の状態とEC特性

日産自動車(株) 材料研究所　　吉本照子, 大澤康彦, 宮城治俊

1. 目的: 我々は、エレクトロクロミック(EC)物質のWO_3とプルシアンブルー(PB)を組み合わせた調光ガラスを開発してきた。実用化に際し、自動車部品として、100℃以上の耐熱性が要求される。PBの耐熱性は良好であったが、WO_3は改善の必要があった。そこで、高温保存による膜の状態変化をしらべ、EC特性の変化を考察した。

2. 方法: 製膜は 電子ビーム蒸着法(真空度 1.5×10^{-5} Torr 基板温度 100℃)を用いた。EC特性については、ITO上に蒸着した膜(4300 Å)を用いて、プロピレンカーボネート(PC)+1M $LiClO_4$ 中(N_2雰囲気)でサイクリックボルタンメトリ(CV)および着色効率の測定を行なった。膜の状態については、表面状態をSEMによって観察し、構造をSiウェハ上に蒸着した膜を用いて、FT-IRにより、しらべた。高温保存は、試料をPC+1M $LiClO_4$ (水分濃度 0.02 wt%)中に、100℃で100時間浸漬した。

3. 結果: EC特性および膜の状態は以下のように変化していた。(i) EC特性 CVにおいては、還元電流の閾値電圧(E_R)が卑に変化していた。また、吸収スペクトルが変化し、着色効率は低下していた。(図2) (ii) 膜の状態 膜厚の変化はみられなかったが、表面の亀裂が増大していた。FT-IRでは、650 cm^{-1} (W-O伸縮振動)および水による1600, 3300 cm^{-1}の吸収が減少していた。(図3) 650 cm^{-1}の吸収については、標準試料$WO_3\cdot H_2O$のピーク位置が650 cm^{-1}, WO_3のピーク位置が820 cm^{-1}であることから、結晶水を含むWO_3のW-O結合によると考えられる。したがって、高温保存後の膜は、水が減少するとともに、W-O結合が変化している、といえる。

W-O結合の変化と着色効率の低下の関係については、以下のように考えられる。WO_3の還元による着色機構は、光吸収によって、W^VからW^{VI}へ電荷が移動することによる、と言われている。[1] したがって、高温保存による着色効率の低下は、W-O結合が変化することによって、タングステンイオンの周囲が変化したため、と考えられる。

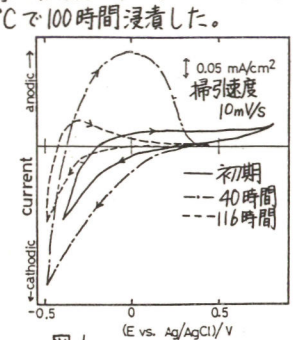


図1

T. Yoshimoto, Y. Osawa, H. Miyagi

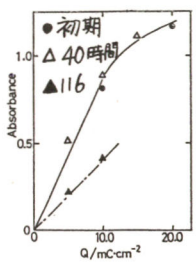


図2 着色効率(700nm)

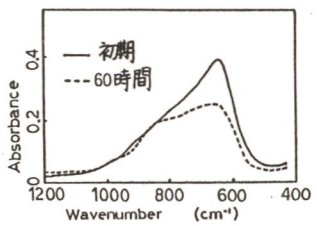


図3 IRスペクトル

(1) B.W. Faughnan, R.S. Crandall et al., RCA Review 36 ('75) 177.

A 209

ゾル－ゲル法によるフオルステライトの合成

(関西大学工学部) ○門側幸宏・川上隆通

1．フオルステライト(Mg_2SiO_4)は、工業的には、製鉄、製鋼用耐火物として利用されている。フオルステライトは、これまで、マグネシアとエンスタタイトを原料に用いて固相反応法で、また塩基性炭酸マグネシウムとα－石英を原料に用いて、LiClおよびNaClを融剤とするフラックス法で合成されている。しかし、ゾル－ゲル法によるフオルステライトの合成については、これまでのところ見当たらない。

著者は、原料に水溶液を用いるセラミックス粉末の合成法を開発し、すでに二、三の複合酸化物の合成について報告した。[1] 本報では、ケイ酸エチルと硝酸マグネシウム水溶液を原料に用いて、ゾル－ゲル法によってフオルステライトを比較的低温で合成したので、その結果について報告する。

2．ケイ酸エチル($Si(OC_2H_5)_4$)32.76gと、硝酸マグネシウム($Mg(NO_3)_2\,6H_2O$)80.67g を蒸留水に溶かした水溶液に、鉱化剤としてアルカリ塩化物(LiCl 、NaClあるいはKCl)を蒸留水に溶かした水溶液をそれぞれ単独で加え、さらに塩酸を加えて、室温で約一時間撹はん混合して反応させると、均一な溶液が得られる。この溶液を適当な容器に移して、大気中に数日間放置しておくと、ゲル化するので、そのまま自然乾燥させた。乾燥ゲル（以下、ゲルと略す）を600°－1200℃の温度範囲の所定の温度で30分間熱処理を施してX線分析の試料とした。X線分析は、理学電機製ガイガーフレックスCN 2013を使用した。

3．硝酸マグネシウムと、ケイ酸エチルのみから作成したゲルを600°－1200℃の温度範囲の所定の温度で熱処理を施して得た試料のX線回折の結果を図1に示す。フオルステライト（○印）が、600℃付近から生成し始め、熱処理温度の上昇と共に、その生成は顕著になった。またMgO(●印)が同様に 600℃付近から析出してきて、熱処理温度の上昇と共に、その回折線も顕著になった。フオルステライトが生成し始める温度と、MgO が析出してくる温度が大体同じ(600℃)であることを考慮すると、フオルステライトは、MgO が析出してくると同時に非晶質SiO_2と反応して生成するものと考えられる。LiCl 7.84 x 10^{-3} モル、NaCl 1.17 x 10^{-2} モル、あるいは KCl 3.86 x 10^{-3} モルを添加して作成したゲルを1300℃で30分間熱処理を施して得た試料のX線回折の結果によると、NaClを添加した場合には、フオルステライトの生成に対して促進効果が認められた。しかし、LiClあるいはKClを添加した場合には、いずれも促進効果を示さなかった。しかしながら、LiCl添加の場合には、1100℃で熱処理すると、フオルステライトの生成に対して、著しい促進効果が認められた。

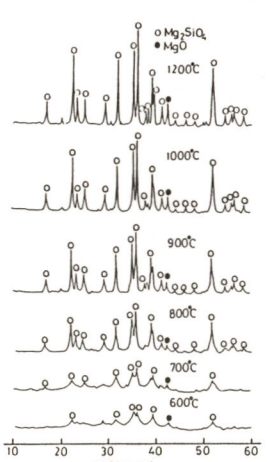


図1 ケイ酸エチルと硝酸マグネシウムのみから作成したゲルを種々の温度で熱処理を施して得た試料のX線回折

1) 門側幸宏ほか、窯協誌、93、338(1985).

Y. Kadogawa, T. Kawakami

A 210

活性炭素繊維を対向極材料に用いたa-WO_3型ECDの電気化学特性

日立マクセル（株）　川合徹夫、○貴堂宏和、廣田正幸、和田秀一、川上章

1．緒言　ECDの対向極材料には、カーボンや金属酸化物が多く用いられているが、我々はキャパシタ[1]や電池[2]の電極材料として用いられている活性炭素繊維（A.C.C.）をとり上げた。ECDの対向極に要求されるのは短時間に大電流が流れること、電圧の安定性が良いこと、サイクル寿命が良いこと等であり、A.C.C.は容量密度（Ah/cc）は小さいが電流密度（A/cc）が大きいため対向極材料として好適である[3]。ここではA.C.C.対向極を採用することによって得られた素子特性の向上について報告する。

2．方法　図1に素子の断面図を示す。表示極にはITOガラス上にWO_3蒸着膜（表示部面積 18.5㎠）を形成したもの、対向極にはA.C.C.或いはタングステン酸鉄[4]（$Fe_2(WO_4)_3$，以下F.W.）をカーボンペーストで固定したものを用いた。両極間には白色背景材が配置され電解液として1M$LiClO_4$/PC溶液が充填されている。

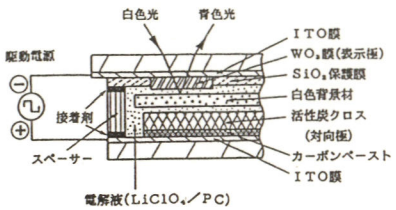


図1．素子の断面図

3．結果　用いたA.C.C.はフェノール樹脂を処理することにより得られ、表面積は約1600㎡/gである。このA.C.C.を用いた対向極のサイクリックボルタモグラム（C.V.）を示すと図2のようになる。電位掃引速度を遅くするとほぼ長方形の波形が得られ、この電流値により容量は約1F/㎠であることがわかる。実際に当社で対向極材料として用いてきたF.W.とA.C.C.について素子特性を比較した。応答速度は図3からわかるようにA.C.C.を用いたもののほうが駆動電圧を1.65V→1.2Vへ低くしてもなお、短時間で多くの注入電気量を得ることができ、コントラスト比を上げることができる。この駆動電圧の低下は素子の長寿命化に大きく関係している。又、温度特性を図4に示す。一定電気量注入する際の駆動時間の変化はA.C.C.のほうが遥かに小さくなり安定していることがわかった。さらに付随する特性として回路をオープンにしたときのメモリー特性も大幅に改善された。

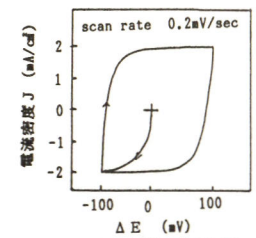


図2．ACC対向極のC.V.

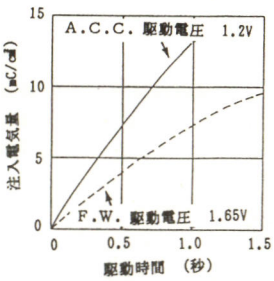


図3．駆動時間と注入電気量の関係

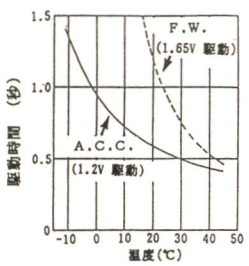


図4．ECDの温度特性
（8.5mC/㎠　注入に要する時間）

1) S.Sekido,et al., 電気化学,48,40(1980)
2) 野上,三川,名和,第23回電池討論会,A17,65(昭57)
3) 真辺,川上,横山,信学技報,86,319,CPM86-108(1987)
4) 山中,信学技報,84,128,CPM84-59(1984)

T.Kawai , H.Kidou , M.Hirota , S.Wada , A.Kawakami

A 211　金属フッ化物－グラファイト層間化合物の合成と電気伝導度

（京大工、応科研）中島　剛、中根堅次、松井丈雄、渡辺信淳

1．目的

イオン結合性グラファイト層間化合物はフッ化グラファイトのような共有結合性化合物と異なり、元のグラファイトより10数倍高い金属的導電性を示し、新しい導電材としての応用が考えられている。しかしながら多くのグラファイト層間化合物は空気中の湿気と反応し易くその安定性に問題がある。我々は高電導性、高安定性の層間化合物の合成を目的として幾つかのフッ化物系層間化合物を合成してきた。今回はTiF_4，VF_5を挿入種とする化合物の合成，構造，電気伝導度について報告する。

2．方法

出発炭素材としては天然グラファイトおよび高配向性熱分解黒鉛（*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*，HOPG）を用いた。合成法は次の通りである。TiまたはV金属粉末と炭素材を別々のNi製ボートに入れ、Ni製反応管に設置し、拡散ポンプを用いて脱気した後、F_2ガスを導入し、Ti，Vのフッ素化とグラファイトとの反応を140～200℃で行わせる。得られた化合物は元素分析、X線回折、ESCA等で組成，ステージ数，構造を決め、またツインブリッジを用いて電導度を測定した。

3．結果

TiF_4を用いた場合は主に第2ステージ化合物が生成し、C軸方向の周期距離は11.28－11.59Åで、組成は$C_{11-15}TiF_{4.5-6.2}$であった。ESCA測定から、F_{1s}スペクトルは2つのイオン結合性ピークを与え、組成はC_xTiF_5付近が多く6より小さい、また粉末X線回折よりC_xTiF_5はa_0-2a_gの構造を有することより、挿入化学種はTiF_6^{2-}イオンが架橋した構造と考えられる。HOPGをホストとしたC_xTiF_5は$2.4\times10^5 S\cdot cm^{-1}$の電導度を示し、空気中で長期間安定であった。

VF_5の場合には第2ステージとともに第1ステージも生成する。周期距離から第1ステージと第2ステージでは挿入種は異なった配置をとり、第2ステージが安定な形をとる。ESCAスペクトル、元素分析より挿入種はVF_6^-であり、F_2圧 0.2～1 atmでC_xVF_6が生成する。電導度は元のHOPGの値 $1.7\times10^5 S\cdot cm^{-1}$より7～12倍高い $1.20\sim1.97\times10^5 S\cdot cm^{-1}$であった。

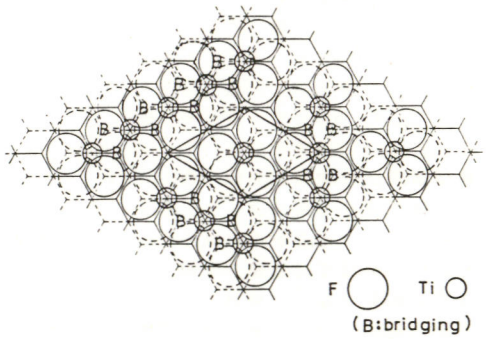


Fig.1 Structure model of C_xTiF_y　-bridging model-

T. Nakajima , K. Nakane , T. Matsui , N. Watanabe

A 212

無電解Ｃｏ－Ｐめっき被膜の磁気特性に及ぼすＡｇイオン添加の影響

ブラザー工業㈱　中央研究所　　宮林毅　若山宏明　宮田雅之　小林和夫

１．目的

無電解Co-P系めっき浴では、Co-P被膜厚の増加とともに、保磁力は急激に減少する。この理由として、結晶粒の成長及びアグリゲーションにより磁区構造が単磁区構造から多磁区構造へと変遷することが一因として考えられている。そこで、この保磁力低下を防止するための方法として、著者らは先に、無電解Co-Pめっき液にAgイオンを添加することを提案し、得られた膜の保磁力が向上することを報告した。本研究では、さらにこの高保磁力膜の形成メカニズム等を検討したので報告する。

２．実験法

本研究では、アンモニア酒石酸浴、及びクエン酸浴を基本浴（第１浴）とし、ここで所定の厚みのCo-P膜を形成した後に、上述の基本浴にAgＩをあらかじめ添加しておいた第２浴で、Agを析出させる２段めっき法を採用した。AgＩは一般に溶解度が非常に低いのでNaCN溶液として溶解させ、めっき液に添加した。

３．結果

図１に、２段めっき法での第１浴及び第２浴での試料電極の電位電流曲線を示した。第１浴の電極電位はＥmix(1)である。この条件でめっきした試料を第２浴へ投入すると電極電位は、Ｅmix(2)に昇位する。ここでＥmix(2)が下記の反応 (1)の酸化還元電位よりも貴である場合、試料上ではAgの析出、Coの溶解反応が生じることがわかった。第２浴での電極電位がＥmix(2)

$$Co + 2OH^- = Co(OH)_2 + 2e^- \quad \cdots\cdots (1)$$

に昇位する理由は、主としてCN⁻イオン添加の効果により、次亜リン酸の酸化過電圧が大きくなるためである。また基本浴で形成したCo-P膜上へのAg析出速度は、基本浴の種類により異なることがわかった。この理由として、形成されたCoの結晶状態が異なることも一因と考える。次に得られた膜のdepth-profileをAugerで分析したのが図２である。この図からは膜の表層はAg richであり、コバルトと酸素のprofileが連動していることがわかる。また基本浴で形成したCo膜と比較すると、この膜はAugerスペクトルの強度が弱いことから、Ag析出後のCo-P膜は若干ポーラスであると考えられる。以上のことを総合すると、上述の反応(1)はCoの結晶粒界で優先的に生じ、粒界部がCoOとなり、一部はCo(OH)⁻となり溶解するものと考えられる。また高保磁力となる理由は、CoO等の形成によると考えられる。

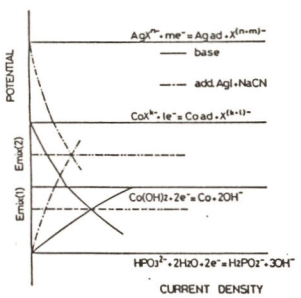


図１　Ａｇ添加浴における電位電流曲線

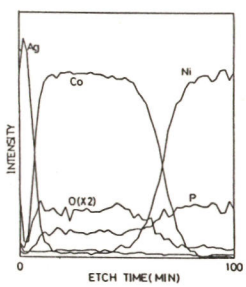


図２　Ａｇ添加Ｃｏ－Ｐ膜のＡＥＳ分析

T. Miyabayashi , H. Wakayama , M. Miyata , K. Kobayashi

A 302

電析Ｎｉ－Ｃｏ－Ｐ合金におけるＰの共析挙動

大阪府立大学　工学部　　野矢　重人、古川　直治、林　忠夫

１．緒言　Ni-P及びNi-Co-P電析合金は、機械的性質に優れ、セラミックスの微粒子を共析させた分散めっきのマトリックスとして応用できるが、Ｐの共析過程については明らかにされていない。そこで、このような合金の安定な生成条件を見いだすために、スルファミン酸浴を用いて、Ｐの共析挙動を検討した。今回は、主に、Ni-P合金について報告する。

２．実験方法　表１に、浴組成及び電解条件を示した。カソードに白金、照合電極に銀－塩化銀電極を用いて、静止浴で定電位電解を行った。めっき浴は、測定ごとに作製した。　皮膜中のＰは、比色分析により、Coは、原子吸光分析によって定量した。また、H_2ガスを容量法により測定した。　カソーディックな電解の電気量とNi,Co及びH_2の分析値から分担電流(i_{Ni},i_{Co} i_{H_2})を求め、全電流(I_T)からそれらを差し引いたものをＰの分担電流(i_P)として、分極曲線を作製した。　また、合金めっき皮膜のＸ線回折及び顕微鏡観察を行い、結晶構造及び微細構造を調べた。

Table 1 Bath composition and operating conditions

$Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$	400 g·dm^{-3}
$NiCl_2\ 6H_2O$	10 g·dm^{-3}
H_3BO_3	30 g·dm^{-3}
H_3PO_3	20 g·dm^{-3}
pH	1.4
Temp.	60 °C
Quantity of electricity	360 c

３．結果及び考察　図１に、Ni-P合金の電析のカソード分極曲線を示した。電位が卑になるとともに、約-0.6Vまではi_{Ni},i_P及びi_{H_2}がほぼ同じ傾きで増加し、その後、i_{Ni}は、I_Tよりやや急な傾きで増加し続けた。これに対し、i_{H_2}は-0.65～-0.8Vで限界電流に達し、その後、再び立ち上がる。i_Pは、-0.7Vより卑な電位で増加の割合が少なくなり、限界値に近づく傾向が認められる。また、図１の電位-0.65V～-0.7Vを境にして$i_{Ni} < i_P$から$i_{Ni} > i_P$となり、この領域でカソード反応の変化が起こるように思われる。　皮膜中のＰの含有率は、電位が約-0.65Vより卑に移行すると減少する（図２）。　一方、電位が貴となり、皮膜中のＰ含有率が増加するにつれて、Ｘ線回折図のNiの(111)面の回折ピークが著しくブロードになり、非晶質皮膜が生成する傾向が認められた（図３）。　以上のように、Ｐの共析は、特にi_{Ni}の影響を受け、したがって、合金皮膜中のＰ含有率及び合金の電流効率が、カソード電位に依存することがわかった。定電位電解により、皮膜中のＰ含有率を制御することが可能と考えられる。

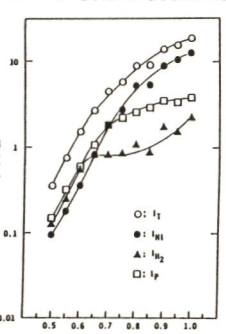


Fig. 1 Cathodic polarization curves for the electrodeposition of Ni-P alloy coatings

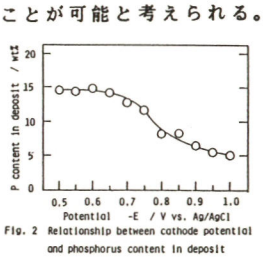


Fig. 2 Relationship between cathode potential and phosphorus content in deposit

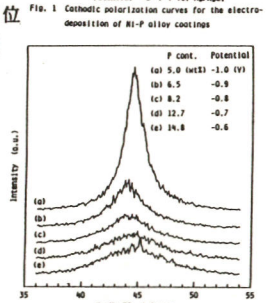


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ni-P alloy coatings

S. NOYA, N. FURUKAWA, T. HAYASHI

A303　定電位パルス電解法によるＣｄＴｅの電析

大阪府立大学　工学部　　木村　雅貴、福本　幸男

１．緒言　光ディバイスに用いられるCdTeを電析法で作製する試みが行われているが、電析法では粒界に取り込まれる不純物のために光学特性が劣ると言われる。パルス電解法では短時間に大電流が流れるため皮膜は微細結晶になるが、電解休止中に電極界面に蓄積した不純物が除かれ常に新鮮な溶液から析出が起こり、皮膜に含まれる不純物が少なくなることが期待できる。本研究では、定電位パルス電解法によりCdTeを析出させ、皮膜の組成、及び構造に及ぼすパルス電析法の効果を調べた。

２、実験方法　1MCdSO$_4$-0.5mMTeO$_2$-0.1MH$_2$SO$_4$ の電解浴よりCdTeを析出させた。浴温は70℃とし、溶液をかくはんした。アノードには白金網、カソードにはチタンあるいは白金、照合電極には飽和甘こう電極(SCE)を使用した。得られた皮膜の組成を原子吸光法により決定し、構造をＸ線回折法で解析した。熱処理はアルゴン気流中で行い、100℃で30分間予熱を行った後、所定の温度まで昇温した。

３、結果　白金電極により測定したカソード分極曲線を図１に示す。電流は-175mV vs. SCE より立ち上がり、-225から-650mVの間で一定となるが、その後、急激に増大した。原子吸光法、及びＸ線回折法で調べた結果、限界電流の現れる電位領域で析出させた皮膜はCdTeであることがわかった。析出の起こらない電位V_1に設定する時間をT_1、-300から-600 mV の間の任意の電位V_2を印加する時間をT_2として定電位パルス電解を行った。

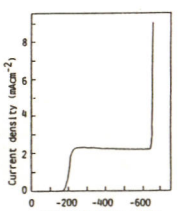


Fig.1 Cathodic polarization curve

M. KIMURA, Y. FUKUMOTO

図２に、V_2=-300mV,T_2=20ms,V_1=-175mV で一定とし、T_1を20, 80,180msと変化させた場合の電流波形を示した。T_1が長くなるに従いV_2の電解による電流密度が大きくなった。図１、及び２より白金上において-175mVで電流は流れないが、析出した皮膜上ではわずかのカソード電流が流れることがわかる。

図３に、図２と同じ条件で電解して得られた皮膜のＸ線回折図を示す。T_1が長くなるにつれてCdTeの回折線はブロードになった。図２から明らかなように、電流密度が大きくなり結晶核の生成速度が速くなって微細構造をとるようになったものと思われる。また、Te(101) 面からの回折線強度はT_1の増加に伴い強くなり、T_1の間に流れるわずかなカソード電流はTeの結晶成長をもたらすことがわかる。また、パルス法による微細析出物は熱処理により成長することが確かめられた。

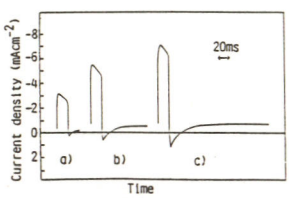


Fig.2 Effect of T_1 on transient current
a)T_1=20ms,b) 80ms ,c) 180ms
T_2=20ms,V_1=-175mV,V_2=-300mV(vs. SCE)

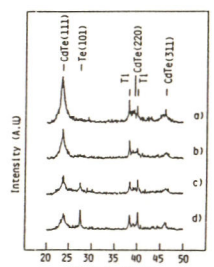


Fig.3 X-ray diffraction paterns
a)Potentiostatic deposition (V=-300mV vs.SCE)
b)Pulsed potentiostatic deposition (T_1=20ms)
c) 〃 (80ms)
d) 〃 (180ms)
T_2=20ms,V_1=-175mV,V_2=-300mV(vs.SCE)

A304　電流電位波形の電析物表面形態に及ぼす影響

（九州工業大学工学部）　細川　邦典、津留　豊、宮内　澄隆、°松永　守央

１．目的　電析した金属原子の一部分を周期的にアノード溶解する電解法を金属電析に適用すると、得られる電析物の表面形態や性質が、通常の電解法に比べて変化することが期待される。本研究では、直流重畳交流法や定電位パルス法などの方法をパラジウムや銀電析に適用し、電流・電位波形が電析物を表面形態に及ぼす影響について検討した。

２．方法　エチレンジアミン浴およびPilet 氏浴からのパラジウム電析と硝酸浴からの銀電析について、周期的にアノード電解する電位もしくは電流制御法により検討した。作用極にはニッケル板に金を厚さ１μm 電析したものを用い、照合極には銀－塩化銀電極を用いた。

３．結果　定電位パルス電解法で、電析電位を水素が共析しない値に設定し、貴なパルス電位(E_{pn}) 変化させて得られたエチレンジアミン浴における電流波形をFig.1 に示した。エチレンジアミン浴やPilet 氏浴では、パラジウム板や非常に低い電流密度で電析したパラジウムはほとんどアノード溶解しないことが、これまでの研究から知られている。しかし、Fig.1 ではアノード電流が観察されている。このことをさらに検討するため、Fig.1 のカソード分極とアノード分極パルスの間に、反応がほとんど生じない電位を印加し、その時間を変化させて電流波形を観察した。その結果、この時間を増加するにつれて、貴なパルス電位における電流値が減少することが認められた。このことは、電析した結晶形態が変化することを示唆している。すなわち電析直後の原子は容易にアノード酸化を受けるが、次第に安定な形態に変化し、アノード酸化されにくくなることを意味していると考えられる。定電位パルス電解法では、パラメータを最適の値に設定すると極めて平滑なパラジウム電析物が得られたことから、同様の効果が期待される直流重畳交流法について検討した。その結果、周期１秒、ピーク電流8 mA/cm^{2}の交流波に-2mA/cm^{2}の直流を重畳した電流を用いると、平滑でクラックのない厚さ10μm の電析物が得られることを見出した。また、より実用的な条件である50Hzの周波数の直流重畳交流波を用いても、平滑な電析物が得られることが明らかとなった。

さらに、このような周期的にアノード電解する方法の他の金属電析への適用の可能性を明らかにするため、直流法では平滑な電析物を得ることが困難な硝酸銀浴からの銀電析について検討した。その結果、比較的周期の短い50Hz程度の直流重畳交流波を用いると、直流法では予想できない平滑な電析物が得られた。本研究では、この銀電析の詳細なメカニズムについて併せても報告する予定である。

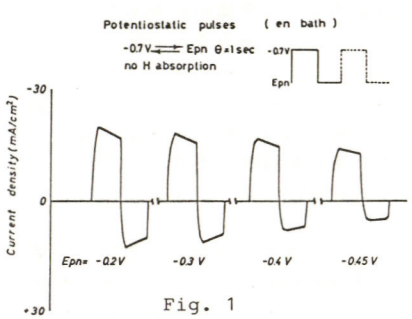


Fig. 1

Hosokawa Kunisuke, Tsuru Yutaka, Miyauci Sumitaka, Matsunaga Morio

A 305

核生成における二次元核と三次元核の役割

職業訓練大学校　牧野徹，○青柿良一

［概要］電析過程を下地表面への平面的析出過程である二次元核成長と垂直方向への析出過程である三次元核成長の2つの過程に分けて考えてみることができる。このうち二次元核の成長部分は溶液側の析出イオンが下地金属から電子をもらって金属原子として析出する部分であるから、要するに活性点の集合体としての活性領域であると言える。従って一端析出が初められた部分であっても、その後析出面が酸化や不純物の吸着により不活性化されることがあるから、単に結晶核の占有面積を求めてもここで言う"真の"活性二次元核の面積とは一般的に一致しない。またこのような観点に立つと三次元核表面上にも常に反応の場としての活性二次元核部分が存在することになる。

活性二次元核上での三次元核の成長は析出原子と溶液側の析出イオンとの間で生じる局所的な正逆反応のすれによる空間的なゆらぎの発達により生じると考えることができる。この考えにより三次元核成長の条件と成長速度の時間的な挙動を定量的に知ることができる。

ところで、このような三次元核成長の場としての二次元核の性質を表わす量として、活性領域の全面積に対する占有率を定義する。その上で占有率を色々変化させた場合の三次元核の成長の様子を計算機を用いて求めてみた。図1は表面が比較的きれいで占有率が比較的大きいと考えられる場合であり、核はランダムに分布する傾向をもつ。しかし図2のように表面がよごれて占有率が低下している時には核はじゅず状のつながりを持った特異な分布を示すことが見出された。

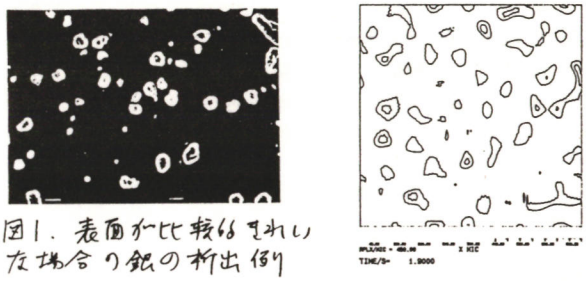


図1．表面が比較的きれいな場合の銀の析出例

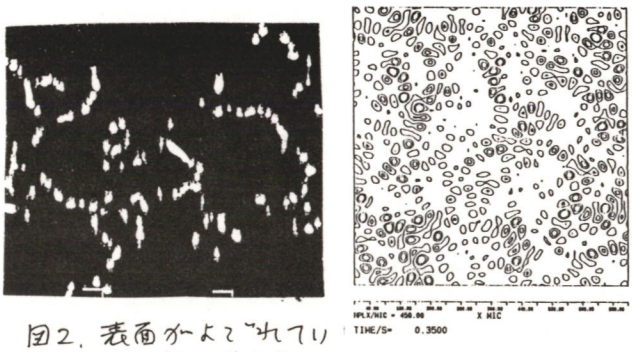


図2．表面がよごれている場合の銀の析出例

T. Makino , K. Aogaki

A 306

亜鉛－鉄族合金の溶出挙動

（関東学院大工）　山下嗣人，○羽賀　昇

1．目的

亜鉛被膜は従来より鉄鋼の防食用として用いられてきた。しかし近年、塩害および酸性雨など種々のｐＨ域による鉄鋼の腐食が問題となっており、一方では耐食性の向上を目的とした亜鉛－鉄族系合金被膜が注目され、一部に実用化されている。そこで本報ではｐＨの異なる各種溶液中における亜鉛－鉄族系合金の溶出挙動を電気化学的測定法より検討した。

2．方法

電解液は3.5%NaCl，H_2SO_4(pH4)，sat.$Ca(OH)_2$および7 mol/lKOHを用いた。液温はそれぞれ30℃とした。作用極は99.99%圧延亜鉛板，Zn-Fe合金(Fe12%)およびZn-Ni合金(Ni8%)を用いた。以上の条件下で電位走査法，回転電極，Ｘ線回折およびＳＥＭ観察より亜鉛－鉄族系合金の溶出機構を検討した。

3．結果

電位走査法より得られた各浴における腐食速度(i_{corr})を表１に示した。各pH域においても合金の腐食速度は亜鉛のそれより小となり、H_2SO_4および$Ca(OH)_2$浴において特に防食性に良好であるものと推定された。またNaCl浴における腐食速度は亜鉛と合金の間に顕著な差は見られなかった。次に重量減測定法より得られた４週間後の溶出重量を表２に示した。各浴共に合金の溶出量はきわめて少なく、特にZn-Ni合金において顕著なものであった。なお、$Ca(OH)_2$浴においてこの耐食性の向上は特に良好なものであった。よって、セメント系の中での鉄筋腐食の問題に対して、亜鉛－鉄族系合金を用いることはきわめて有望なものであると思われる。また、Ｘ線回折より配向を調査した結果、合金の場合はη相が優先して溶出することが得られた。次にアルカリの中での亜鉛－鉄合金の溶出機構を回転電極法より調査した。速度論的電流より得られたターフェルプロットから交換電流密度（i_o）およびTafel b係数を解析した。i_oは合金において顕著に小となり、先の結果を支持するものであった。また、Tafel b係数は合金化により亜鉛の約1/3となり、溶出反応機構に違いがあるものと推定した。

したがって、さまざまなpH域の溶液における亜鉛－鉄族系合金被膜の耐食性は良好となることが認められた。なお、以上の結果はＳＥＭ観察においても確認された。

Table 1 Corrosion rate. ($\mu A/cm^2$)

solution	Zn	Zn-Fe	Zn-Ni
NaCl	2.6×10^{-2}	1.6×10^{-2}	9.6×10^{-3}
H_2SO_4	1.1×10^{-1}	1.3×10^{-5}	———
$Ca(OH)_2$	1.2×10^{-1}	3.9×10^{-4}	2.6×10^{-4}
KOH	1.3	6.4×10^{-1}	9.0×10^{-1}

Table 2 Weight loss after 4 week. (mg/cm^2)

solution	Zn	Zn-Fe	Zn-Ni
NaCl	54	48	27
H_2SO_4	69	49	25
$Ca(OH)_2$	50	29	11

T．Yamashita，N．Haga

A 307　ハロゲン亜鉛電析における無機系添加剤の挙動

（関東学院大工）○羽賀　昇，山下嗣人

1．目的

亜鉛は活性金属であるため樹枝状晶を形成しやすく、均一電析となりにくい。特にこの挙動はハロゲン浴において顕著である。しかしハロゲン水溶液からの亜鉛電析は古くから表面処理および亜鉛ハロゲン二次電池の充電などに用いられており、均一電着性を高める方法の一つとして各種添加剤が使用されている。そこで本報においてはハロゲン水溶液からの亜鉛電析過程における無機系添加剤の挙動を各種電気化学的測定法より解析することを目的とした。

2．方法

電解液は支持電解質2mol/lNH_4Clを含む3mol/l$ZnBr_2$でpH2.5，液温30℃とした。添加剤として0～1X10^{-3}mol/l$SnCl_2$および0～5X10^{-4}mol/l$PbBr_2$を用いた。また電極は圧延亜鉛板および電析亜鉛板を用いた。以上の条件下で電位走査法，界面インピーダンス法，回転電極法およびＳＥＭ観察より亜鉛電析過程に与える無機系添加剤の影響を調査した。

3．結果

電位走査法より得られたカソード分極曲線は添加剤により影響を受けることが認められた。そこで界面インピーダンス法より電析反応の律速過程を調査した。添加剤の有無にかかわらず軌跡形態には容量性半円と誘導性半円が得られた。これらより解析した電荷移動抵抗(Rc)および吸着抵抗(Rads) は過電圧の増加と共に減少し電位依存性を示した。また、Rads/Rcは過電圧の増加に伴い１以上となり、電荷移動過程律速から吸着過程律速へと変化することが認められた。図１はRcと添加剤濃度の関係を示した。それぞれ微量添加によりRcは増加するが、過剰添加は逆にRcを減少させ、特に1x10^{-3}mol/l $SnCl_2$ 添加浴のRcは無添加浴より小となり、均一電着性に劣るものと推定された。図２はそれぞれの添加剤を共に添加させた浴から得られたRcの過電圧依存性を示した。共存添加浴のRcはそれぞれ単一添加浴のほぼ中間に位置した。したがって、Rcの大となる各添加剤を共存させても一層の均一電着性の向上は望めないものであった。このように添加剤は電析反応速度に影響を与えることが認められたため、つぎに回転電極法より反応機構を解析した。交換電流密度は無添加＞Sn添加＞Pb添加の順に小となり、反応速度が抑制されることが認められた。またTafel b係数は添加剤の有無にかかわらず約120mVとなり反応の素過程には差異がないものと推定された。

したがって、無機系添加剤は電析速度のみに影響を与えることが認められ、このことはＳＥＭ観察により確認された。

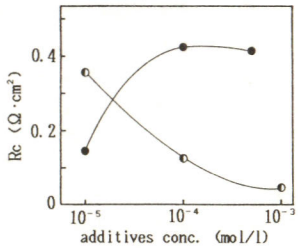


Fig.1 Relation between Rc and additives conc.
◐:Sn , ●:Pb

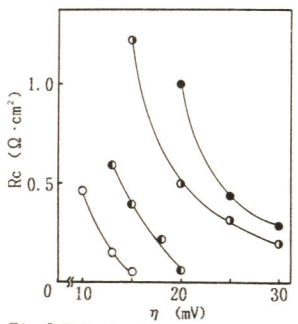


Fig. 2 Relation between Rc and η.
○ Non , ◐ Sn
● Pb , ◑ Sn+Pb

N. Haga, T. Yamashita

A 308　金電析皮膜におよぼすパルス電流の影響

（山王鍍金株式会社）○岩城泰彦，荒巻芳幸　（関東学院大学工学部）伊藤政昭，山下嗣人

1．目的

近年エレクトロニクスの急速な進歩に伴い、接点端子などに用いられている金電析被膜に対しても高い信頼性が要求されてきた。金電析被膜に対して要求される物性としては高い電気伝導性と高耐食性が挙げられる。このような物性の向上に対して近年多くの金属でパルス電流の使用がなされ、良好な成果が得られている。そこで本研究では金電析被膜の物性向上に対しパルス電流の使用を試み、またパルスファクターと物性との関係を調査し以下の知見を得た。

2．方法

電解液は$KAu(CN)_2$(Auとして4g/l)、クエン酸およびクエン酸３ナトリウムにてクエン酸イオン濃度120g/lを添加し、pHは添加する塩の比を変化させ4.2に調整した。また硬化剤として$CoSO_4$(Coとして0～1g/l)を添加した。液温は40℃とし、これらの条件下でデューティーサイクル(θ:0.5～0.9)，周波数(f:0.1～10Hz)，平均電流密度(i_{av}:2～10mA/cm^2)，通電電流密度(i_p:4～20mA/cm^2)でパルスファクターを変化させ、5Coulombの電解を行ない、分極過渡現象さらに得られた被膜の物性をケイ光Ｘ線微小膜厚計および電子顕微鏡観察から調査した。

3．結果

パルスによる電析膜厚は直流と同一のi_{av}においては減少し、同一のi_pでは条件により逆に増大する傾向が見出された。前者は通電電流値がパルスにおいて大であることに起因し、後者は遮断時における濃度勾配の緩和および反応抑制吸着物質の脱離に起因すると考えた。またi_{av}およびi_pの増加は本実験の範囲で全て膜厚を低下させた。

膜厚分布に対するパルス電流の効果を調査するため、サンプルのエッジ部と中心部との膜厚差を平均膜厚で除しエッジ効果指数(e.e.n.)を算出した。図1はi_{av}に対する変化を示した。i_{av}の増加に伴いサンプル上部は薄く、下部は厚くなることが見出された。よって高いi_{av}の使用は均一膜厚性を低下させるものであった。

さらにコバルト濃度を変化させ分極過渡現象を調査し、興味ある結果が得られた(図2)。通電時の過電圧(η_{on})はコバルト濃度の増加に対しほぼ一定の値となった。一方、遮断末期の過電圧(η_{off})はコバルト濃度0.1g/l以下では著しく減少した。このことからコバルトは電気二重層の放電容量に大きく関与していることが見出され、コバルトの関与する吸着種の存在[1)2)]が示唆された。

目視観察より良好な電析皮膜を得られる条件を見出し、その条件におけるSEM写真を図3に示した。これらの条件で得られた皮膜は直流に比べ、よりピンホールのない光沢状態であった。しかし他の条件下での諸物性は必ずしも直流電解に優るものではなく、パルス電流の適用は良好なもののみではなかった。

なお、リン酸系中性浴におけるパルス電流の効果についても発表する。

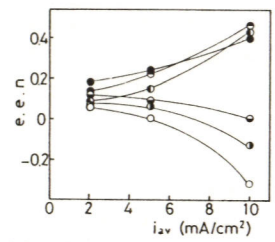


Fig.1 Relation between edge effect number(e.e.n.) and i_{av}.(∂=0.9)
top : ○:f=0.1Hz,◑:f=1Hz,◒:f=10Hz
under: ●:f=0.1Hz,◐:f=1Hz,◓:f=10Hz

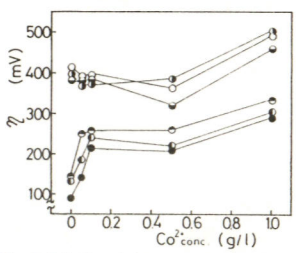


Fig.2 Relation between overpotential and Co^{2+}conc.(i_{av}=10mA/cm², f=1Hz)
on : ○:∂=0.5,◑:∂=0.7,◒:∂=0.9
off: ●:∂=0.5,◐:∂=0.7,◓:∂=0.9

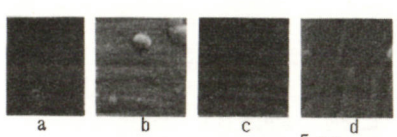


Fig.3 SEM of deposited gold surface.(i_{av}=5mA/cm²)
a:D.C　b:f=0.1Hz,∂=0.5
c:f=0.1Hz,∂=0.7　d:f=10Hz,∂=0.7

1)P.Wlkinson,Trans.Inst.Metal Finishing,59,57(1981)
2)Y.Okinaka et al.,J.Electrochem.soc.,125,1745(1978)

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

A 309　鉄の電析条件と形態

京都大学工学部　°森谷公一，伊藤靖彦，高　義雄，大石　純

1．目的：筆者らは，放射性同位元素^{59}Feを含有する鉄試料を作製する一手法として，微量の^{59}Feを含んだ塩化第一鉄から電析によってこれを得る方法について検討してきた。この場合，比放射能の高い電析試料を得るためには，できるだけ希薄な溶液からの電析が必要となる。しかし，実用的にみて妥当と思われる表面状態の電析を行うためには，現在のところ0.1モル/l程度より以上の濃度が必要である。さらに希薄な溶液から望ましい表面状態の電析鉄を得るためには，電析条件と電析状態との関連についてのいま少し詳細な検討が必要と思われる。電析状態を支配する因子は種々挙げられるが，今回は特に電流密度や電流波形の影響に焦点をあてて検討を加えることにした。

2．方法：電解浴には塩化第一鉄水溶液を用い，これを 100ml 保温管付きビーカーに入れた。相手極には高純度鉄(99.9%，15 cm^2)を用い，陰極銅板上に鉄を電析させた。電析基板は，前もって硝酸によるエッチングをし，常に一定の清浄な面を保った。電析に際してはアルゴン吹込みによって脱酸素を十分に行い，マグネティックスターラーで攪拌した。電位測定用の参照極には銀－塩化銀電極を用いた。種々の条件で一定量電析した試料を SEMで観察し，必要な場合にはバンデグラーフ型加速器を用いた PIXE や RBSで純度や厚みを測定した。電析条件としては電流密度や電流波形の影響に焦点をあわせたが，一方，比較のために微量銀イオンの添加による電析形態の変化についても検討した。

3．結果：まず塩化第一鉄濃度を 0.01モル/l に設定し，60°C で電析する場合の，電流密度の影響を検討した。 2mA/cm^{2}では，電流効率も 90%以上と高く，緻密な電析面が得られた。しかし，電流密度を10mA/cm^{2}まで上げると，電流効率は依然として 90%以上と高いもののムラの多い電析状態となり，電解液が汚れやすくなる。さらに20mA/cm^{2}にまで上げると，電流効率は数% と低下し，電析形態も泥状となる。用いた電解槽の形状にも左右されるが，少なくとも緻密な電析面を得るための条件を見出すことができた。 2mA/cm^2 での電析初期において 50mA/cm^2，10秒間の予備通電を行うと，粒径がサブミクロンの微粒子で覆われた。これは，予備通電時の高過電圧によって基板表面上に結晶核が均一に多数生成したことによるものと思われる。 また，2mA/cm^2 で予備通電を行わない場合でも，微量の銀イオンを電解液中に添加することによって粒径を小さくすることができる。(1) 他の電析条件はすべて同じとし，PIXEによって微量の銀の共析が検出されていることから，この現象も，先に析出した微量の銀が結晶核となって鉄の均一電析を促したとすれば理解できる。1モル/l と高い濃度からの電析では，10mA/cm^{2}と比較的高い電流密度でも，これら特別の操作なしで多数の結晶核を発生させ，緻密な電析面を得ることができた。

(1) 森谷公一，伊藤靖彦，田崎誠司，大石　純，電気化学協会第52回大会講演要旨集，P.295 (1985)

K. Moritani, Y. Ito, Y. Taka, J. Oishi

A 310　溶融ハロゲン化物からのタングステンおよびタングステンカーバイドの電析

京都大学工学部　°矢部秀毅，伊藤靖彦，江間恵子，大石純

1．目的：筆者らは，溶融フッ化物および塩化物を媒体とし，これにタングステンや炭素のオキシアニオンを溶解させ，電気化学的手法によってタングステンやタングステンカーバイドの合成を試みてきた。本研究では，さらに進んで，タングステンのイオンの濃度や形態，さらには酸化物イオンの濃度による電析物の析出形態や組成への影響を定量的に把握するため，ジルコニアセンサーを用いて溶融フッ化物中でのタングステン酸イオンの解離定数K

$$WO_4^{2-} = 4O^{2-} + W\ (VI)$$

を求めた。またこのデータを用いて各種イオン濃度を把握しながら電析を行い，酸化物イオンによる電析物への影響も調べた。

2．方法：電解質には十分に真空乾燥させたLiF-KF共融塩や，LiCl-KCl共融塩を使用した。電析に際しては，973Kの温度で，K_2WO_4やK_2CO_3を0.1～2.0mol%程添加し，タングステンの還元電位より卑な電位にして，カソードのニッケルやタングステン板上に電析させた。また973Kのフッ化物中でのタングステン酸イオンの解離定数は，K_2WO_4 を添加していった時のジルコニアセンサーの電位から求める方法と，あらかじめ一定量のK_2WO_4 を添加しておき，O^{2-}で滴定しジルコニアセンサーの電位変化から求める方法の２通りを用いて算出した。

3．結果：Fig.１にLiF-KF(973K)中でタングステン酸イオンの解離定数を求めた時の実験結果を示す。この図は，縦軸にアルカリ金属に対するジルコニアセンサーの電位を，横軸に添加していったタングステン酸の濃度を取ってプロットし，コンピューターによってカーブフィッティングしたものである。白丸が測定値，実線はK=5x10^{-12} とした時の計算値である。このようにした数回の実験結果より，K=5(±1) x10^{-12}（モル分率単位）と求めることができた。Fig.２には酸化物イオンの電析物への影響を調べるため，973Kのフッ化物において [WO_4^{2-}]=9.7x10^{-4}，[W(VI)]=3.2x10^{-5}，[O^{2-}]=3.5x10^{-3}で，0.2Vvs.Li,K/Li$^+$,K$^+$の条件で電析させたタングステンのSEM像を示す。多孔質状のタングステンの得られたことがわかる。

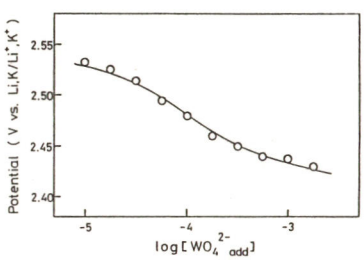


Fig.1 Potential - log[WO_4^{2-} add] curve in molten LiF-KF. (K=5x10^{-12}, [O^{2-} initial]=1.3x10^{-4} mole fraction, zirconia constants:E_0=2.17V,K'=0, 973K)

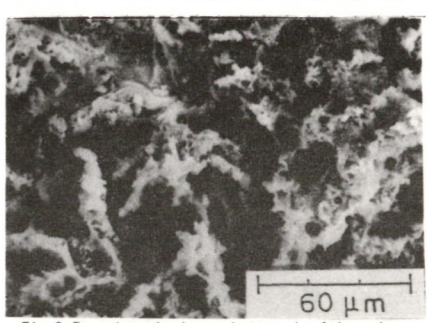


Fig.2 Scanning electron micrograph of tungsten. (LiF-KF, [WO_4^{2-}]=9.7x10^{-4}, [W(VI)]=3.2x10^{-5}, [O^{2-}]=3.5x10^{-3} mole fraction, deposition potential: 0.2V vs. Li,K/Li$^+$,K$^+$)

H. Yabe, Y. Ito, K. Ema, J. Oishi

A311　溶融炭酸塩中の浴組成と金属の腐食挙動

東京理科大学理工学部　○藤本延和，小浦延幸

1.目的　次世代燃料電池の有力候補である溶融炭酸塩型燃料電池の実用化において、最も大きな研究課題の一つに、溶融塩電解質による電池構造材料の腐食の問題がある。本研究では、溶融炭酸塩中での金属の腐食挙動の基礎的知見を得るため、溶融塩組成と金属腐食との関係について、交流インピーダンス法による解析を行なった。

2.方法　浴は、Table 1に示したような各種組成のLi_2CO_3－K_2CO_3系混合溶融塩を用いたが、Li_2CO_3とK_2CO_3を所定量混合して２００℃で一昼夜真空乾燥した後、CO_2雰囲気で溶融した。この浴に研磨・脱脂した金属試料を浸漬し、１気圧CO_2雰囲気で測定を行なった。交流インピーダンス測定は周波数応答分析器により５kHz～２０mHzの範囲で行ない、測定データは直接マイコンに取り込んで解析した。なお、ＭＤ法コンピューターシミュレーションには分子科学研究所の大型計算機を使用した。

Table 1 Bath composition(mol%)

	Li_2CO_3	K_2CO_3
I	80	20
II	62	38
III	43	57
IV	31	69

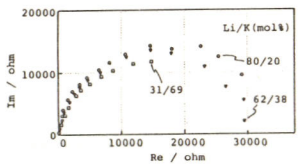


Fig.1 Complex-plane plots of Au electrode. 650°C, latm CO_2

3.結果　この系で最も安定な金属の一種であるＡｕについて、インピーダンス測定を試みた。明らかにＬｉ量により腐食挙動は変化し、浴中のＬｉ量が多いほど反応抵抗は大となった（Fig.１）。

一方、浴中に浸漬したＦｅ－25%Ｃｒ鋼試料の自然電位の経時変化を測定したところ、いずれの組成においても浸漬直後、電位は急激に貴な方向へ立ち上がった後、しだいに一定の電位になった。またＬｉ含有量の多い組成ほどその自然電位はより貴となる傾向が見られた。そこで、交流インピーダンス測定により、Ｃｏｌｅ－Ｃｏｌｅプロットを描かせたところ、Fig.２のように得られた。

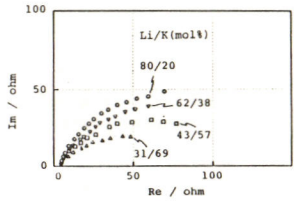


Fig.2 Complex-plane plots of Fe-25Cr electrode. 650°C, latm CO_2

同じくＦｅ－25%Ｃｒ鋼の腐食電流i_cの経時変化を求めてみた（Fig.３）。浴中のＬｉ濃度が大きくなるにしたがって、i_cの値は小さくなることがわかった。測定後の金属試料表面は明らかにＬｉの含有量の大きい浴ほど侵食の度合は大きくなっており、浴中のカチオンあるいは浴構造そのものが腐食に何らかの影響を及ぼしていると考えられた。そこで、ＭＤ法コンピューターシミュレーションによって浴構造の解析を行ない、腐食挙動と結びつけることを試みた。

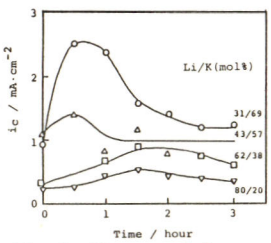


Fig.3 Change of i_c for Fe-25Cr electrode. 650°C, latm CO_2

N.Fujimoto, N.Koura

A312　ＲＲＤＥ法を用いた不働態クロム電極上での酸素還元反応の研究

小山工業高等専門学校　°奥山　優、福田孝之、糸井康彦

１．緒　言

酸素還元反応は燃料電池の正極としてばかりでなく、腐食系のカソード反応源として極めて重要である。　しかし、その反応機構は金属により異なることなど複雑であり、特にステンレス鋼の成分である鉄族元素の金属表面には強固な不働態皮膜が生成し、その酸素還元反応に対する役割が未だ明らかとなっていない。　著者らは Fe, Niについて既に研究を行なっており、今回は Crを取り上げ、不働態化したクロム電極上での酸素還元反応に対する皮膜の役割を中心に検討した結果を報告する。

２．実験方法

測定には回転リングーデイスク電極法を用いた。　本法は白金極をディスク電極（径３㎜）とし、酸素ガスを発生させ、試料であるクロム（99.9%ダクタイルクロム：東洋ソーダ製）をリング電極（内径４㎜、外径６㎜）としてリング電極上で酸素還元をさせる方法である。　溶液はホウ酸－ホウ酸ソーダ系溶液で、分極測定にはデュアルポテンショスタットを用いた。Ｃｒリングはあらかじめ -1.5 Vで１時間カソード還元を行ない、後、所定の電位で 30分アノード酸化を行ない、不働態化した。　供給酸素ガス量は白金ディスクの電位を設定することにより、電流値としてコントロールした。　酸素還元は電位スウィープまたはステップ法によっておこなった。

３．実験結果

Fig.１は白金ディスク電流（酸素発生電流）を種々変えた時のそれに応答する不働態化クロム・リング電極（0.4 Vで酸化）のカソード分極曲線である。　-0.2 Vより卑な電位では飽和した分極曲線を示すが、約-0.6 Vを境にそれよりも貴な電位領域では捕捉率（=-Ir/Id）は低く、卑な電位領域では大きな値を示す（Fig.2）。　前者では電子伝導性皮膜による還元能の低下、後者ではの部分的な還元による皮膜の性質の変化により、還元能が上昇するものと考えられる。

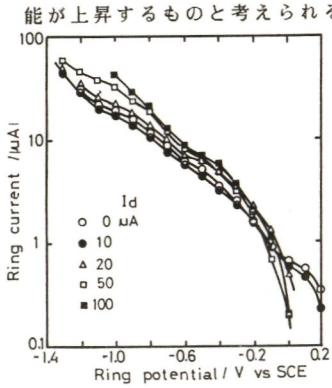


Fig.1 Cathodic polarization curves of passivated Cr ring for oxygen reduction at various disk currents in pH8.39 solution

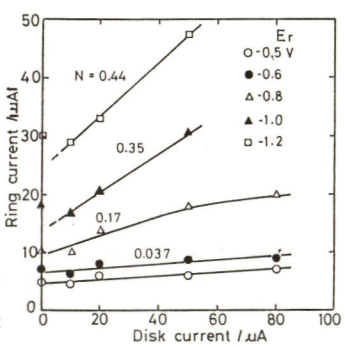


Fig.2 Relation between disk and ring currents at various ring potentials in pH 8.39 solution

M. Okuyama, T. Fukuda, Y. Itoi

A 317

コンクリート中の塩化物イオン分析法（I）

長岡技術科学大学　工学部　山田明文　程内和範　○荒川　豊　奥田弥生

1．目　的

コンクリート中の塩分による鉄筋の腐食が社会問題となっている今日、フレッシュコンクリート中の塩分の管理分析が重要な課題となっている。演者らは、塩化物イオンとクロム酸銀との置換反応により生ずるクロム酸イオンの可視部吸光度を測定することにより塩化物イオンの間接定量法を試み、フレッシュコンクリート中の塩化物イオンの管理分析への適用性について基礎的研究を行なった。

2．方　法

塩化物イオンの一定量を含むセメントろ液に、中和剤として0.1Nの硝酸を加え、さらにクエン酸ナトリウム緩衝溶液を加え、pH7とした。この溶液にクロム酸銀を加え2分間激しく振り混ぜた後、ろ過し、ろ液に4Nアンモニア水を加え 405nmの波長で吸光度を測定した。この測定値をあらかじめ標準塩化ナトリウム水溶液で作製した検量線に適用することにより塩化物イオンの定量法としての適用性の確認を行なった。

3．結　果

a．原理：クロム酸銀は、塩化物イオンを含む水溶液中で次に示す置換反応を行ないクロム酸イオンを遊離する。

$$2Cl^- + Ag_2CrO_4 \rightarrow 2AgCl + CrO_4^{2-}$$

このクロム酸イオンを 405nmの波長で吸光度測定し塩化物イオンを間接定量した。

b．定量範囲：0-80ppmの塩化物イオンを含む標準溶液において、置換したクロム酸イオンの吸光度を 405nmで測定したところ、0-70ppmの範囲で良好な直線性が得られ、これを定量範囲とし、検量線を作製した。

c．置換時のpHの影響：pH12-13のセメントろ液中でクロム酸銀が過剰に溶解することからクロム酸銀の解離に及ぼすpHの影響について調査したところ置換時における最適なpH範囲が、pH6.5-9.0であることがわかった。さらに、この範囲内への中和には0.1N硝酸、緩衝溶液としてクエン酸ナトリウム－水酸化ナトリウム緩衝溶液が適することがわかった。

d．セメントろ液自身の吸光度の影響：クロム酸イオンの可視部吸収スペクトルは、370nm付近に極大を有しており、これはセメントろ液自身の可視部吸収スペクトルとほぼ同形であることがわかった。すなわち、吸光度測定の際にはセメントろ液を含む空試験溶液を対照として測定する必要があることがわかった。

e．分析精度および適用性：試料は、セメントろ過液に一定量塩化ナトリウムを加えた溶液A、標準塩化ナトリウム溶液で練ったセメントろ液Bの二種類用意し、その濃度範囲はJASSの塩分総量規制値300g/m³（単位水量を132Kg/m³としたとき[Cl⁻]で 0.23wt%）の前後に振り分け 0.06-0.6wt%とした。これらの試料に本法を適用したところ、基準値に対する相対誤差は±5%以内であり、これはJASSの評価基準±10% 以内を満足するものであった。

A. Yamada, K. Hodouchi, Y. Arakawa, Y. Okuda

A 318

孔食におけるゆらぎの成長過程

職業訓練大学校　石井裕，牧野徹，○青柿良一

〔概要〕 耐食性金属の腐食において不働態皮膜の役割は単に下地金属の溶解を阻止する点にあるのではない。完全に耐食性を保証する為には金属表面は100%一分の隙もなく皮膜に覆われていなければならないが一般的に言ってこのような何ら欠陥の存在しない皮膜を考えることは不可能であり、従って通常は何かしら下地金属の露出した部分が存在することになる。その場合、皮膜は自分が覆っている部分の下地を保護する役割とともに界面近傍の電気化学的環境を整える役割をはたしている。このうち後者については露出した下地面の溶解が進行するか否かという孔食進行条件を決定する上で重要な働きをする。即ち、その条件の解析から下地金属が溶解する臨界孔食電位やこの電位を一たび越えた電位を与えられた場合の下地金属の溶解速度を知ることができる。

それではもう一つの役割である皮膜による下地金属の直接的な保護についてはどうであろうか。この点を明らかにする為に皮膜の量を決めるパラメーターである被覆率を色々変化させた時の表面形状を計算機を用いて調べてみた。もちろん被覆率θは平均量であるから、実際の表面で皮膜がどのような分布をするかについては何も言えない。そこで皮膜がランダム性を保ちながら分布しているものとしてその効果を導入した。図1は下地溶解の速度を上回る速さで表面を皮膜が覆っていく場合であり、このときは表面形状変化はほとんど生じない。一方、図2に示すように皮膜が急激に破壊していく場合にはそれに伴って表面の溶解が進行してゆくことになる。

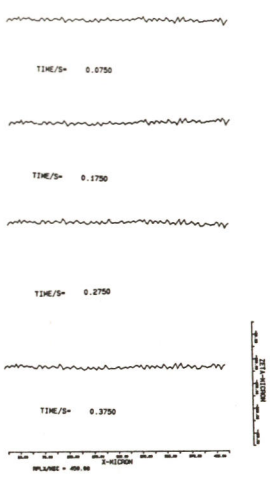


図1．不働態化が急速に進行する場合の表面形状の時間変化

$\theta = 0.8 \rightarrow 1.0$

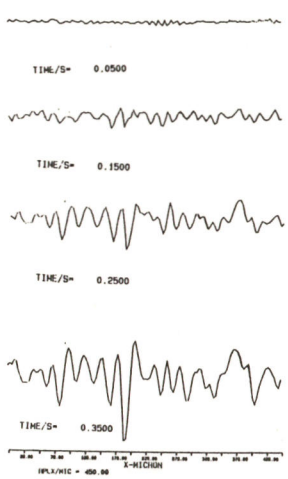


図2．不働態皮膜が急速に破壊する場合の表面形状の時間変化

$\theta = 1.0 \rightarrow 0.8$

H. Ishii, T. Makino, R. Aogaki

A 319

確率過程としてのアルミニウムの孔食発生

大阪大学工学部　柴田俊夫、日本電装　首藤正俊

目的　アルミニウムはその表面酸化皮膜によって保護され優れた耐食性を示すが、環境中に存在するハロゲンイオンによって孔食を生ずる。孔食の発生はランダムな事象であり、孔食電位や孔食発生誘導時間がばらつきを示すにも拘らず、その確率統計的性質についての研究は少ない。本研究はアルミニウムの孔食発生の示す確率統計的性質を確率過程論に基づいて解析することを目的とする。

方法　純Al(99.99%)を試料として用いた。多点式孔食試験装置を用いて12個の試験片について同時に、動電位法による孔食電位および定電位における孔食発生誘導時間を測定した。試料表面は6/0の乾式エメリー紙にて研磨後、アルミナバウダーにてバフ研磨し、これを直ちに実験に供した。研磨後の試験片を窒素飽和の3.5%NaCl溶液中に浸漬し、臨界孔食電位よりも0.4V卑の電位で600s保持しアノード皮膜を予め形成させ、これを出発表面として、その後孔食電位および孔食発生誘導時間を測定した。実験温度は288K、298K、303K、313K、および323Kとした。

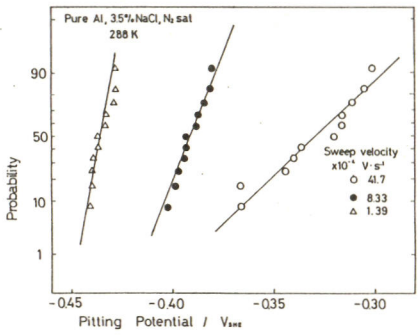


Fig.1 孔食電位の正規確率プロット

結果　Fig.1に示すように、孔食電位の測定値の分布は正規分布に従い、その平均値(E_M)および分散は電位移動速度Vに依存する。

すなわち　$E_M = (V/\alpha)^{1/2} + E_{crit}$　(1)

で表される。一方定電位における孔食発生誘導時間の分布は、いくつかの確率過程モデルのうちの単純死滅確率過程がm個並列に結合した確率過程モデルから導かれる次式

$$P = 1 - (1 - \exp(-\lambda(t - t_0)))^m \quad (2)$$

に従うことが明かとなった。ここで Pは残存確率であって、総数Nのi番目の順序値についてP = i/(1 + N)である。λは孔食発生速度、t_0は潜伏時間である。 Fig.2に示したように(2)式は実測値と良く適合し、図より求められたλおよびt_0は次式のように電位の関数となることが明かとなった。

$$\lambda = \alpha(E - E_{crit}) \quad (3), \quad t_0 = t_{00}\exp(-aE) \quad (4)$$

λ およびt_0の温度依存性から求められた活性化エネルギーはそれぞれ20.7、11.1kJ/molとなった。また得られたmの値から、孔食発生過程が単独のプロセスではなく、2から10個の単独のプロセスの合体によって進行するものと考えられる。

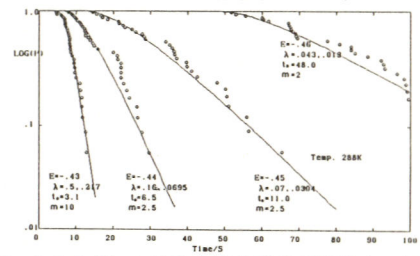


Fig.2 (2)式による孔食発生誘導時間分布の解析

T. Shibata and M. Sudo

A 320

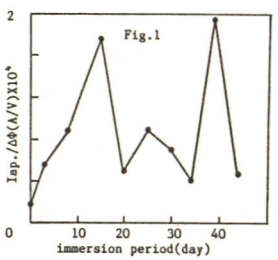
塗膜下の金属腐食に関する研究

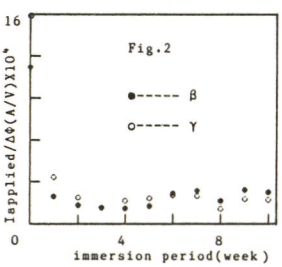
九州工業大学　工学部　°謝　剛，関東貞雄，高上偉一，松永守史，細川邦典

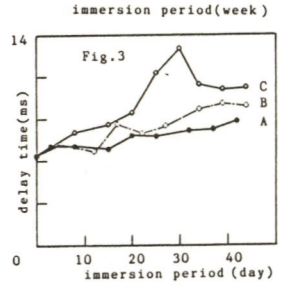
1、目的: 一般にAl-Zn合金めっき鋼板はZnめっき鋼板に比べて耐食性が優れていることが知られている。しかしながらAl-Zn合金めっき鋼板に塗装を施すと、塗装と下地との密着性、特に塗装鋼板の端面からの剥離が問題になっている。塗装の密着性を向上させ、塗装鋼板の長寿命化のためには、新しい化成処理の開発、塗料の改質等が必要である。そこで、Al-Zn合金めっき鋼板とZnめっき鋼板で塗膜下で起こる腐食を調べ比較検討を行った。また、膜下で起きる変化の測定方法として相関光音響分光法(CPAS)の有用性も検討した。

2、実験:実験に供した試料はZnめっき鋼板(A)、5%Al-Znめっき鋼板(B)、55%Al-Znめっき鋼板(C)に適当な化成処理を施し、塗装したもの(20×20)である。各種の試料は、さらに次の3つのtypeに分けた。すなわち塗装面中心に長さ1cmのcross cutを入れたもの(α)、裁断機で塗装の裏側から切ってできたもの(β)と表側から切ってできたもの(γ)とした。供試部分以外の部分は、フロンテックスでシールした試料を空気開放下で、50℃の人工海水または常温の3%NaCl水溶液に浸漬し、一週ごとに分極抵抗を測定した。また、α試料についてはCPASで遅れ時間を測定し、その経時変化を調べた。

3、結果: (1)α試料については、いずれの試料のIap./ΔΦ値は時間経過と共に振動する。これは”腐食→生成物被膜→塗膜の剥離→腐食”というモデルと推測される(Fig.1)。A,B,Cの間に大きい差は見られなかった。なお、各試料とも、βとγのIap./ΔΦは浸漬直後かなり大きな差が見られたが、時間と共に、Iap./ΔΦは減少し、両者の値は等しくなった(Fig.2)。これは塗膜が剥離しても、端面の部分で付着している限り、その剥離部分の測定電流への寄与は小さいと考えられる。(2)時間が経つと切口に沿って塗膜にblisterができた。その度合はα試料について、A<B<Cという順番になり、 CPASの結果と一致している。(1)の結果と合わせて考えると、化成処理の効果だと言える。blisterはγの方がβより多かった。これはγの場合では、水が切口から下地／膜の界面に浸透して、界面にある電解質を溶かして、浸透力が働くからである。(3)各種のα試料について、CPAS法で遅れ時間を測定した(Fig.3)。結果はblister外観とよく一致している。したがって、CPAS法は塗装金属の塗膜の剥離の情報を得るための有効な手法の一つとして期待できる。







G.Sha, S.Kanto, R.Takeue, M.Matsunaga, K.Hosokawa

A 321　アルゴンガスレーザーを用いたＰＡＳによる塗膜劣化位置の検出

東京工業大学　工学部　°西方　篤　　服部　哲也　　水流　徹　　春山　志郎

目的　塗装鋼板の塗膜劣化過程を評価するにあたって、演者らは、塗膜劣化に伴って変化すると考えられる塗膜または塗膜－金属界面の光吸収特性、あるいは、塗膜、界面、金属中での熱または格子振動の伝播特性の変化を、ＰＡＳ信号の変化として測定、検討してきた。本報告では、前報までの測定系を一部改良し、光源にアルゴンガスレーザーを用い、検出器に高感度マイクロホンを用いることにより、塗膜劣化過程および劣化位置をより高精度に検出することを目的とする。

実験　劣化過程の追跡：SS41鋼板（厚さ 0.5mm）に黒色つや消しアクリルラッカーを膜厚 50μmで塗布したもので、これを 0.5N NaCl に85時間自然浸漬後カソード分極しながら、試料中央部の１点につき、ＰＡＳ信号強度の変化と回路を流れる電流を継続測定した。

劣化位置の検出：試料は、SS41鋼板（厚さ 2.5mm）に灰色エポキシ系塗料を膜厚 25μmで塗布し、長期間食塩水中に自然浸漬させ塗膜下腐食を進行させたものである。この試料を光音響セルにセットし、試料表面中央部に 22mm X 22mmのレーザー光走査範囲を設定した。スポット径１mmのレーザー光を、2mm 間隔で走査し、試料表面上に 121点の測定点を取った。　試料の各位置に対するＰＡＳ信号の強度を、20,80,170,580Hz の４種類の断続光周波数で測定した。

結果　劣化過程の追跡：塗膜の劣化・吸水に対応するカソード電流の増加に伴って、多くの場合ＰＡＳ信号強度の減少が観察された。これは塗膜の吸水および塗膜－金属界面での水層形成・はく離による熱伝導特性の変化として説明されるが、それらを定量的に把握することはできなかった。

劣化位置の検出：Fig.1 で黒く示されたところが、目視観察によるふくれの位置である。　Fig.2 は、断続光周波数 580Hzで得られたＰＡＳ信号強度を10段階のタイルパターンで、試料表面の位置に対して示してある。タイルパターンは線の密度が増すほどＰＡＳ信号強度が低くかったことを表している。Fig.2 による信号強度低下位置は、Fig.1 の目視によるふくれの位置と非常によい一致を示している。　この時、ＰＡＳ信号強度の最大値と最小値との間には、約 900倍もの差があり、試料表面上のふくれに対して検出感度が高いことがわかる。この試料の場合には食塩水中から取り出して十分乾燥させてあるので、ふくれの中は空気であると考えられ、塗膜内で発生したＰＡＳ信号が、伝播に際してふくれ内で大きく減衰したために明瞭な差を生じたと思われる。またその他の断続光周波数で得られたＰＡＳ信号強度低下位置も、ふくれの位置とよい対応を示したが、断続光周波数が高くなるほど位置の分解能と検出感度が向上することが分かった。

なお、目視では確認できない程度の水を含むふくれについては、十分な検出感度が得られなかったが、今後断続光周波数を高くし、位相差を含めて評価することを検討中である。

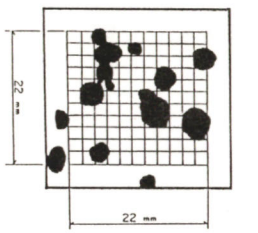


Fig.1 塗膜の劣化位置

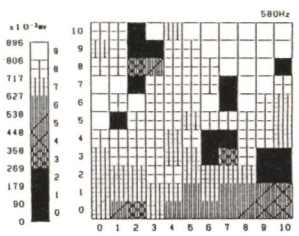


Fig.2 ＰＡＳ 信号強度の分布

A. Nishikata　T. Hattori　T. Tsuru　S. Haruyama

A 322　レーザーラマン分光法による金属腐食研究への応用例

北海道大学工学部　○大塚俊明、佐藤教男

1.はじめに　レーザーラマン分光法は、可視光散乱を用いた振動準位測定法であり、赤外光吸収分光法に比較して、容易に種々な環境下での測定ができる。ここでは、ラマン分光法の金属腐食研究の応用例として、100-150° Cでの鉄の乾食時に生成する酸化物層、ならびにチタンのアノード酸化時に生成する酸化物層を"IN-SITU"条件下で測定した例を報告する。

2.実験　用いたラマン分光装置は、日本分光工業製R-800T型であり、励起光としては、アルゴンイオンレーザーの514.5nmの光を用いた。"IN-SITU"乾食試験セルならびに電気化学セルは当日紹介する。

3.結果　図１は、鉄試片を、乾燥空気中、150°Cで酸化した時の表面酸化物層からのラマンスペクトルである。皮膜厚さはエリプソメトリーで測定し、24h酸化で16nm程度である。図のスペクトルは、マグネタイト Fe_3O_4のそれに対応しており、トレースとして、ヘマタイト α-Fe_2O_3のスペクトルが残っている。図は、皮膜の大部分がマグネタイトであることを示している。一方、水蒸気を含む空気で、酸化すると、少し異なるスペクトルが得られる。図２は、水蒸気を含む空気（水蒸気圧3.9×10^4Pa）で酸化した時のラマンスペクトルである。マグネタイトのラマンピークに加えて、ヘマタイトのピークが酸化時間とともに増加しており、水蒸気がヘマタイト生成を加速していることが推定される。

図２は、チタン電極をリン酸塩水溶液中、アノード酸化したときに得られる溶液中で測定した"IN-SITU"ラマンスペクトルである。図のスペクトル上には、145,400,515,ならびに640 cm^{-1}の位置に４本のラマンピークが見られ、このラマンスペクトルはアナタス型のTiO_2に対応している。この２つの例に示すように、ラマン分光法は腐食生成物"IN-SITU"同定法に利用しうる。

図１

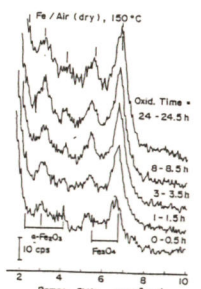
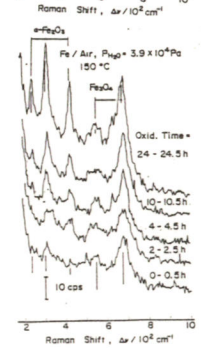


図２



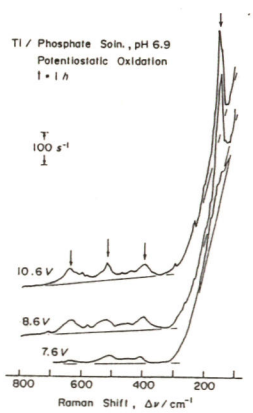


図３

Toshiaki OHTSUKA, Norio SATO

A 323　Cu-Cu/Cu_2O対ガルバニック電流への光の影響

三菱電機（株）材料研究所　　松岡　宏昌，瓦井　久勝

1．目的　室内環境での微小な腐食には、塩の付着とそ潮解が大きく関与すると考えられる。本報は、銅板表面にSO_2ガス等によって$CuSO_4$を生じ、これが潮解し、液滴を生じ腐食が起る場合を前提とし、Cu/$CuSO_4$系に対する光の影響について観察結果を中心に報告する。

2．実験方法　二枚の銅片（10×12）を1㎜の隙間をあけてアクリル板（物差し）に固定し、両銅片にまたがって、幅5㎜のろ紙を付着させたものを試料とした。（図1）　この銅片の一方（下部）を0.36M硫酸銅水溶液（飽和濃度の1/2）に浸漬し、他方（上部）はN_2置換した気相部分にさらされるようにセットした。（図2）　上部銅片はろ紙を浸上った硫酸銅溶液で湿潤し、約10分後に液絡状態となった。上下銅片を短絡状態で4時間放置後、銅粉を添加し（これまで明環境）　その後、明るさを変化させガルバニック電流、開路電圧の測定を行なった。

3．実験結果　図1は測定開始時の電極状態である。下部銅片にCu_2Oが生じている。（縁の無変色部はパラフィン被覆）図3に測定結果を示した。光源と試料との距離1m以内では、光源の接近とともに下部銅片に対し、アノーディック電流が急激に増加している。この測定結果では光源が1m以遠ではカソーデック電流であるが、光源接近による電流変化はアノーデック方向であった。図4に、回路の開閉、10KΩ抵抗の挿脱時の電流I、電圧Vの時間変化を示した。

4．考察　光照射による電流、電圧変化から図5のバンドモデルが推定される。Cuの仕事関数、Cu/Cu^{++}の電位からもこのバンドの勾配はうなづける。Cu_2O表面ではホールによってCu^+がCu^{++}に酸化されていると考えられる。液中のCu^+は低濃度であるから、濃度分極を受けやすく、電流、電圧の時間変化はこれに帰因するものと思われる。腐食の観点からはこの場合の光起電力はCuを防食する方向であることがわかった。

Ugo Bertocciは(JECS 1598 125 '78) 分極状態で光起電力が逆になることを報告しているが、フラットポテンシャルの上下でバンドの傾きが逆になるためであろう。

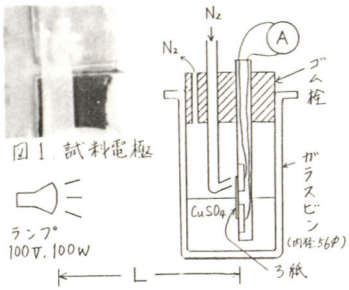


図1 試料電極

図2 実験状況

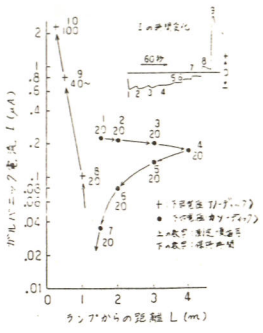


図3 明るさとガルバニック電流

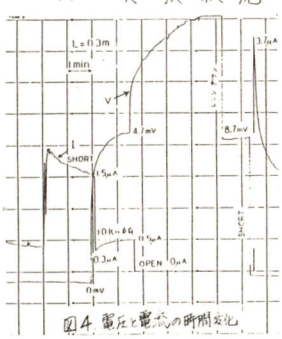


図4. 電圧と電流の時間変化

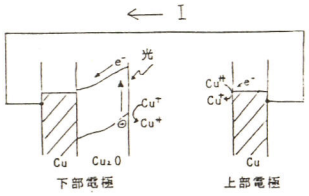


図5. Cu-Cu_2O/Cu^{++}のバンドモデル

松岡　宏昌（H. Matsuoka）　瓦井　久勝（H. Kawarai）

A 324　スペクトル解析による応力腐食割れに関する研究

大阪府立大学工学部　山川宏二，梶田直幸，平山隆一

1、目的

耐食性金属材料は、種々な環境下で応力腐食割れ（ＳＣＣ）により破断するという致命的な欠陥を有している。このため数多くの研究がなされてきたが、その発生機構はほとんど解明されていない。この原因の１つは、ＳＣＣが発生、伝播する過程を確実にモニタリングする手法が現存しないためである。そこで、本研究では、腐食電位に含まれる電気化学的ノイズに着目し、それをスペクトル解析するという手法を用いて、ＳＣＣ現象に対して考察を行った。

2、方法

供試材はＳＵＳ３０４を用い、それをエメリー紙８００番まで研磨した後、実験に供した。さらに、試験液には各種の塩化物溶液を使用し、液温及び付加応力については実験毎にそれぞれ設定した。図１に、実験装置の概略を示す。実験では、比較電極として銀／塩化銀電極を用い、腐食電位はエレクトロメータにより適当な電位を差し引いてから、スペクトルアナライザー（松下通信（株）製、ＶＳ－３３２０Ｂ）に入力した。又、伸びの測定は、試験片に差動トランスを取り付けて行った。

3、結果

図２は、試験液が６０％ＣａＣｌ$_2$（温度は、１２２℃付近に設定）、応力を３５ｋｇ／ｍｍ^{2}付加した時の腐食電位と伸びの経時変化を示したものである。電位変動及び伸びから、５０分ごろにクラックが発生したと推定できる。図３は、１０ｍＨｚのパワースペクトル密度（ＰＳＤ）の経時変化を示したものである。これを見ると、クラックが発生したと思われる５０分ごろとクラックが進行している１１０分ごろ及び１５０分ごろに、ＰＳＤの大きな立ち上がりがみられる。つまり、このことは比較的低周波のＰＳＤの経時変化とＳＣＣ現象とがよく対応しているということを表している。

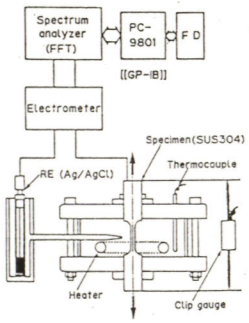


図1

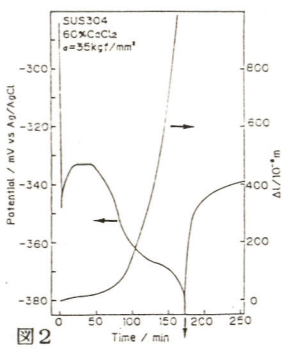


図2

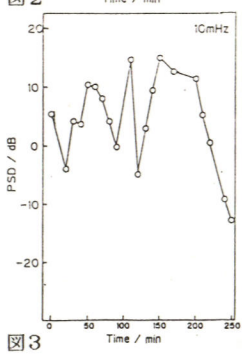


図3

K. Yamakawa, N. Kajita, T. Hirayama

A 325

固体電解質を用いた高温型水素検出器の開発

大阪府立大学工学部　山川宏二，椿野晴繁，増田尚，久岡康春

目的

高温・高圧水素環境下で使用される鉄鋼材料は、水素侵食の損傷を受ける。現在のところ水素侵食を予知する方法はなく、鋼中を透過してくる水素量を連続的に測定することは、水素侵食の予知に関して非常に有効と考えられる。そこで、固体電解質を用いた高温型水素検出器の開発を目指した。

方法

固体電解質には、酸素イオン導電体の　８ｍｏｌ％Y_2O_3－ZrO_2（厚さ１ｍｍ　直径２０ｍｍ）および プロトン導電体の５ｍｏｌ％Yb_2O_3－$SrCeO_3$*（厚さ３ｍｍ　直径１０ｍｍ）を用いた。図１にプロトン導電体を用いた水素検出の原理を示す。

まず、固体電解質の電圧－電流特性および導電率を測定した。なお、固体電解質には白金ペーストを塗布して電極とした。

次いで、水素透過実験の際には、固体電解質の対極側の一部を分離し、比較電極とした。水素検出電位は、０～１０ｍＶで行った。固体電解質を肉厚２ｍｍの炭素鋼製のパイプ底に雲母板およびステンレス板を介して取り付けた。水素供給側（パイプ内面側）では、 H_2ガスとＡｒガスの置換が出来るようにしておき、水素検出側ではポテンショスタットにより、試験極の電位の変化および適当な水素検出電位（０～１０ｍＶ）に保持したときの透過電流の経時変化（Ｂｕｉｌｄ　ｕｐおよびＤｅｃａｙ過程）を測定した。測定は５００℃で行った。

＊）鳥取大学 岩原教授の開発による。

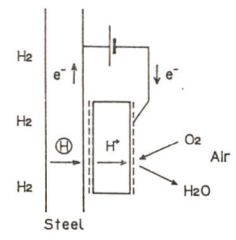
結果

１）　固体電解質の導電率は、水素透過電流を検出するに充分なものであった。

２）　ZrO_2系では、水素透過実験において試験極の電位および透過電流に変化がみられず、水素の検出は出来なかった。

３）　$SrCeO_3$系では、水素透過実験において試験極の電位および透過電流に変化がみられ、水素の検出が出来た。図２に透過電流の経時変化の測定例を示す。

４）　従って、この$SrCeO_3$系固体電解質は、高温型水素検出器として有望である。



Anodic Reaction

$H \longrightarrow H^+ + e^-$

Cathodic Reaction

$2H^+ + 1/2\ O_2 + 2e^- \longrightarrow H_2O$

図１　プロトン導電体の水素検出原理

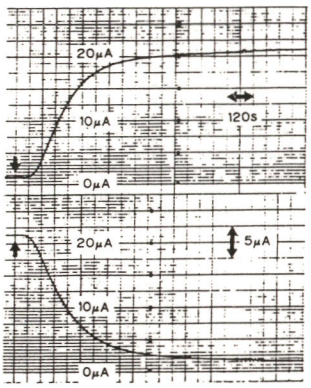


図２　透過電流の測定例

K. Yamakawa, H. Tsubakino, T. masuda, Y. Hisaoka

B 会 場

B 101～B 132
B 203～B 212
B 305～B 323

B101

微分容量測定による炭素繊維電極の表面積の算出

化学技術研究所　西原千鶴子

（目的）　複雑な形状をした電極の表面積を求める方法として、交流インピーダンス法による微分容量測定をとりあげた。グラファイト電極の単位面積当たりの微分容量と比較することにより、炭素繊維電極の表面積を求めた。

（方法）　用いた炭素繊維は日本カーボン社製ＧＦ－２０であり、糸一本の一端をエポキシ接着剤でホルダーに封じこんだ。比較のためのグラファイトは、ユニオンカーバイト社製パイロリテックグラファイトのbasal面とedge面を直径５mmとし、0.05μmアルミナによる最終研磨の後に用いた。実験はすべて0.1M KCl 中で行った。微分容量は、ＰＡＲ－M368交流インピーダンス系(M273ポテンシオ・ガルバノスタットとM5206ロックインアナライザーにより構成）を用いて、ある直流電位で２０kHzから５Hzまで周波数走査を行いアドミッタンスプロットから求めた。

（結果）　得られたアドミッタンスプロットの一例を図１に示した。半円の直径、即ちＹ′/ω（Ｙ′：コンダクタンス、ω：交流周波数）を零に外挿した時得られるＹ″／ω（Ｙ″：サセプタンス）の値が電極／溶液界面の微分容量Ｃdifをあたえる。

この様にして求められたＣdifと直流電位Ｅとの関係を図２に示した。○と△は糸の長さがそれぞれ２cmと１cmの場合を示している。図２から微分容量の値はわずかに電位依存性があることがわかる。基準として測定したパイロリティックグラファイトのbasal面、edge面共にほぼ同様な電位依存性が認められた。basal面でのＣdifは２０～２８μＦ／cm²であり、edge面での値は５０～７０μＦ／cm²であった。炭素繊維の露出面の単位面積当たりの微分容量を、上記の値を考慮して４０μＦ／cm²と仮定すると、試料として用いた炭素繊維の表面積は約３００cm²／ｇであることがわかった。

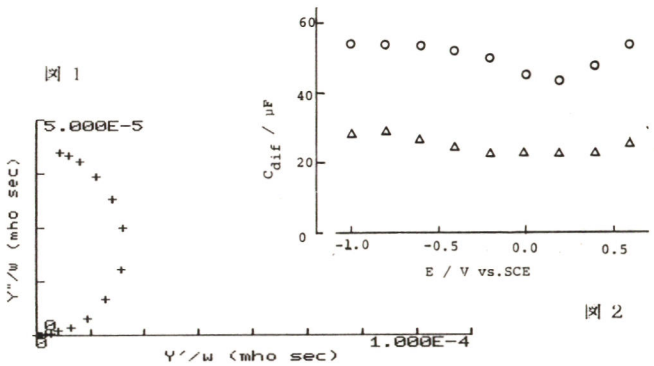


図１　　図２

C. Nishihara

B102

液体への二周波交流法によるホール電圧の測定の問題点とＡＣ－ＤＣ法

静岡大学工業短期大学部　　荻田正巳　　安田俊一

目的：電解質水溶液の電気伝導に関して、これまでに二周波交流法によるホール効果の測定を行なって来た。信号電圧が非常に微弱で且つ雑音、変動も多いので、今回信号電圧の周波数スペクトル分析を行ない、ホール電圧に相当する擬似信号の発生について調べ、検討を加えた。二周波交流法の欠点を補いキャリアの符号が判定出来る AC-DC法について、無機電解質水溶液ばかりでなく有機溶媒など種々の材料について、ホール効果を調べた。

方法：0.1M KCl水溶液にAg-AgCl 電極を使用し、71Hzの試料電流を流す。交流磁界B_sは60Hzを与えて、ホール信号電圧V_Hとして和の周波数 131Hzを実測している。周波数分析はYHP3585Aを用いた。ダイオードによる非線形回路を構成し、水溶液の場合と比較して調べた。試料としてHg,(DMF+LiBr),Si等も比べた。

結果：これまで測定して来た二周波交流法により、B_s=0.3Wb/m²におけるホール電圧に相当の 131Hzの信号V_Hとその同じ端子に現われるスペクトルを図１に示す。この多くの高調波成分は非線形要素の存在を示す。この高調波発生をダイオードの電流電圧特性に類似させ、シミュレーションを行なったものが図２である。このダイオードの電流電圧特性は、液体に比べ、基本波に対し２次、３次への変換効率が大きいので、周波数f_xとf_mとの混合の結果、（f_x+f_m）の信号 131Hzが取り出せる事がわかる。電解質水溶液では、このダイオード特性に溶液抵抗や漏れ抵抗を持った変換効率の悪い場合と考える事ができる。0.1M KClの水溶液はかなり電流が流れ易すく電流電圧特性はオーム性に近いが、図３ではわずかではあるが非直線性はある。この事は、変換効率は劣っているが高調波成分を発生することになる。次にこの非線形による擬似信号の影響を避けるために AC-DC法で0.1M KClと有機溶媒の(DMF+LiBr)で測定を行なった（図４）。磁界の増加に対し、131HzのVHの増加が見られるが、磁界の N,Sの向きに対する応答は判然としない。つまり溶液においては磁気抵抗効果と思われる影響が大きい事がわかる。

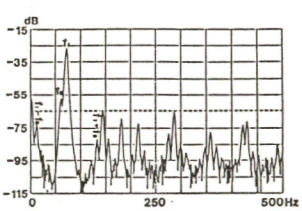


図１ 0.1M KClのスペクトル図

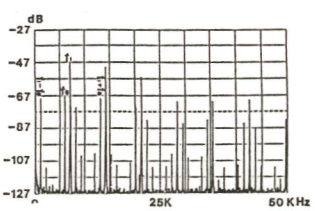
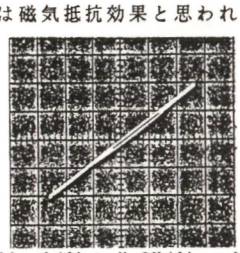


図２ ダイオード模擬回路使用図



I=100μA/div. V=2V/div. 0.071Hz

図３ 0.1M KClの電流電圧特性

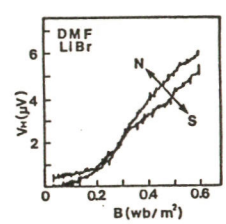


図４ (DMF+LiBr)のV

M.Ogita　S.Yasuda

B 103

拡散支配条件における高調波電流の解析

東京工業大学　工学部　　°小川　哲也　　水流　徹　　春山　志郎

［目的］

一般に電極反応では、反応速度（電流 i）と駆動力（過電圧 η）の間に非線型な関係があり、それを積極的に利用する方法の一つが高調波解析である。既に電荷移動過程のみにおける高調波特性については報告した[1),2)]が、ここでは電荷移動過程とは異なった電流～電位の関係を有する、物質移動過程において生じる高調波特性の知見を得ることを目的とした。

［方法］

物質移動条件を一定にする為に、回転円盤電極を用い回転数900rpmで実験を行った。電解液は $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ 酸化還元系を用いた。高調波測定、及びインピーダンス測定には周波数特性解析器（ＦＲＡ）を使用した。

［結果］

Fig.1 に、$K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ が共に1mMと等しい場合の平衡電位における、インピーダンス測定の結果を示す。1kHz付近から低周波にかけてワルブルグインピーダンスが現れ、物質移動過程の電極反応への寄与が見られる。

Fig.2はFig.1と同じ条件のときの、第二・第三・第四高調波電流の周波数スペクトルを示す。縦軸は基本波電流値に対する、各高調波電流値の割合をdBで表している。Fig.1で ワルブルグインピーダンスが現れる周波数に対応して、第二・第三・第四高調波電流の増加が見られる。また、低周波領域での高調波電流値に注目すると、第二高調波電流と第三高調波電流の値の差はほとんどないが、分極させた状態で高調波測定を行うと、第二高調波電流値は増大するが第三高調波電流値は変わらない。また、溶液の濃度比が１対１でないときに、平衡電位において各高調波電流を測定すると第二高調波電流は第三高調波電流より大きい値を示す。　以上の結果から、物質移動過程における高調波電流は、分極曲線の形状に依存することが推定され、計算からも確認する事ができた。

(1) 水流、三谷、春山；電気化学協会第51回大会、A-103（1984,4）

(2) 水流、三谷、春山；第30回腐食防食討論会予稿集 、A-204（1984,5）

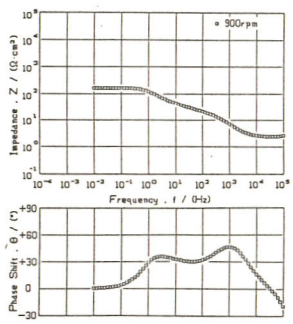


Fig.1 Bode diagram for $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redox couple. (1mM+1mM)

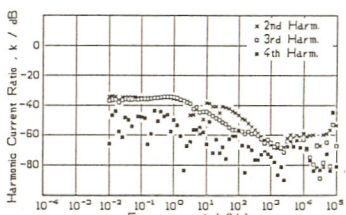


Fig.2 Harmonic currernt ratio diagram for $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ redox couple. (1mM+1mM)

T.Ogawa , T.Tsuru , S.Haruyama

B 104

微小電極を用いるマトリックス系の電気化学　i) PB及び Nafion 修飾電極

（東北大・工）　°阿部 考之 , 板谷 謹悟 , 内田 勇

〈緒言〉　マトリックス中における物質の基礎的な物性を電気化学的に研究するうえで、本来、電極反応により形成される物質の拡散層をマトリックス中に限定する事が望ましい。しかし、これは従来の電気化学測定に使用されてきたサイズの電極では、比較的難かしかった。マイクロ電極の場合には、電極反応によって形成される拡散層は、通常の測定時間領域において近似的に電極直径程の厚さを持った微小な球面拡散層が形成されるためマトリックス中に拡散層を限定する事は可能である。本研究ではマイクロ電極を用いて、マトリックス中における物質の拡散定数を Cyclic voltammetry（CV）により測定した。

〈実験〉　マトリックスとしては、膜自身がレドックス体であるプルシアンブルー（PB）及びフェロセンアンモニウム（FA）を取り込ませた Nafion 膜の２種類について検討した。さらに電極としては、演者らが先に報告している電解研磨法により作製したマイクロ電極[1,3]を使用した。なお、使用した電極の半径は、約 1um である。

〈結果〉　Fig.1 は、マイクロ電極上に定電位還元法により電解成膜した PB の CV である。CV の形状が定常分極曲線となっている事より、電極反応によって形成された球面拡散層が PB 薄膜中に限定されているのがわかる。ここで測定された定常電流値より下式

$$i = 4nFCDa \qquad \cdots\cdots (1)$$

を用いて PB の見かけの拡散定数（Dapp）を求めたところ、4.96×10^{-9} cm²/s となった。これは通常サイズの電極を使用し、ポテンシャルステップ法により求められた値と非常に近い。さらに、測定時の溶液温度を変化させる事により、PB の電極反応における活性化エネルギー（Ea）を見積った。Fig.2は、各温度における PB の Dapp から得られたアレニウスプロットである。図中の直線の傾きから、PB の Ea は 6.22 kcal/mol と算出した。　マトリックスに Nafion 膜を用いた場合にも、得られた定常電流値より先の(1)式を用いて Nafion 膜中の FA の Dapp を求めたところ、先に Martin らによって提出されている値[3]と非常に近い値を得た。以上より、マイクロ電極はマトリックス中の電気化学測定において非常に有用であると言える。

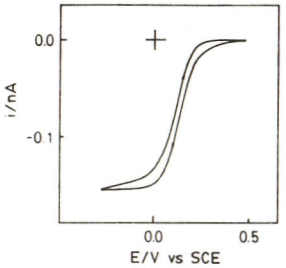


Fig.1 Cyclic voltammooram of PB modified micro electrode in 0.1M KCl. Scan rate is 1 mV/s.

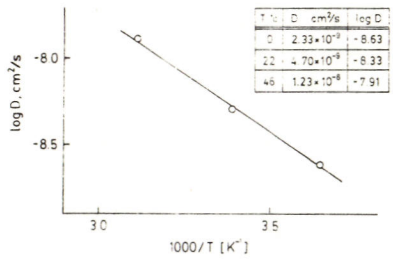


Fig.2 Log D vs 1/T plots of PB modified micro electrode

1) K.Itaya,T.Abe and I.Uchida,J.Electrochem.Soc.,accepted(1986)

2) 阿部,板谷,内田，1986年電気化学秋季大会要旨集，P54

3) C.R.Martin et al.,J.Electroanal.Chem.,159(1983)127.

T.Abe , K.Itaya ,I.Uchida

B 105

高抵抗媒体中における微小電極の挙動

（東北大・工）　°阿部 孝之，板谷 謹悟，内田 勇

〈緒言〉　通常の電気化学測定に使用されているサイズの電極を高抵抗溶媒中で用いると、iR降下によりCyclic voltammetry（CV）による電極反応の理論的取り扱いは非常に難かしくなる。それ故、現在までの電気化学測定は無関係塩が多量に存在する系に限られていた。しかし、マイクロ電極の場合は、流れる電流が非常に小さい（pA～mA）ため、高抵抗溶媒中であってもiR降下分は無視できる程小さい。これにより、実際の反応に寄与する電圧は、系に付加した電圧に等しいと見なせ解析が簡単となる。本研究では、この高抵抗溶媒中の電気化学測定におけるマイクロ電極の有用性について検討した。

〈実験〉　実験に使用した溶媒は、ミリポア社Milli－QIIにより最終精製を行なった純水と吸光スペクトルグレードの有機溶媒CH_3CN，C_2H_5OHである。使用した電極は、市販の直径15μm Pt線をガラス封入したマイクロ電極である。なお、電気化学測定は溶液中の抵抗率をconduct meter Model CM－7B（東亜電波工業）で同時に測定しながら行なった。

〈結果〉　Fig.1-aは、通常サイズ（φ3mm）のPt電極を用いた無関係塩の存在しない純水中での$Fc-CH_2OH$のCVである。測定時における純水の溶液抵抗が200 KΩ/cmにも及ぶため、図の様にiR降下に帰因する酸化還元ピークの分離が著しく、物質の同定すら困難である。しかし、Fig.1-bに示した様にマイクロ電極では、iR降下による影響があまり見られない。これについてマイクロ電極の電流立ち上がり部分から解析を行なった。Fig.2は無関係塩濃度を変化させた時の$\log[(i_d-i)/i]$ vs E プロットを示した（i_d；拡散限界電流）。なお、下表には上図より求めた直線の傾きと半波電位、さらに測定時の溶液抵抗を記した。通常、無関係塩が多量に存在する可逆な系では、直線の傾きが59 mVとなる。表より、今回使用したサイズのマイクロ電極では無関係塩濃度 2.4×10^{-4} M、溶液抵抗では14.3 KΩ/cmで、すでにiR降下の影響のない可逆な系として取り扱える事がわかる。これは通常サイズのPt電極を使用した場合と比べ溶液抵抗で約2ケタの優位性を示している。同様な結果は、CH_3CN，C_2H_5OH中でも得られた。以上より、明らかにマイクロ電極は高抵抗溶媒中での測定に適していると言える。さらに、電極径を小さくする事により、今回iR降下の影響が多少見られた数100 KΩ/cm以上の抵抗を持つ溶媒中でも、iR降下の影響のない測定が行なえると考えられる。現在、この点については検討中である。

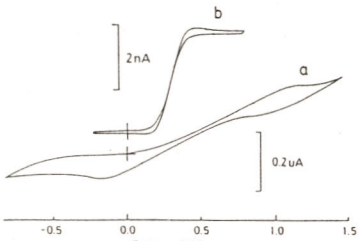
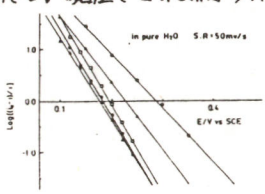


Fig.1　Cyclic voltammograms of 1 mM $Fc-CH_2OH$ in pure H_2O with no added electrolyte (a) 1.5mm radius Pt electrode. (b) 7.5um radius Pt electrode.



	Slope(mV)	$E_{1/2}$(mV)	p (Kn-cm)
○	93.0	290	290
△	75.8	220	79.9
□	58.0	106	14.3
●	58.0	102	1.15
▲	60.7	176	0.37

Fig.2　Plot of $\log((i_d-i)/i)$ vs E for oxidation of 1mM $Fc-CH_2OH$ in pure H_2O with (o) no added electrolyte, (△) 2.7×10^{-5}M (□) 2.4×10^{-4}M, (●) 4.3×10^{-3}M, (▲) 1.3×10^{-2}M Na_2SO_4, 7.5 um radius Pt micro electrode. Scan rate 50 mV/s.

T.Abe，K.Itaya，I.Uchida

B 106

走査型トンネル電子顕微鏡の試作と電気化学系への応用

（東北大工・東北大通研）°板谷 謹悟・会田高陽・森田清三・御子柴宣夫

1．IBM・Zürichグループが1982年に開発した走査型トンネル電子顕微鏡は[1]，その後急速に発展しており，液体中あるいは気体（大気中）中でグラファイト面の原子像を明確に観測出来る段階に到達している[2]。演者等の研究グループにおいてもほぼ，そのレベルに達する装置開発を行っているが，ここでは電気化学系に適用する場合の装置開発状況を問題点も含めて発表する。

2．3軸圧電アクチュエーターを，Walle等[3]の制御回路を基本としたものによってX，Yスキャン，Z-軸コントロールとして使用した[4]。使用したトンネルチップはタングステン線，及び白金線であるが，電気化学系への応用には白金チップの開発が重要と考えられる。主に使用したチップは白金（～50μm径）をガラス封入し，先端を露出させたものであり，電気化学的バックグラウンド電流を最少にするには，白金の露出面積を極力小さくしなければならない。1M H_2SO_4中でのバックグラウンドを，0.1～0.2 nA程度にする事が出来る。装置の開発は，主に大気中で行っているが，液体中の測定には，純水，1M H_2SO_4，1M NaOHを使用した。

3．グラファイト原子像；使用したグラファイトは，演者等が以前からLB膜等の研究に使用して来たUC社のHOPGである。Fig.1には，約2.5Å/D（X，Y，Z）でのSTM像（大気中）である。炭素原子の6方最密の様子が出現している。観測は日中に行われたものであり，Fig.中のみだれ走査線は，路線バス及び自動車の通過によるものである。装置本体は，2段の除振台（日立Magnetフロート VIM-5Bと明石ALT-35）上に設置された積層除振台（5～6段）の上に静止している。演者等は，化学の問題解明の為には，より一層安定な像が，いつでも取れる状態にならなければいけないと考えているので，防振に関しては，より一層の検討が必要である。

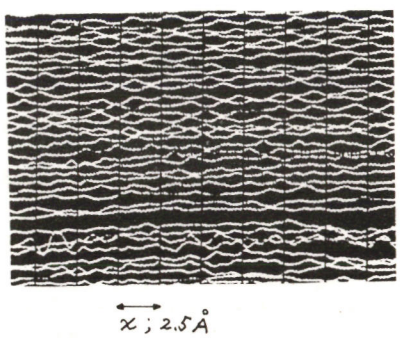


Fig.1．大気中HOPG表面の炭素原子像．Ptチップ，4nA，チップ電圧 +30mV X-scan；2秒（±500Åの領域はすべてこの構造が出現する）

液体中観測；純水，1M H_2SO_4，1M NaOH中の像観察の為の予備的検討を終了している。原子像測定にはいたっていないが，白金の電析（HOPG上）等についても一部検討を終了している。

1) IBM J. Res. Develop., 30,354-572 (1986). 2) J. Schneir, R. Sonnenfeld, P. K. Hansma and J. Tersoff, Phys. Rev.B, 34, 4979 (1986). 3) G. F. A. Walle, et al., Rev. Sci. Instrum., 56, 1573 (1985). 4) S. Morita, K. Itaya and N. Mikoshiba, Jpn. J. Appl. Phys., 25, L743 (1986).

Itaya Kingo，Aita Koyou，Morita Seizo，Mikoshiba Nobuo

B 107　陽イオン交換膜に金メッキした電極を用いるCO_2の電解還元

名古屋工業大学 応用化学科・°北口　幸生，池田 章一郎，前田　益伸，伊藤　要

1．目的　水素の酸化反応において，電極を溶液中に部分的にひたすことで，水素の酸化電流が大きく増加することが知られている。このことから，炭酸ガスの電解還元においても，電極を部分的に浸した系において，電極表面にできる三相界面（溶液と電極と気体の三つが同時に接している部分）を通し物質移動の円滑化が起るため炭酸ガスの還元電流効率が増加することが期待される。そこで，このことを金電極を用いた炭酸ガス還元において実験的に検討した。さらに，ガス電極として陽イオン交換膜（Nafion 315）に金をメッキした膜電極を用いての炭酸ガスの還元を試みた。

2．方法　金電極の表面を1500番の耐水研磨紙で研磨処理を行なった電極と，表面に金を電着した２種類の電極を用意し，それぞれの電極を用いて，電極を完全に溶液中に浸した系と，一部を浸した系について，それぞれ定電位電解(-1.3,-1.5,-1.7 V vs. Ag/AgCl)を行い，炭酸ガスの還元電流効率を比較した。また，その増加量が表面処理法の違いや，電解液の種類(1 M $KHCO_3$ 水溶液，0.1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ 水溶液)によりどのように影響されるかを調べた。

3．結果　金電極の表面を1500番の耐水研磨紙で研磨処理を行った電極の場合には，1M $KHCO_3$ 水溶液，0.1M $(C_2H_5)_4NClO_4$水溶液のどちらの電解液においても電極を完全に溶液中に浸した系と，一部を浸した系について，炭酸ガスの還元電流効率に，変化が見られなかった。一方，表面に金を電着した電極においては 1 M $KHCO_3$ 水溶液，0.1 M $(C_2H_5)_4NClO_4$ 水溶液のどちらの電解液においても，電極を完全に溶液中に浸した系よりも，一部を浸した系の方に，炭酸ガスの還元電流効率に増加がみられた。この結果から電極を一部浸した系において，炭酸ガスの還元電流効率は，電極の表面のあらさ係数に関係し，この係数が大きいほど増加するものと思われる。また，電極表面上にできるメニスカス面積(電極表面と溶液間にできる半月形の部分)は，カセトメーターによる測定によれば，電極の表面状態に関係なく，同一であった。このことから，もっと微少な三相界面の形状の違いが炭酸ガスの還元電流効率の増加に関与していると思われる。炭酸ガスの還元電流効率の増加は，支持電解質や電解電位にも影響される。炭酸ガスの溶液中への拡散速度が大きい支持電解質が，単純に炭酸ガスの還元電流効率の増加をもたらす訳ではなく，支持電解質の他の性質も大きく関与している。

さらに，ガス電極として膜電極を使用し，1 M $KHCO_3$ 水溶液を用いて炭酸ガスの電解還元を行った。その結果，金電極を一部浸した系に比べて，その炭酸ガスの還元電流効率は高くなった。しかし，電流密度(電流を見掛けの電極面積で割った値)は金電極を使用した場合に比べて，著しく小さい値であった。これは，集電方法に起因するものと考えられ，更に検討を必要とする。

Y.Kitaguchi, S.Ikeda, M.Maeda, K.Ito

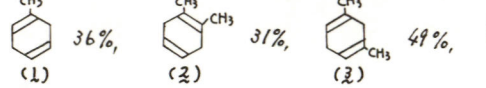
B 108　4級アンモニウム塩を用いるアルキルベンゼン類の電解還元

埼玉工業大学 工学部　°手塚 遥，矢島龍彦，土屋敦彦

1. 最近，4級アンモニウム塩を支持電解質として水銀陰極上で種々の難還元性有機化合物の選択的還元をおこなう研究が活発におこなわれている。[1] 我々もこの反応系でヘキサメチルホスホルアミド（HMPA）－水の混合溶媒を用いたとき，特に反応選択性が向上することを見いだしている。こうしてベンゼンの還元では1,4－シクロヘキサジエンが選択的に得られ，共役ジエンやオレフィンは全く生成しないこと，また4級アンモニウム塩の濃度と種類が反応に大きく影響することなどを既に報告している。[2] 本講ではアルキル基，主としてメチル基をもつベンゼン環の還元をおこない，この反応に対する置換基の効果を検討したので，その結果について報告する。

2. 電解セルは円筒形ガラス製で陰極は水銀，陽極は白金板を用いた。両極部はガラスフィルターで分離した。電解液はHMPA 9ml＋水 1ml 中に反応基質 0.1 mol/l，4級アンモニウム塩 0.1 mol/l を溶解させたものを使用した。電解はSCEを参照電極として定電位法でおこない，電気量はクーロンメーターで測定した。所定の電気量（通常，基質に対して２倍当量）が流れた後，反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。

3. 4級アンモニウム塩としてテトラアルキルアンモニウム塩（R_4N^+）を用いるとトルエン，o－キシレン，m－キシレン，p－キシレンは各々唯一種の還元生成物を与えた。これをガスクロ分取後，MS，NMR，IRで構造を調べたところ，トルエンからは1,4－ジメチル－1,4－シクロヘキサジエン(1)，o－キシレンからは1,2－ジメチル－1,4－シクロヘキサジエン(2)，m－キシレンからは1,5－ジメチル－1,4－シクロヘキサジエン(3)，p－キシレンからは1,4－ジメチル－1,4－シクロヘキサジエン(4)が得られたことがわかった。R="Bu で陰極電位 -3.2 V vs SCE のときの各生成物の生成電流効率をその構造式とともに示す。ベンゼンの場合と同



様に共役ジエンやオレフィンは生成せず，またメチル基に対してオルト位が選択的に水素化されるという点できわめて特徴的な還元反応である。同一条件下でベンゼンからの1,4－シクロヘキサジエンの生成電流効率は 59% であることからメチル基の電子供与性のため電流効率が著しく低くなっているものと考えられる。図1にトルエンの還元に対するアンモニウム塩のRの効果を示した。キシレン類についてもほぼ同様の結果が得られている。これはメディエーターとして作用する"アンモニウムアマルガム"の反応性の相違によるものと考えられる。

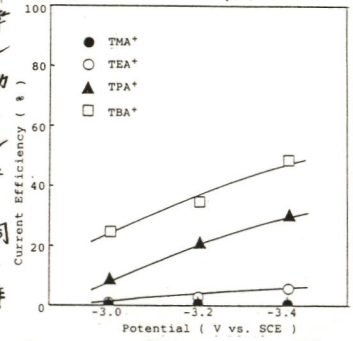


図1．トルエンの還元による上の生成電流効率

文献　1) E. Kariv-Miller ら，J.Org. Chem., 51, 1041 (1986)など。
2) M. Tezuka ら Int. Symp. EOC, 1986, 68, など。

M. Tezuka, T. Yajima, A. Tsuchiya

B 109

ハロゲンメディエーターを用いたアミノ基遠隔位置の電極酸化反応

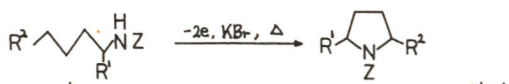
（京都大学工学部）庄野達哉・松村功啓・加藤　晋・武内　敬・佐々木　克

1. 不活性脂肪族炭素に位置選択的に官能基を導入することは有機合成に於て非常に有用かつ意義深い。アミノ化合物については、そのδ－位を位置選択的に酸化する手法としてHofmann-Löffler 反応が良く知られているが（式1）、i）反応条件が激しいことii）収率が必ずしも良くないこと、等の問題点を残している。



1　　2　　3　　（式1）

今回我々は、窒素原子に或る種の電子吸引性基(Z) を置換し、ハロゲン塩をメディエーターに用いて電極酸化することにより、温和な条件下、高収率でHofmann-Löffler 型の反応を進行させることに成功した（式2）。



4　　5　　（式2）

2、3. 方法A　4(4mmol),KBr(2mmol),KOH(2mmol) をシクロヘキサン10ml－水10mlに溶かし、還流下、定電流(0.1mA/cm²) で電極酸化反応を行った。電極には白金板(2cmX1cm) を用いた。

方法B　4(4mmol),KBr(2mmol),NaOMe(2mmol) を20mlのメタノールに溶かし、方法A と同条件下に電極酸化反応を行った。

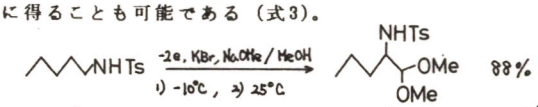
結果を表Ⅰに示す。電子吸引性基としては、CO_2Me-基,Ts-基,及び SO_2CF_3-基について検討したが、このうち Ts-基が最も良い結果を与えた。この結果に基いて反応機構も考察する。

表　Ⅰ

Entry	4 (R¹	R²	Z)	method	F/mol	Yield 5(%)
1	H	Et	CO_2Me	A	66	-
2	H	Et	Ts	A	24	92(97:3)[a]
3	H	Et	SO_2CF_3	A	51	36(78:22)[a]
4	H	Bu	Ts	A	80	～100
5	Me	Pr	Ts	A	33	～100
6	Me	Pr	Ts	B	12	92
7	H	Me	Ts	B	41	60+(20% 7)
8	CO_2Me	Me	Ts	B	34	52

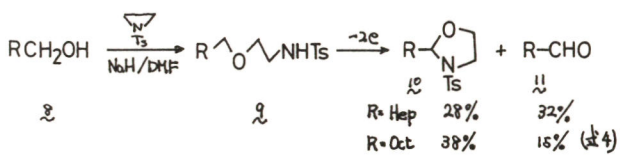
a) (Pyrrolidines : Piperidines)

α－位がメチレン基の場合、方法B では5 以外にアミノアセタール7 も生成するが(Entry 7)、条件を選ぶことにより7 を選択的に得ることも可能である（式3）。



6　　7　　（式3）

また、窒素原子のδ－位が選択的に酸化されることを利用してアルコールからアルデヒド等価体への変換を試みた（式4）。



8　　9　　10　　11　　（式4）

Shono, Tatsuya;　Matsumura, Yoshihiro;　Katoh, Susumu;　Takeuchi, Kei;　Sasaki, Katsushi

B 110

アニリンの電解重合におけるポリマー成長反応の検討

広島大学工学部　○吉河研一、賀屋雅詔、矢野　潤、木谷　晧、佐々木和夫

1．目的

ポリアニリンの電解合成時の反応速度の解析を行い、重合機構を明らかにすることを目的とする。ピロール、チオフェン、アニリン等、目下注目を集めている導電性高分子は、各種溶媒に対して極めて難溶であり、このためポリマー構造の決定が困難であり、いまだに間接的な推定の域にとどまっている。重合機構の解明は、ポリマー構造を解明するためにも、何らかの手がかりを与えることが期待される。それにもかかわらず、重合機構に関する研究はピロールについて１、２行われたのみで、アニリンについては皆無に等しい。

2．実験

白金電極上にポリアニリンを定電位電析させる際の電流－時間関係の解析に中心をおき、同時に、重合の各段階における、析出物のＳＥＭ像を観察した。電解液は、塩酸水溶液を基本とし、電位、ｐＨ、アニリン濃度、Cl^- 濃度の寄与をそれぞれ独立に検討した。

3．結果

充分 negative な電位から任意の電位に電位ステップを行った場合、初期電流は一般に、$i = k_{II} t^2$ に従う形で増大し、続いて　$i = k_I t$　とみなしうる段階をへて、次第に頭打ちする傾向を示す（図１）。もし反応が拡散支配であるならば、$t^{-\frac{1}{2}}$で減衰する筈であるから反応は活性化支配である。初期電流がt^2 で増大する現象は、ポリピロールの場合にも認められており、金属電析の際の核発生段階の挙動と酷似している。また、k_{II}、k_I いずれも　$k = k'$ [Aniline] [Cl^-] を満足し、見かけ上アニリン濃度に関して２次、[Cl^-] に関して１次の依存性を示す。また、[H^+] に対してもほぼ１次となる。作製時の電位による効果は単に成長速度を支配するばかりでなく、得られるポリマーの構造にも影響する。このことは、成長反応の機構を知ることが、ポリマーの性状を制御するためにも有用であることをしめしている。

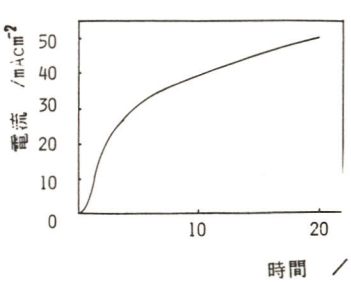


図１　クロノアンペログラム
0.70V　vs. ＳＣＥ
0.6 M　Aniline
1.76M　Cl
ｐＨ　1

K.Yoshikawa,M.Kaya,J.Yano ,A.kitani,k.Sasaki

B111　ピロロ[3,2-b]ピロール誘導体の水溶液中での電解重合反応

東京農工大学・工学部，*東北大学・理学部　○宮本浩久，大坂武男，千葉和幸，小山昇，熊谷勉*，田中彰治*，向井利夫*

（目的）ピロールやチオフェンなどの複素環化合物がいくつか縮環して新しい複素環化合物は，その構造および化学的特異性から電解重合用モノマーとして注目されている。我々は，pyrrolo[3,2-b]pyrroleおよびその誘導体の非水溶液中での電解酸化反応および電解重合膜の電気化学的，電気的および光学的性質について報告した[1,2]。ここでは，1,4-dihydropyrrolo-[3,2-b]pyrrole（PP）の水溶液中での電解酸化反応および生成膜の電気化学的性質について述べる。

（方法）PPは伺井ら[3]の方法により合成したものを用いた。電解は，2mM PPを含むpH 7および12の水溶液（0.2M $NaClO_4$）中でbasal-plane pyrolytic graphite(BPG)あるいはITO電極を用いて，電位走引電解法および定電位電解法により行った。pH 7および12の緩衝溶液として，それぞれ50mM Na_2HPO_4-NaH_2PO_4および50mM Na_2HPO_4-NaOHを用いた。

（結果）Fig.1Aは，pH 7の水溶液中でのPPの電解酸化反応に対して得られたサイクリックボルタモグラムである。第一電位走引において約0.25V（vs. 飽和塩化ナトリウムカロメル電極，SSCE）に非可逆な酸化ピークが観察され，その後路から約0～-0.6Vの電位領域に電解重合生成物（PPP）の酸化還元に相当する電流応答が観察された。電位走引をくり返すにつれて，この酸化還元電流が増加し，電極表面上に褐色の膜が得られた。pH 12の水溶液での電解においても同様の結果が得られた。支持電解質のみを含む水溶液中でのPPP膜の酸化還元応答は可逆であり，pH 7での式量酸化還元電位は，-0.25V vs. SSCEであった（Fig.1B）。膜の電導度は4×10^{-5} S cm^{-1}であり，また，一日空気中に放置した膜では5×10^{-6} S cm^{-1}であった。

1) N. Oyama, T. Ohsaka, K. Chiba, H. Miyamoto, T. Mukai, S. Tanaka and T. Kumagai, Synthetic Metals, in press. 2) idem, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, submitted. 3) T. Kumagai, K. Satake, K. Kidoura and T. Mukai, Tetrahedron Lett., 24, 2275 (1983).

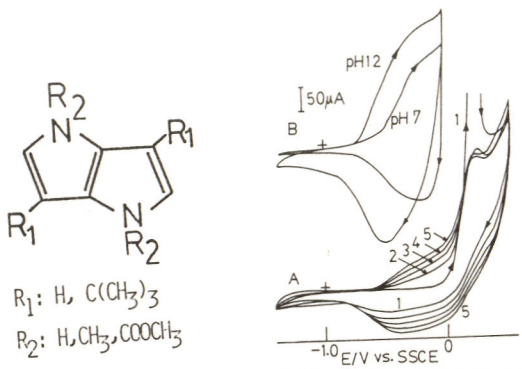


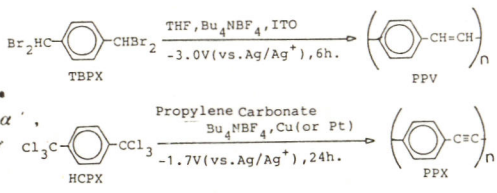
Fig.1(A) Cyclic voltammograms of PP at BPG electrode in 0.2M $NaClO_4$+50mM Na_2HPO_4-NaH_2PO_4+2mM PP solution(pH 7) at 50 mVs^{-1}. (B) Electrochemical response of PPP film in aqueous solutions of pH 7 and 12 at 200 mVs^{-1}.

H. Miyamoto, T. Ohsaka, K. Chiba, N. Oyama, T. Kumagai, S. Tanaka, T. Mukai

B112　有機ハロゲン化物の電解還元重合法による導電性有機高分子フィルムの合成

（慶大理工，リコー'）○立石正博，西原　寛，荒牧国次，大澤利幸'，木村興利'

1．電解酸化重合法は、良質の導電性高分子フィルムを作成する方法として有用であるが、電解還元による導電性高分子の作成例は殆どない。本研究では、有機ハロゲン化物を還元することによる導電性有機高分子フィルムの作製を研究した。



Scheme

2．α，α，α′，α′-テトラブロモ-p-キシレン、及び、α，α，α，α′，α′，α′-ヘキサクロロ-p-キシレンをモノマーとし、非水溶液中で電解還元することにより、ポリパラフェニレンビニレン（PPV）、ポリパラフェニレンキシリリデン（PPX）をそれぞれ合成した。PPXは初めての合成である。Schemeに代表的な電解条件を示した。

3．PPVは淡黄色、PPXは黄褐色の均一なフィルムで、Schemeに示した条件では厚さはいずれも20～40μmであった。PPVは赤外スペクトルにより同定した。PPXの赤外，ラマンスペクトルをFig.1に示す。ラマンスペクトルにおいて2205 cm^{-1}にν(C≡C)のピークがあり、また、赤外吸収スペクトルの1600～1450 cm^{-1}，800～600 cm^{-1}の吸収がパラフェニレンの構造を示していることから、PPXの構造が確認された。またCl含有量が低いことから長い高分子鎖を持つことが判った。

PPXの可視吸収スペクトルに於ては420nmに吸収極大が存在した。SO_3ドープの有無による可視スペクトルの等吸収点から算出したバンドギャップエネルギーは約2.2eVであった。PPV、及び、PPXの脱ドープ、およびドープ状態の導電率の温度依存性をFig.2に示す。SO_3をドープしたPPXに於ては電流電圧特性に非線形性が確認された。

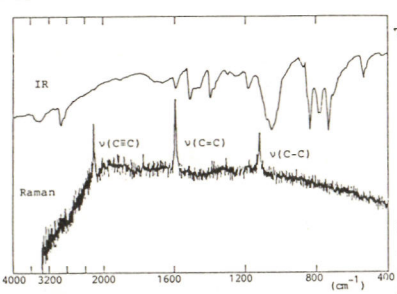


Fig.1 IR & Raman Spectra of PPX

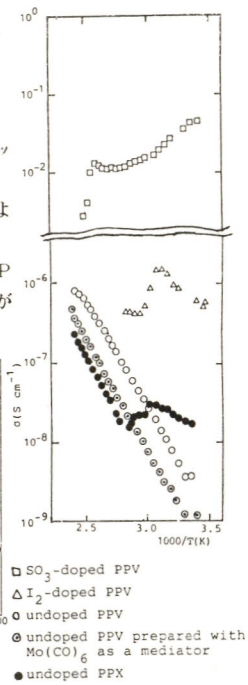


Fig.2
Temperature-dependency of the conductivity.

Masahiro Tateishi, Hiroshi Nishihara, Kunitugu Aramaki, Toshiyuki Ohsawa, Okitoshi Kimura

B117　**半導体回転リング・ディスク電極 IV**

九州工大・電気　野上暁一

半導体電解液界面の電荷移動速度ならびに電極反応生成物の溶液中での挙動等、半導体光電気化学の最も本質的な問題は未解決の状態である。　半導体をディスク電極として使用した場合のＲＲＤＥ法の解釈方法については既に提案してきた。　水の酸化によって酸化チタン電極で生成される酸素の生成速度をＲＲＤＥ法で、光生成された正孔の電荷移動速度いわゆる heterogeneous rate constant kを過渡光電流法で、決定出来たので報告する。ＯＨラジカル、過酸化水素をへて生成される酸素の生成速度、１～１０ $M^{-1}s^{-1}$、正孔の電荷移動速度、6×10^{2} $cm^4/s\cdot mol$，OH^- イオンの表面吸着濃度 $3\times10^{14}\,cm^{-2}$、通常の表面吸着量を規準とした電荷移動速度 $k'=5\times10^{-15}$ cm^2/s がえられた。

―実験―　ｐＨ＝１０～１１　の溶液中で照射光をチョップすると、図１のような光電流ー電位曲線が観測された。見掛け上２重の曲線に見えるのは光電流の過渡特性によるもので、図２のような関係がある。これを定常光電流下で再録すると図３（ａ）のようになり、電流がフラットになる領域が存在する。矢印の部分のＬｅｖｉｃｈ　ｐｌｏｔをとるときれいな直線となる（図３（ｂ））。このことから、過渡光電流がOH^- イオンの拡散律速に関係することが示唆される。$C_{OH}=10\,mM$（ｐＨ＝１１．０）$\nu=10^{-2}$ cm^2/sと仮定すると、$D=1.1\times10^{-5}$ cm^2/sとなる

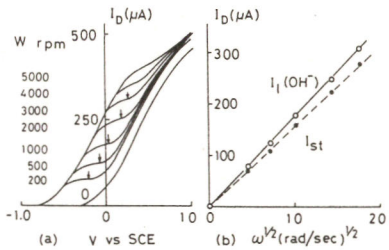


図３

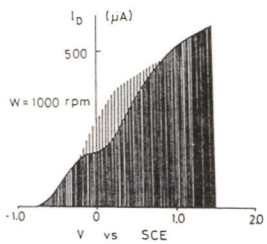


図１

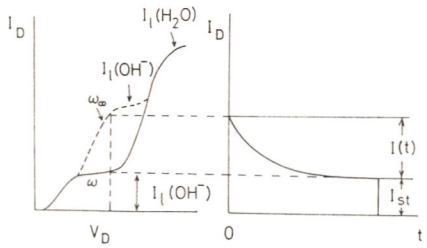


図２

$-dC_s/dt=k'p_s\cdot C_s=C_s/\tau$　(1)

$I(t)=nFAkp_s\cdot C_s$

$=[nFAkC_{s0}/k'\tau]\exp(-t/\tau)$　(2)

時間が経過すると　$p_s\sim C_s$ となり

$C_s=C_{s0}/(1+k'C_{s0}t)$　(3)

$[I(t)/nFA]^{-2}=k^{-2}(k't+1/C_{s0})$　(4)

(2) 式で $t\to0$ とすると k/k' が，$I(t)^{-2}$ vs t　ｐｌｏｔの傾きから $k'/\sqrt{k}$ がわかり k、k' が決定できる。

Gyoichi Nogami

B118

フォトポテンシャル法による光電極反応の動力学的検討

（東京大学 工学部）○馬場 涼，伊藤公紀，藤嶋 昭

【目的】 光電極反応のダイナミクスを検討する上で、フォトポテンシャルの過渡応答が有用な知見をもたらすことは既に報告した。今回は、これまでの予備的知見をふまえて、種々の条件下における電流二倍反応にフォトポテンシャル法を適用し、反応素過程の動力学的検討を行った。

【方法】 フォトポテンシャル測定系の概略は図１に示す様なものである。用いた半導体電極は、ZnO（焼結体）、TiO_2（単結晶および多結晶薄膜）、$SrTiO_3$（単結晶）、CdS（単結晶および焼結体）である。電流二倍剤としては、HCOONa、MeOH，EtOH，i-PrOH，を用い、溶媒は水またはアセトニトリルとした。

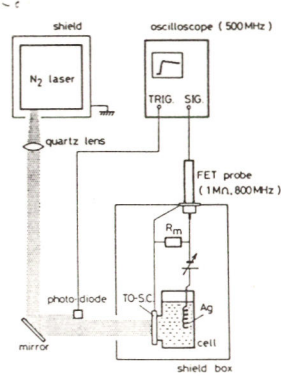


図１ 実験系の略図

【結果と考察】 電流二倍反応の素過程は、TiO_2 - $HCOO^-$ 系の場合を例にとると、

$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} h^+ + e^-$　(1)

$h^+ + OH^-_s \longrightarrow \cdot OH_s$　(2)

$\cdot OH_s + HCOO^- \longrightarrow H_2O + COO^{\cdot-}$　(3)

$COO^{\cdot-} \xrightarrow{k_1} CO_2 + e^-$　(4)

$COO^{\cdot-} + A \xrightarrow{k_2} CO_2 + A^-$　(5)

となる。ここで、添字ｓは表面吸着種を、またＡは溶存酸素などのアクセプターを示す。また、電流二倍効率（Ψ）は (4)、(5) の競争反応に依存するから、$COO^{\cdot-}$ の量子収率を Ψ_0 として

$\Psi = 1 + \Psi_0 \times (k_1/k_1 + k_2)$　(6)

となる。図２は、$HCOO^-$ を電流二倍剤として用いた場合のフォトポテンシャル（V_p）の過渡応答の例である。同図から、電流二倍反応の各素過程 (1)～(4) が遅くとも励起光源のパルス巾（５ns）以下の極めて短かい時間領域で完了していることが解かる。同図は、溶存酸素共存下で半導体電極を +1.2 V vs. Ag に分極した時のデータであるが、TiO_2 - $HCOO^-$ 系においては同様の条件下での定常光照射による光電流の増加率はパルス光照射下の V_p の増加率より約20％小さかった。しかるに、窒素置換により脱酸素した TiO_2 - $HCOO^-$ 系の定常光に対する光電流応答は、酸素飽和のものに比べ約20％の増加に留った。この事から、(4)、(5) の競争過程の速度定数 k_1, k_2 の比がほぼ 5：1 であることが判った。同様にして、種々の電流二倍剤および半導体電極に対する V_p の測定を酸素共存下もしくは脱酸素下で行ない、定常光照射下の光電流応答と比較・検討した。また、バイアスや励起光量を変えた場合についても議論する予定である。

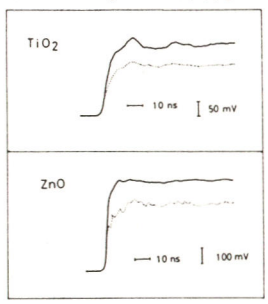


図２．$HCOO^-$ を添加した場合の V_p の過渡応答（-----：Na_2SO_4 のみの系）

R. Baba, K. Itoh, and A. Fujishima

B119　酸化チタン－酸化タングステン複合体のフォトエレクトロクロミズム

京都大学工学部　°渥美貴司・大谷文章・西本清一・鍵谷　勤

1．光と電位変化の両方に応答する材料の開発を目的とし、汎用エレクトロクロミック(EC)材料であるWO_3 と光触媒材料であるTiO_2の複合薄膜をアルコキシド法[1]により調製し、その特性を検討した。

2．$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ あるいは既報[2]に従って合成した$W(OCH_2CH_3)_6$ のエタノール溶液に ITOガラス基板を浸漬し、一定速度で引上げた後、空気中、所定温度で焼成した。光および電位応答性は小型３極セルを用いて室温、Ar下、9.0Mギ酸水溶液中で測定した[3]。

3．Table 1 に結果を示す。得られた膜はいずれも淡黄色透明であったが、カソード分極、あるいはギ酸水溶液中、開回路状態で光を照射することにより鮮やかな青色に変化した。いずれの場合もアノード分極により消色した。本研究では、800 nmにおける光学密度の変化速度を尺度として用いた。X線回折測定により、200 ℃焼成ではWO_3、TiO_2ともに無定型であるのに対し、500 ℃焼成により結晶化(WO_3は三斜晶系、TiO_2はアナターゼ）することが明らかになった。WO_3 単独膜の場合、無定型WO_3 (Run 1) は電位応答が着色、消色ともに高速で、0.25Hzの矩形波(+1.5 ～ -1.0V vs Ag/AgCl)印加時にも優れた再現性を示した(Fig.1(a))が、320nm における光応答性（フォトクロミック(PC)特性）に乏しかった。一方、結晶質WO_3 (Run 2) はPC特性が若干改善されたがEC特性が劣っており、アノード分極によっても完全には消色しなかった。これらから、EC特性の発現にはWO_3 を無定形に保つことが重要であることがわかった。

WO_3 上にTiO_2を重ねた膜(Run 3,4) を比較すると、200 ℃焼成ではEC特性はほとんど改善されず、PC特性も500 ℃焼成WO_3 (Run 3) と同程度であった。500 ℃焼成の積層膜はWO_3 単独膜と同様にEC特性に乏しいが、PC特性が著しく優れていた。したがって、TiO_2によるPC特性の改善のためにはTiO_2が結晶質であることが望まれる。そこで、500 ℃で焼成したTiO_2にWO_3 を重ね、これを200 ℃で焼成して膜を調製した(Run 6)。この膜のEC特性はRun 1 の膜に比べて若干劣るが優れた再現性を維持しており(Fig.1(b))、150 回の着色－消色サイクル後でも応答速度は変化しなかった。また、この積層膜は良好な光応答性を示した。Table 1には320 nmの単色光による光学密度の変化速度を示しているが、光源として500W高圧水銀灯を用いて300 nm以上の光を照射した場合の応答は約0.22 OD min^{-1} で、200 ℃焼成WO_3 (Run 1) と比較して約５倍速かった。Run 6 とは逆に、200 ℃焼成WO_3 にTiO_2を重ね、これを500 ℃で焼成した膜 (Run 5)では、WO_3 が一部結晶化したと考えられ、EC特性（特に消色）が低下した。

以上述べたように、①アルコキシド法で調製したWO_3 膜が優れたEC特性を示すこと、②TiO_2との積層構造にすることにより光応答性が大きく改善されることが明らかとなった。

Table 1. Physical Properties of Oxide Films.

Run	Composition	Temp[a]/°C	Thickness/nm	Rate of OD Change[b] by Potential Step[c] /ΔOD s^{-1} Color[e]	Bleach[f]	by Photoirrad.[d] /ΔOD h^{-1} Color[e]
1	WO_3	200	41	0.17	0.25	0.012
2	WO_3	500	63	0.005	0.001	0.039
3	WO_3-TiO_2	200	92	0.14	0.25	0.036
4	WO_3-TiO_2	500	114	0.003	<0.001	0.318
5	WO_3-TiO_2	200-500	——	0.06	0.016	——
6	TiO_2-WO_3	500-200	——	0.08	0.13	0.114

[a]Calcination temperature. [b]Change in optical density at 800 nm. [c]Applied potential:+1.5 – -1.0 V (vs. Ag/AgCl). [d]Monochromatic light at 320 nm from a 500-W Xe lamp. [e]Coloration. [f]Bleaching.

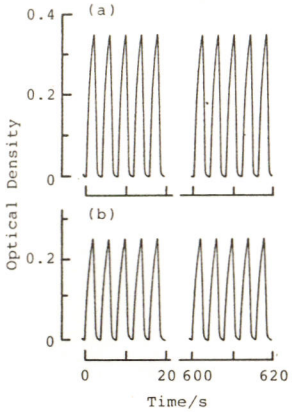


Fig. 1　Change in optical density of (a) WO_3 (Run 1) and (b) TiO_2-WO_3 (Run 6) films by rectangular wave (0.25 Hz, +1.5 - -1.0 V vs Ag/AgCl).

1)横尾ら、電気化学、54、284 (1986). 2)富久、清水、第25回窯業基礎討論会、p.93(1987). 3)鋤柄、南、第５回固体表面光化学討論会、p.65(1986).

Takashi ATSUMI, Bunsho OHTANI, Sei-ichi NISHIMOTO, and Tsutomu KAGIYA

B120　P型$CaFe_2O_4$電極の改善

（宇都宮大工）　○松本泰道，杉山和義，佐藤栄一

1．目的　p型$CaFe_2O_4$電極は水素発生用光カソード材料として、興味ある性質を有している。しかしながら、この電極の表面では、フェルミレベルピンニングによる非オーミック接触および電極バルク自身の高抵抗性のため、大きな光電流が取り出せない欠点がある。本研究では、NaおよびMgをドーピングし、上記の欠点を改善することを目的とした。

2．実験　$Ca_{1-x}Na_xFe_{2-y}Mg_yO_4$電極は、これを構成する各金属イオンの硝酸塩を水溶液として、化学量論的に混合した後、熱分解し、焼結して作成した。また、$CaFe_2O_4$ペレットの片面にNa，Mgをドーピングする場合には、その面にNaおよびMgの硝酸塩の混合水溶液を塗布後、熱分解した。この面にはPt－Pd合金によってリードを取った。電解液はN_2飽和の０．１MH_2SO_4水溶液を用い、光源として５００W　xenon　lamp　を使用した。

3．結果　図１はペレットの両面にPt－Pd合金でリードを取った場合の両端にかかった電圧ｖｓ．電流曲線を示している。$CaFe_2O_4$では、電流はどちらの方向にもほとんど流れないが、$Ca_{0.9}Na_{0.1}Fe_{1.8}Mg_{0.2}O_4$で両方向に電流が流れ、この電極／Pt－Pd界面がオーミック接触に近いことを暗示している。一方片面にNaとMgをドープしたものではより整流作用が生じており、ドーピングした面のみがオーミック接触であることを示している。図２は０．１MH_2SO_4中における$CaFe_2O_4$および リード面にNa、Mgをドープした電極の光電流－電位曲線である。オーミック接触および電極バルクの抵抗の減少のため、大きな光電流が得られた。また$Ca_{0.9}Na_{0.1}Fe_{1.8}Mg_{0.2}O_4$電極では界面での空間電荷層形成が弱いためか、光電流はほとんど観察されなかった。

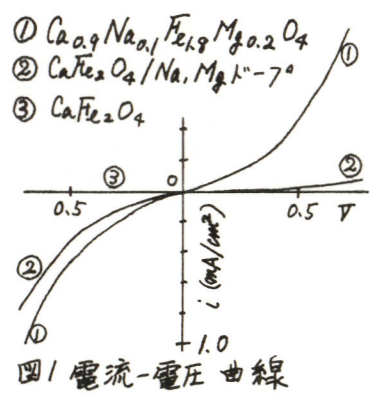


図1 電流-電圧 曲線

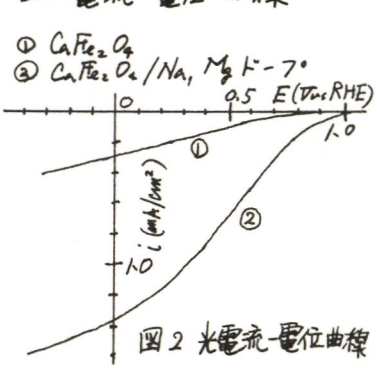


図2 光電流-電位曲線

Y.Matsumoto, K.Sugiyama, E.Sato

B121

ad-atomによる触媒作用—Pt－TiO_2(subs)電極のCO酸化能

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いる。その析出状態、析出量は、それらの特性に大きく影響すると考えられるが、まだ十分な研究がなされていない。本研究は、原子的尺度でn型TiO_2表面に分散析出させた白金量と、COの電極酸化能との関係を調べ、理想的な析出状態、析出量を明らかにし、併せてその触媒機構を考察することを目的とする。

〔方　法〕試料には、ルチル単結晶の（001）面をスライスし、真空加熱してn型半導体としたもの（みかけ表面積Sapp.＝0.125 cm²）を研磨して用いた。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解液を用いて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（0.2V／s）上の水素吸着波から決定した。25℃において、1atm CO をバブルした別の電解液中で、キセノンランプ照射下でCO酸化の分極特性を測定した。白金の見掛けの被覆率（A_{Pt}）はは次式で定義した。$A_{Pt}=S_{Pt}/S_{app.}$

〔結　果〕図1に白金析出時間とA_{Pt}の関係を示す。析出時間の増大に比例してA_{Pt}は増大し、$A_{Pt}\fallingdotseq1.2$ に屈曲点が現れる。これ以上の析出では、一部の白金が多層析出することを示唆している。$A_{Pt}\fallingdotseq2.85$でほぼ一定となり、これ以上増大しない。n≒1.7 すなわち平均1.7 原子層の白金が析出したこのA_{Pt}において、全TiO_2サイトが被覆されたことが分かる。そこでこのA_{Pt}の値を基準にして、真のTiO_2表面被覆率（θ_{Pt}）は、同図の右軸に示した如くなる。図2に白金被覆率と0.25V 及び1.5V（vs.RHE）における光電流の関係を示した。点線で示した部分は、白金の多層析出が起こった領域を示す。照射光量に依存する1.5Vの電流は、$\theta_{Pt}<0.5$ の領域であまり減少せず、多層析出が起こるそれ以上の領域で急激に減少する。この関係は、水の分解に対する前報の結果(1)ともよく一致する。これは⊕ホール生成速度に依存した、主に酸素発生電流と考えられる。0.25V における電流において、$\theta_{Pt}=0$ では酸素発生電流のみ測定されるが、原子状の白金の析出によりCO酸化が起こり、$\theta_{Pt}\fallingdotseq0.25$において、その極大電流値を示すことがわかった。かくして、微少量の原子状分散白金が賦活に有効であり、多層または塊状の析出は無効または有害であることが明らかである。水分解による酸素発生の場合に、極大活性を示すθ_{Pt}が0.5 であった(1)ことも考え、それぞれの場合のTiO_2、Ptの各サイトの機能を、図3の如く光取込みのウインドーと水分子またはCOの吸着機能にモデル化して考えることができた。

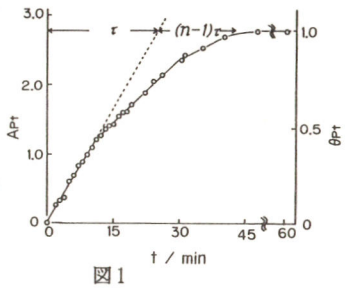


図1

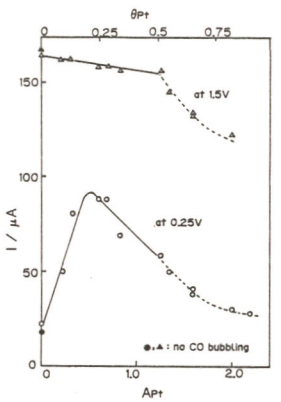


図2

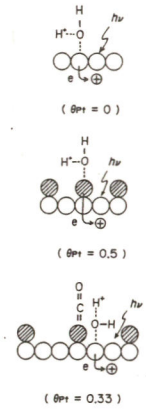


図3

(1)渡辺、本尾、電気化学秋季大会予稿集G207 (1986)

M. Watanabe, S. Motoo

B122

p型半導体電極のエレクトロルミネッセンス特性 ― pHおよび酸化剤の影響

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。われわれはこれまでp-GaAs電極について、逆転層の形成や水素発生反応の中間体である吸着水素のエネルギー準位についてEL測定に基づいて報告してきたが、ここではp-GaAs／電解質溶液界面でのEL特性に及ぼす溶液のpHと酸化剤の効果について報告する。

2．方法　Zn（$4.66\times10^{18}cm^{-3}$および$2.35\times10^{18}cm^{-3}$）ドープのp型GaAs単結晶（Morgan Semiconductors）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、光電増倍管（浜松ホトニクス（株）、R-1767）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- 8801mH）により行なった。なお光電増倍管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0.15M の$S_2O_8^{2-}$イオンを含む0.5M H_2SO_4溶液中でp-GaAsの電位を-0.35Vと-3.0V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。0.15Mの$S_2O_8^{2-}$イオンを含む1M NaOH溶液中の場合とは異なり、酸性溶液中ではカソードパルスの間のみならず、電位を-0.35Vに戻した時にも短寿命のELが観測された。またカソードパルス中のEL強度はpHが小さいほど弱くなる傾向が見られた。カソードパルス後フラットバンドポテンシャルに近い電位に戻した時に観測される短寿命のELがカソードパルス中に生成した吸着水素原子からの電子注入によるものである[1]ことを考慮すると、酸性溶液中に比べて中性～アルカリ性溶液中では$S_2O_8^{2-}$やSO_4^{-}が強く電極に吸着し吸着水素の生成を妨げているものであると考えられる。pHが小さくなるにつれてEL強度が弱くなる原因の1つはpHの低下にともなってp-GaAsの伝導帯の位置が下がり、$S_2O_8^{2-}$／SO_4^{-}＋SO_4^{2-}対の酸化還元電位（＜0.39V）と接近し、$S_2O_8^{2-}$からの伝導帯への直接の正孔注入が効率的に起こらないためであろう。

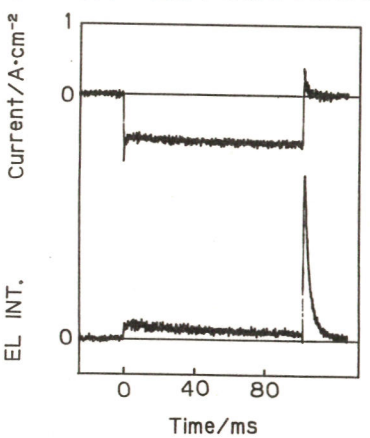


図1　1M NaOH + 0.15M $S_2O_8^{2-}$中でp-GaAsの電位を-0.35Vと-4Vとの間パルスした時の電流およびELの過渡応答。

(1) K.Uosaki and H.Kita, J.Amer.Chem.Soc., 108, 4294(1986).

Kohei Uosaki , Hideaki Kita

B 123

CdS:Cu:Cl の光電気化学

岐阜大学工学部　箕浦秀樹，鈴木一，ディネシュ アマルネルカール，杉浦隆，上野康定

目的　CdSは良好な光半導体として，光電導体，ヘテロ接合太陽電池に応用され，また湿式太陽電池用アノードとしても多くの研究対象にされてきた。しかし，CdSe，GaAs，WSe_2，などと禁制帯幅の狭い半導体におされて，最近，研究例が減ってきている。本研究では，光電導体の研究にヒントを得て，CdS中にCuをドープすることにより，応答波長域の長波長への拡張を試みた。CdS中へのCuのドーピングは比抵抗の著しい増大をもたらすので，ここでは粉末を電気泳動析出法により，ネサガラス上に薄く，均一にコートしたものを光電極として用いた。

実験　CdS粉末に10%になるようにCdCl₂を，0～5%になるようにCuCl₂を混ぜ，まず550℃で予備焼成した後，これを粉砕して，炭酸プロピレン中に懸濁させ，ネサガラス上に電気泳動析出させた。これをN₂気流中，650℃で熱処理して電極とした。光電気化学特性は硫化物水溶液中で通常の方法により求めた。

結果　CdS:Cu:Cl電極はアノード光電流に加えて，カソード光電流をも示し，アノード光電流は，Cu 1%以下では，Cu濃度と共に増加する傾向を示した。図1は0V (vs.SCE)，Xeランプ照射下における光電流値をCu濃度に対してプロットした結果である。これらの作用スペクトルのデータによれば，図2のように，Cuのドーピングにより，応答波長域の長波長への拡張が認められた(red shift)。CuはCdS中で，価電子帯の上約1.0eVの位置に準位を形成するとされているが，図2の結果は，この準位から伝導帯への励起によるものと考えれば，説明できる。CdS:Cu:Cl電極における基礎吸収域の光電流は，長波長域の光の重畳により，red shift域の光電流は基礎吸収域の光の重畳により，増加することがわかった。これは重畳光により空間電荷層が増し，絶縁体に近い状態から空間電荷層が形成された状態に変るという機構で説明されよう。Cu濃度が高くなると，この準位がバンドを形成し，光吸収によってこのバンド中に生成された正孔が，光電極内部に直接移行すれば，犠牲剤添加による電極の光電気化学安定化などに寄与が期待されるが，これについては実験的に確認するには至らなかった。

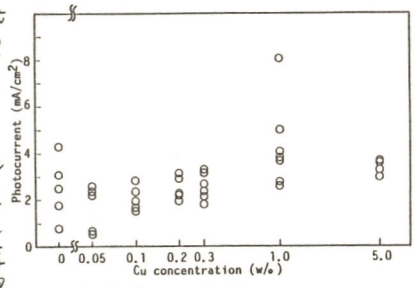


図1. 光電流のCu濃度依存性
0.5M Na_2S 水溶液, at 0V (vs.SCE)

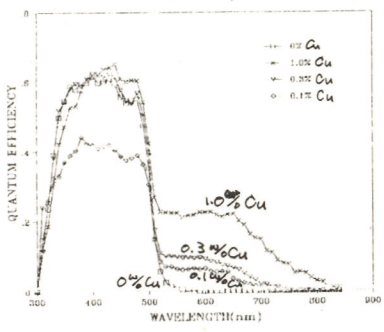


図2. 光電流のアクションスペクトル

H.Minoura, E.Suzuki, D.Amalnerkar, T.Sugiura, Y.Ueno

B 124

水溶液からの均一沈殿反応による$(Cu_2S)_x(In_2S_3)_{1-x}$の合成とその光電極特性

岐阜大学工学部　上野康定，○貝川裕之，杉浦隆，箕浦秀樹

1．目的　Cu-In-S系の3元化合物半導体は，太陽光の可視部に強い吸収領域をもつため，光－電気エネルギー変換材料として有望である。本研究では，$Na_2S_2O_3$，$CuCl_2$及び$InCl_3$などを含む水溶液からの均一沈殿反応により，この種の化合物半導体を経済的に合成することを目的として，その沈殿条件と生成物の結晶構造との関係を調べ，さらに，これらの生成物を電気化学光電池の電極材料に用い，その光電気化学特性を検討した。

2．方法　先ず，$Na_2S_2O_3$溶液300ml中に，0.4M $InCl_3$(25ml) + 0.06～0.480M $CuCl_2$ (25ml) + 酢酸(20 ml)を含む混合溶液を加え80°Cで1 時間反応させて沈殿物を得た。次いで，この反応の収量を求めた後，沈殿物を所定温度で熱処理し，その構造をX線回折により決定した。光電極は，合成した沈殿粒子をペレット状に加圧成型し，窒素気流で，500～800°Cにおいて3時間熱処理して作製した。この光電極を白金対極と組合せてセルをつくりポリ硫化物電解液中で光電気化学測定を行った。

3．結果　Fig.1に沈殿の収率と出発溶液中の金属成分の化学量論比との関係を示す。収率はすべて100%を越えているが，これは，Sの共沈反応に起因している。Fig.2に示すように，熱処理後の沈殿物は，出発溶液中の金属成分のモル比[Cu]/[In]に依存してスピネル型の$CuIn_5S_8$または，カルコパイライト型の$CuInS_2$のいずれか一方，もしくは両方の結晶構造をもつが，その出現の範囲は熱処理温度で異なる。600°Cでは，[Cu]/[In]=0.2付近でスピネル型，1.0付近でカルコパイライト型を示し，中間領域では両者の混合物となるが，800°Cでは，0.2～0.5付近で両者の混合物となり0.6以上ではカルコパイライト型のみになることがわかった。Fig.3に，n型$CuIn_5S_8$電極の白色光照射下における分極挙動の一例を示す。5mA/cm²以上の飽和光電流が生じている。この電極の作用スペクトルを測定し，その結果にGärtnerのモデルを適用して直接及び間接遷移による禁制帯幅を求めたところそれぞれ1.54及び1.22eVであった。

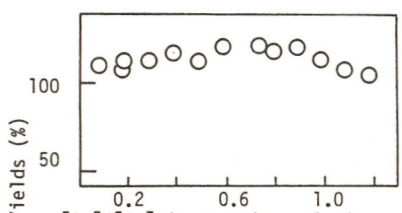


Fig.1 Yields of $(Cu_2S)_x(In_2S_3)_{1-x}$

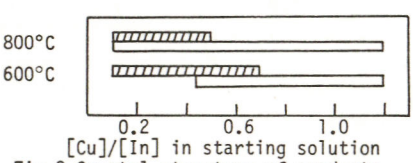


Fig.2 Crystal structure of products
▨ Spinel $CuIn_5S_8$ ▭ Chalcopyrite $CuInS_2$

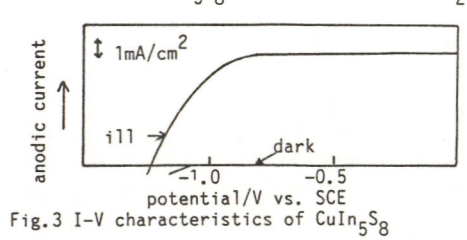


Fig.3 I-V characteristics of $CuIn_5S_8$

Yasusada Ueno, Hiroyuki Kaigawa, Takashi Sugiura, Hideki Minoura

B 125

白金シリサイド電極－電解液界面における電荷移送（Ⅱ）

電気通信大学　森崎　弘，小野　洋，平野　信治，矢沢　一彦

目　的

Ｓｉ表面にＰｔを蒸着し熱処理によって形成された白金シリサイド電極では，シリサイド表面の電位を測定することによって，溶液と電極の界面における電荷移送に関する知見を得ることができることを，前回指摘した[1]。ここでは白金シリサイドの作成条件を最適化することによって，吸着のない安定な表面酸化膜を有する電極が実現できたので，この表面酸化膜をトンネル電極として，溶液中の酸化還元種の状態分布を決定することを試みた。

方　法

白金シリサイド表面の薄い酸化膜の形成は，熱処理炉の真空度を調節することによって可能となった。シリサイドの膜厚は４００Åとした。光照射の光源は３００Wのハロゲンランプである。溶液には各種の酸化還元種を含んだものを用いたが，ここでは，$Fe(CN)_6^{3-/4-}$についての結果を示す。

結　果

ＥＳＣＡ分析によると，表面酸化膜は主としてSiO_2であるが膜中にはＰｔの存在が認められた。膜厚は容量測定によって決定した。Ｓｉの蓄積領域で容量は飽和値を示し，これより酸化膜は約20Åであることが分った。このようなＰｔシリサイドトンネル電極（ＰＳＩ電極）のフェロ／フェリ溶液中での電流と表面電位の関係を図１に示す。比較のために白金電極についての電流－電位特性を示してある。白金電極で観測される約4mA/cm²での電流の飽和は溶液中の化学種の拡散律速によるものである。ＰＳＩでは電流は電子が酸化膜をトンネリングで移行する割合で決定されている。　Bennett の方法を適用して，電流－電位特性の微係数から溶液中の化学種（$Fe(CN)_6^{4-}$）の状態分布を求めた結果を図２の×印で示す。実線は，再配置エネルギー$\lambda = 0.55eV$，$T = 297K$とした時の，Marcus-Gerischerの理論式をあてはめたもので，極めて良い一致を示していることが分る。

1）　森崎他，電化85年春季大会講演要旨集ｐ．50
2）A.J.Bennett,Electroannal. Chem. 60, 125(1975)

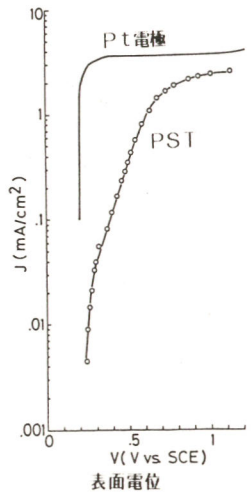


図1

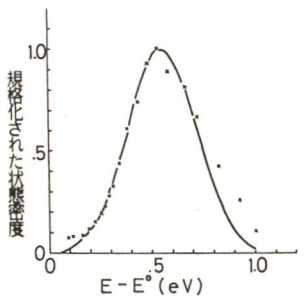


図2

H.MORISAKI, H.ONO, S.HIRANO, K.YAZAWA.

B 126

金属超微粒子をつけたｎ－ｉ接合アモルファスシリコン電極を用いる湿式光電池

阪大・基礎工　○八重　真治，中戸　義禮，松村　道雄，坂井　裕一，坪村　宏

１．太陽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が活発に研究されている。最近我々は、半導体電極に金属を微細なアイランド状につけると、連続膜で被覆した場合に比べて非常に大きな光起電力（Ｖoc）が得られるという理論を提案し[1]実際5-10nm幅の島状の白金をつけた単結晶ｎ型Si電極が0.68Ｖというｐ－ｎ接合太陽電池より大きなＶocを発生することを実験的に示した[2]。この結果は高効率かつ安定な湿式太陽電池を開発する新しい方法を示すものとして興味深い。今回はこの方法をｎ－ｉ接合をもつa-Si:H電極に適用したのでその結果を報告する。

２．鏡面仕上げステンレスまたは透明導電膜（SnO_2）つきガラスを基板に用い、この上にa-Si:H膜を水素希釈モノシランガス（10%）を原料としてグロー放電プラズマＣＶＤ法によりｎ型（200Å），ｉ型（4200Å）の順に堆積した。ｉ層側のみが電解質液と接するようにエポキシ樹脂で覆い電極とした。白金は電子ビーム真空蒸着法により蒸着した。

３．図１の破線は、白金を30Å厚に蒸着したn-i接合a-Si:H電極のFe^{2+}/Fe^{3+}溶液中での光電流（j）-電位（U）特性を示す。Ｖocは0.23Ｖから0.54Ｖの範囲にあった。この電極を90℃の4M-NaOH水溶液に10秒間浸し、続いて90℃の0.6M-2-プロパノールを含む0.25M-NaOH水溶液に10秒間浸すと、図１の実線で示すj-U特性を示すようになり、Ｖocは0.76Ｖまで増大した。このＶocの値は当研究室で作成したnip接合a-Si:H固体光電池のＶoc（0.75Ｖ～0.8Ｖ）に匹敵するものである。このＶocの増大は、単結晶Siと同じように、白金膜が島状となったことによると考えられる。白金蒸着前にHFエッチングを行わず空気中で生成したSiOx膜がｉ層上に存在したままで白金を3Åだけ蒸着した場合にも、図1の一点鎖線で示すように0.7Vという大きいＶocを示す特性が得られた。この結果も白金が微粒子化したことによるものと考えられる。

以上の結果から白金を超微粒子化することによりＶocが増大することがn－ｉ接合a-Si:H電極の場合にも明らかにされたと考えられる。しかし、j-U特性はpin接合光電池のものに比べまだやや劣る。これは白金の微粒子化が結晶Siの場合のようにうまくいかないためと考えられ、検討の必要がある。原理的には、本方法の電極は、表面に電流収集用の導電性薄膜やｐ層を必要とせず、これらの光吸収による損失がないという大きい特徴を持ち、固体光電池よりも大きな光電流と大きい光電圧の発生による光電変換効率の向上が期待される。

1)中戸,坪村,J.Photochem.,29,257,('85)
2)中戸,矢野,坪村,電気化学第53回大会(1986),E119.

光源：ＡＭ１（100mWcm⁻²）（——と--------）またはタングステンハロゲンランプ（—·—·—·）

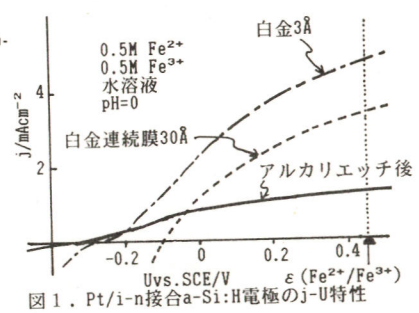


図１．Pt/i-n接合a-Si:H電極のj-U特性

Yae Shinji, Nakato Yoshihiro, Matsumura Michio, Sakai Yuichi, Tsubomura Hiroshi

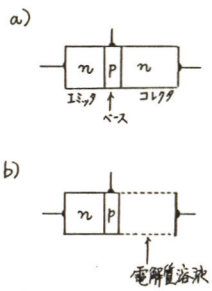
B 127

ｐｎ接合半導体電極の電気化学デバイス特性

分子科学研究所　　°坂田忠良、平本昌宏、橋本和仁

１。　半導体電極を用いる光電気化学は、少数キャリヤーによる電極反応ということが出来る。この場合、少数キャリヤは半導体の光励起によって作られる。これと同等のことは、暗条件下でも起こすことが可能である。即ち、ｐｎ接合における少数キャリヤの注入効果を利用すればよい。このようなｐｎ接合電極はｐ，ｎそれぞれ部位の電位を制御すれば電気化学デバイスとしての応用も考えられる。図１にはバイポーラトランジスタとｐｎ電極／電解質の構造の比較を示す。今回の報告では、ｐｎ接合電極の特性とその応用について議論する。

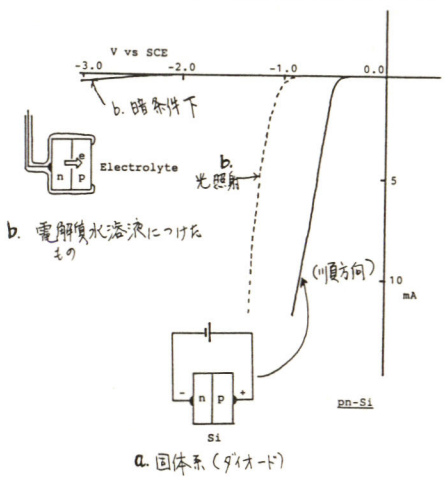
接合型トランジスタ（ａ）とｐｎ接合電極／電解質水溶液系（ｂ）との比較



２。　ｐ型半導体（ｐ－Ｓｉ，ｐ－ＧａＰ）基板上にｎ型のＣｄＳ，TiO_2，Fe_2O_3の薄膜を３０００～５０００Åつけた。薄膜作成は加熱蒸着・反応性蒸着・電子ビーム蒸着・ＣＶＤ法などを用いた。また既製のｎｐ－Ｓｉ（約２０ミクロンのｐ型Ｓｉ膜をｎ型Ｓｉ基板上にエピタキシャル成長させたもの）も使用した。

３。　ｎｐ－Ｓｉ（電極表面がｐ型）の場合、図２に示すように、固体ｐｎ接合においては典型的なダイオード特性を示し、良好なｐｎ接合の存在を示唆している。しかし、これを電解質水溶液につけたものは暗条件下では、かなり大きな電圧をかけても電流はほとんど流れない。しかし、これを光照射すると順調に電流はながれる。これは、ｎｐ－Ｓｉ／電解質溶液の特有の性質を反映していると考えられる。即ち、ｎ側から電子が注入されるとｐ側の正孔と再結合し、正孔は減少する。固体ｐｎ接合ではｐ側の金属電極からすぐ補給され、電流は流れ続ける。しかし、溶液系の場合、正孔の補給速度が遅いと考えられ、正孔が少なくなり、ｐ内での電荷のバランスがくずれ、アクセプタの負電荷によりｎｐ接合にかかる順方向バイアスを打ち消す方向に働く。このとき、外部からの電界はｐ－Ｓｉと溶液の界面に集中すると考えられ、これが正孔の障壁となるためますます電流は流れにくくなる。一方、これに光を照射すると電子・正孔が界面に生成し電流はスムーズに流れるようになる。このような電極系を図１のようなトランジスタとの類似でかんがえ、ｐ層（ベース）を流れる電流や電圧を制御すると、複雑であるがユニークな挙動がみられた。このような挙動は、他の半導体系にもみられたが、ｎ－Fe_2O_3／ｐ－Ｓｉでは異なった挙動を示した。

このほか、注入された少数キャリヤによる化学反応を検討したのでその結果も報告する予定である。



Sakata Tadayoshi, Hiramoto Masahiro, Hashimoto Kazuhito

B 128

単結晶ＧａＳｅへのカチオンの挿入と光照射効果

東京都立大学　工学部　　志村美知子，延山弘一

１．緒言

GaSeは層状構造のｐ型半導体（Eg = 2.0 eV）で層間はvan der Waals 力によって結合している．本研究ではこのGaSeへのカチオン挿入を電気化学的に試みるとともに，光照射による効果を検討し，光インターカレーション太陽電池，光メッキへの可能性を検討した．

２．実験

Bridgman法により作製したGaSe単結晶（表面積１cm^2 程度のもの）を試料電極として用いた．　電解液は　$LiClO_4$, $NaClO_4$, $KClO_4$等（真空加熱乾燥した）の1 mol/l 非水液（溶媒：THF または DMF）で，対極にはPt板またはLi片を用い，これらをAr雰囲気のグローボックス内でガラス製の密閉型セル中に組み立てた．カチオンの電気化学的挿入は主として定電流法により行なった．一方，光挿入は電源を使用せず480 nm以上の光（500 W Xenon 灯）を試料電極面に照射する方法で行なった．両者の試料はＸ線回折，EPMAにより分析した．参照電極：AgCl/Ag .

３．結果

定電流法の場合には，GaSeカソードの電位は通過電気量とともにFig. 1のように変化した．電流密度が高いとGaSeの電位は急激に変化し，金属の表面析出を示唆したが，低電流密度ではGaSeの電位変化は少なく，金属が層間に挿入されていることが推定された．

光照射の際には短絡光電流，光起電力が観察された（Fig. ２）．しかし光照射を繰り返すに従い光応答は小さくなった．これは金属の析出によって光がGaSe表面に到達し得なくなったことによると考えられる．EPMAによる試料の断面分析からは，液中のカチオンがGaSe内に金属として析出していることが確認された（Fig. ３）．Ｖ－Ｉ曲線はGaSeがｐ型であることを示し，光電流は約-0.3V 以下で観察された．Mott-Schottky plotもflat band potential が約－0.3 Ｖであることを示した．GaSeへのカチオンの光析出は酸化還元電位の低いカチオンで容易であることが判り，光インターカレーション太陽電池に期待される．

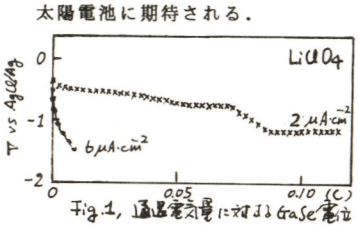


Fig.1, 通過電気量に対するGaSe電位

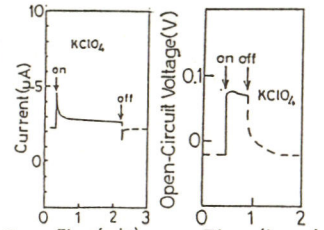


Fig.2

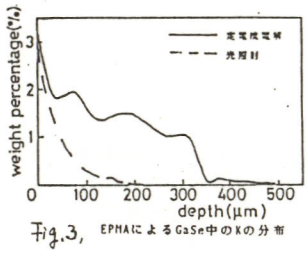


Fig.3, EPMAによるGaSe中のKの分布

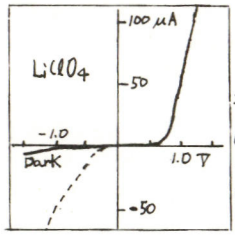


Fig.4 GaSeのＶ－Ｉ曲線

M.Shimura,and K.Nobeyama

B129

半導体蒸着膜の物性と光電気化学特性（IV）

（阪大　産研）　○藤井政俊　川合知二　河合七雄

1．序

薄膜半導体を用いた光電極の研究において、我々はこれまで可視光領域に吸収があるカドミウムカルコゲナイドを材料とした光電極の作製条件を、その物性と光電極特性から明らかにしてきた。その結果をもとにして作製した二層膜において得られた二層膜の界面、及び二層膜の役割分担を利用した、新しい光電極特性についてまとめて報告する。

2．方法

ＣｄＳ、ＣｄＳｅ、ＣｄＴｅ薄膜はそれぞれの化合物を蒸発源とした真空蒸着法によりＴｉ基板上に作製した。蒸発源温度はそれぞれ、９５０℃、８５０℃、７５０℃、基板温度は１２５、２００℃である。この薄膜をそのまま、もしくはＡｒ気流中４００℃、２時間保持の加熱処理したものを光電極として用いた。光電極特性は、ポリサルファイド溶液、５００ＷＸｅランプにより、Ｉ－Ｖ特性・アクションスペクトルの測定を行った。

3．結果

ＣｄＳｅ／ＣｄＳ／Ｔｉ電極はそのオンセットポテンシャルがＣｄＳｅ単層の膜に比べより負の電位を示した。これは、ＣｄＳｅ／ＣｄＳの界面層に形成されるヘテロ接合特有のバンド構造及び界面の空乏層によるものと考えられる。

ＣｄＴｅ／ＣｄＳｅ／Ｔｉ電極、ＣｄＳｅ／ＣｄＴｅ／Ｔｉ電極の暗電流は測定範囲内において殆ど観測されずｎ、ｐ型どちらの型とも異なった挙動を示した。これは、二層界面のバンド構造によるものと考えられる。

ＣｄＳｅ／ＣｄＴｅ／Ｔｉ電極はＣｄＳｅ電極と同様にポリサルファイド溶液中で安定であり、さらにＣｄＳｅのバンドギャップよりも長波長の光応答も観測された。ＣｄＳｅ層の厚さのみが異なる電極を作製し、特性を調べた結果、ＣｄＳｅ層の厚さ薄くなるに従って長波長側の光応答が増大し（図１）、しかも電極の光応答に対しての安定性は保ち、オンセットポテンシャルはＣｄＴｅ単層電極より負の電位を示した（図２）。これはＣｄＳｅ層、ＣｄＴｅ層の役割分担効果を示したものと思われる。以上の現象について議論する

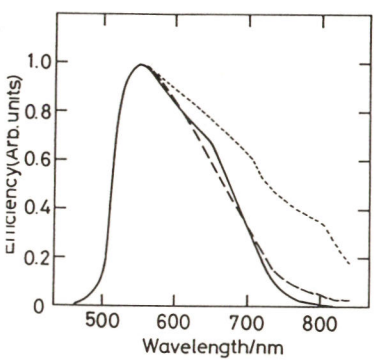


図１．CdSe/CdTe/Ti電極のアクションスペクトル：実線CdSe 200nm，破線100nm，点線50nm

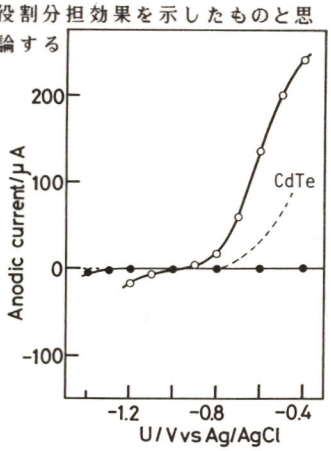


図２．CdSe/CdTe/Ti電極のＩ－Ｖ特性

M. Fujii, T. Kawai, and S. Kawai

B130

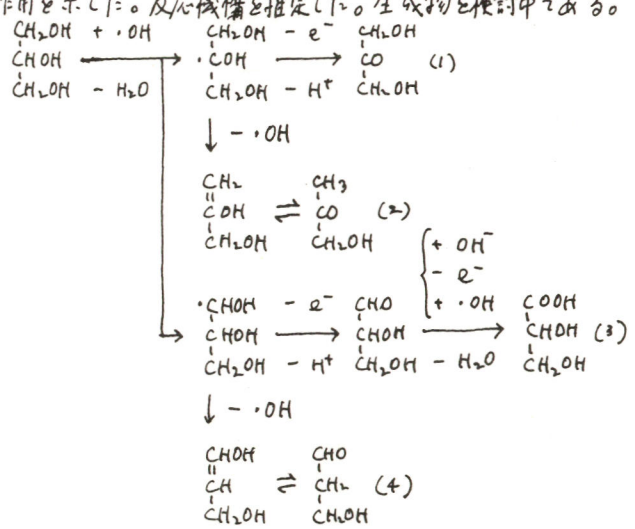
光励起ZnO上におけるグリセリンの反応

（名古屋工業大学）°加藤民彦・佛願保男，（東京大学工学部）藤嶋昭

目的：油脂関連化合物であり，三価アルコールであるグリセリンを選び，光励起されたZnO電極界面で起る反応を調べ，有機合成に応用をめざして酸化反応機構を検討した。すでに報告したアルコールの反応でメタノールからホルムアルデヒド，エタノールからアセトアルデヒド，2-プロパノールからアセトン，およびエチレングリコールからグリコール酸などが選択的に生成した。これらの反応機構からグリセリンの反応を予測することができた。

方法：グリセリンは市販特級品を使った。グリセリンを添加した0.2 $mol \cdot dm^{-3}$ K_2SO_4支持塩水溶液（中性電解液）または，それに0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ KOHを加えた溶液（アルカリ性電解液）を用いてZnO電極系の反応を行った。市販品特級ZnO粉末を使って焼結体を作り，Inでオーミックコンタクトをとって電極とした。参照電極にSCE，対極に Pt を用いる三電極方式をとった。ZnOを500 W超高圧水銀灯360±30 nm波長光で励起した。溶存O_2の効果を調べた。

結果：中性電解液またはアルカリ性電解液を用いたときのZnO電極界面でのグリセリンの反応の電流－電位曲線を測定した。暗時に電流は観測されなかった。ZnO励起光照射により，アルコール無添加時に通常観測される電流－電位曲線が中性またはアルカリ性電解液で得られた。このときZnO電極表面からはO_2ガスの発生が観測された。電解液にグリセリンを添加すると濃度10^{-3} $mol \cdot dm^{-3}$でO_2ガスの発生は観測されなくなった。このとき伝導帯へ電子移行を示す電流の増加はまだ観測されなかった。グリセリン濃度が増加すると電流が増加して伝導帯へ電子移行（電流二倍効果の現象）が観測された。濃度1 $mol \cdot dm^{-3}$で電流はほぼ最大となり，ホール反応電流に対し，中性電解液ではN_2飽和下1.30倍，O_2飽和下1.20倍，アルカリ性電解液でN_2飽和下1.68倍，O_2飽和下1.66倍であった。伝導帯へ電子移行はアルカリ性電解液で効率よく進行した。溶存O_2は電流増加抑制作用を示した。反応機構を推定した。生成物を検討中である。



T. Kato, Y. Butsugan, A. Fujishima

B 131

表面修飾された半導体電極における電流2倍効果

(東大工) 土山正明・岡野光俊・藤嶋昭

(目的) 半導体電極における有機物の反応においては、光エネルギーを利用できる、特異な反応が起こるなどの特徴がある。また、近年盛んに研究されている表面修飾電極においても、表面修飾の方法により様々な反応が起こることが知られている。本研究では、表面修飾された半導体電極上における有機物の反応について調べた。ギ酸やアルコールなどの電流2倍反応は、半導体電極に独特の反応であるので、表面修飾された半導体電極という系の性質を良く表す結果を示すものと期待される。

(実験) 導電性高分子被覆半導体電極上の反応についてのみをここでは記述することにする。半導体電極には、電流2倍効果をよく示すことが知られている酸化亜鉛電極(焼結体または又プレーパイロリシス法により作製された薄膜電極)。0.1Mピロール、0.1M KClを含む水溶液中、+0.5V vs. SCEの電位において光照射を行ないながらポリピロールを酸化亜鉛電極上に析出させた。電流2倍効果を調べるためには、0.2Mの硫酸ナトリウム水溶液に、0.4M程度のギ酸ナトリウム等を添加することにより行なった。光照射は、50 Wの水銀灯により行なった。

(結果および考察) 実験の結果、0.4Mのギ酸ナトリウムの存在下では非存在下に比べ、光電流が1.5~1.6倍に増加し、ポリピロール被覆酸化亜鉛電極上における電流2倍効果を示唆する結果が得られた。400 nm以下の波長の光を除くためのカットフィルターを用いて実験を行なったところ、光電流は観測されなかった。ポリピロールの光励起による光電流ならば400 nm以上の長波長の光でも光電流が得られるであろうこと、および、ポリピロールの光励起では通常こんなに大きな光電流は観測されないことを考え合わせると、上で観測された光電流は酸化亜鉛の光励起によるものと解釈される。

この電流2倍反応が、ポリピロール上で起きているか、それとも下地の酸化亜鉛電極上で起きているのか、という点が大きな問題である。ポリピロールは電解初期においては基板上にかなり緻密に成長すると報告されているから、このことから判断するとギ酸の酸化はポリピロール上で起きていることするのが妥当と考えられる。ポリピロール被覆電極での場合では未被覆の場合に比べもちろん光電流が小さくなっているが、これはポリピロール膜によって酸化亜鉛に到達させられる光量が減少させられたからと考える。

ポリピロール被覆の場合、未被覆の場合よりもギ酸ナトリウム存在下での電流増化率が大きかったが、この原因はなだ不明である。

酸化された電流2倍剤から電極へと移る2つめの電子は、酸化亜鉛の伝導バンドに入らなければならない。このためには、電流2倍剤からポリピロールに電子が入ったときに、この電子が緩和してしまってはいけない。上のように、ポリピロール被覆電極上で電流2倍効果が観測されたことは、ポリピロールの伝導バンドの下端が酸化亜鉛のそれよりもマイナスになることを示唆している。

エタノールを用いた場合にも電流2倍効果が見られ、未被覆電極の場合よりも電流の増化率が大きかった。

Masaaki Tsuchiyama, Mitsutoshi Okano, Akira Fujishima.

B 132

生成物分離型光化学ダイオードの水素発生その他への応用

(奈良工業高等専門学校)・泉　生一郎、((株)シケン) 小野田金児

1．光エネルギーを化学エネルギーに変換する手段の一つとして半導体粉末触媒の利用が注目されているが、安価で反応性が高く、入射光の利用効率も高いという利点をもつ反面、触媒上の異なる表面部位で生成物が再び逆反応を起こし、目的物質へのエネルギー変換効率が低下する難点も有している。そこで本研究では、光照射によって生成した光電荷で酸化還元反応を誘起させるとともに、生成物分離が可能な光化学ダイオード (Product-Separable Photochemical Diode,以下PS型光化学ダイオードと略す) の開発を行い、それの水素製造及び金属電析への応用を試みた。

2．Ti薄板の片面を5mol・dm^{-3}NaOH溶液中、0.7mA・cm^{-2}で定電流電解を行ってn-TiO_2薄膜を形成させた。そのn-TiO_2/Ti板で反応セル内の2種の電解質溶液を分離したPS型光化学ダイオードを作製し、水分解による水素製造と暗部Ti金属面への金属電析に適用した。(Fig.1)

3．PS型光化学ダイオードを用いた水分解からの水素製造と、Ag, Au,Pd,Cu,Ptの5種の金属電析について検討した結果、以下の結論を得た。

(1)電解酸化法によるTi薄板の片面への多結晶TiO_2半導体薄膜形成は、その光電気化学特性より、5mol・dm^{-3}NaOH中、0.723mA・cm^{-2}で1時間電解することによって良好な光半導体特性を示すことがわかった。

(2)PS型光化学ダイオードのTiO_2面への光照射によってTi面から水素ガス、TiO_2面から酸素ガスが発生した。この時、化学量論的に予想される酸素ガス発生量よりもやや少なかった。(Fig.2)　また、Ti金属面にPt担持することにより、水素発生速度が触媒的に促進され、3時間光照射では未担持の場合の約2倍量の水素ガスが発生した。これは白金の触媒的作用によって光電荷分離が促されるためと考えられる。

(3)TiO_2/Ti薄板の厚みを50 μmから25 μmに変えることによって水分解による生成ガス量は約2倍となったが、これは、光触媒と同様にTiO_2膜とTi金属部が適当な厚みを有してあれば、空間電荷層内に有効に光が吸収され、しかも、励起電子と正孔の再結合の確率が低下するためと考えられる。

(4)PS型光化学ダイオードにより水分解を行わせるためには、①光照射②光照射面が半導体③2液の溶液内のイオン電荷のバランスを得るための塩橋かイオン交換膜④n-半導体側の溶液が酸化雰囲気で、金属側の溶液が還元雰囲気、の4条件が要求され、それらのいずれが欠けても反応速度が低下するか、あるいは反応が進行しないことがわかった。

(5)電流ー電位特性から得られた金属イオンの還元電位は、TiO_2の伝導帯エッジのエネルギーレベルや水素発生電位との比較で電析が起こるかどうかの目安になるが、電析速度には直接関係せず、むしろカソード還元電流の序列にほぼ一致して電析することがわかった。また、グラム当量あたりの電析量でみると反応に関与する全電子数が多くなるほど電析速度が低くなることがわかった。なお電析量の序列はAg> Au>Pd>Cu>Ptとなった。(Fig.3)

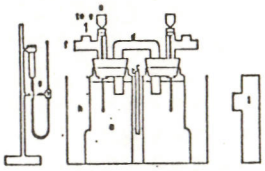


Fig.1 Equipment arrangement for water decomposition with "product-separable photochemical diode"

a : pyrex glass cell　b : silicone packing
c : TiO_2 / Ti thin film electrode
d : salt-bridge containing potassium sulfate
e : N_2 gas inlet　f : N_2 gas outlet
g : gas burette　h : cooling bath
i : 1.0 kw Xe lamp

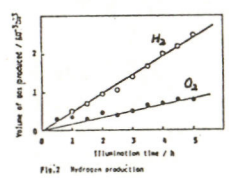


Fig.2 Hydrogen production

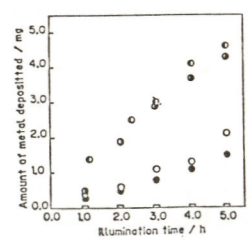


Fig.3 Photodeposition of metals onto the rear site of product-separable photochemical diode

●: Ag
◎: Au
○: Pd
●: Cu
□: Pt

I.Izumi, K.Onoda

B 203

$AlCl_3$-NaCl混合溶融塩中におけるCaOおよびMgOの溶解度

室蘭工業大学・工学部　　○佐藤　忠夫、太刀川　哲平

［目的］ 塩化アルミニウム系溶融塩は、低融点であり、特殊な酸～塩基平衡をもつ溶融塩として良く知られている。この溶融塩はその特性をから溶融塩電池をはじめいろいろな電気化学的酸化還元反応の溶媒、ポリマーの熱分解あるいは炭化水素の塩素化の媒体などとして広く利用されつつある。そこで金属酸化物が溶質あるいは容器や電極などとして用いられる際には、本溶融塩中における金属酸化物の溶解度の値は重要な知見となる。筆者らは塩化アルミニウム－塩化ナトリウム混合溶融塩中における金属酸化物の溶解挙動に関する研究を行っており、今回はその一環としてMgOおよびCaOの溶解度を測定した。

［実験方法］1.試料; $AlCl_3$は密封アンプル（パイレックスガラス製）内で金属Alによる不純物の還元処理を行いながら昇華精製したものを使用した。NaClは、特級試薬(99.9%)を130℃で長時間乾燥したものを使用した。MgO(CaO1%, $SiO_2$1%含有)はφ7×φ3.5×10(mm)の円筒状のセラミックを130℃で長時間乾燥したものを使用した。CaOは粉状の試薬を1100℃で1時間加熱後130℃で保存したものを用いた。 2. 溶解度の測定手順; 乾燥窒素雰囲気のドライボックス内で、所定の組成に調製した混合塩とMgOあるいはCaOを分析試料採取用枝管付きアンプル中に装入し、アンプルの開口部を減圧下で溶封する。このアンプルを加熱炉に装填し所定の時間シーソー運動を与えながら加熱する。MgOあるいはCaOの溶解量は、凝固塩試料中のMgあるいはCaをEDTA容量法あるいは過マンガン酸カリウム滴定法で定量して求めた。反応生成物は溶質を飽和溶解させた溶融塩を凝固させた試料のX線解析により同定した。

［結果及び考察］1.MgOの溶解度; 各温度における溶媒組成と溶解度の関係をFig.1に示した。これによると溶解度は多少のばらつきが見られるものの各温度でほとんど同じであり、溶媒中の$AlCl_3$濃度が50mol%のときは小さな値であるが$AlCl_3$濃度が高くなるにつれて放物線的に増加した。 2. CaOの溶解度; Fig.2に各温度における溶媒組成との溶解度の関係を示した。3. 溶解反応; X線回折結果によると、AlOClと溶質の塩化物である$MgCl_2$,$CaCl_2$のピークが確認されていること、この混合溶媒塩のみでは本来強く現れるはずの$AlCl_3$がほとんど現れていないこと、$AlCl_3$の活量が極めて低い$AlCl_3$50mol%で溶解度が低いことよりMgO(またはCaO)は下式のように溶融塩中の$AlCl_3$と反応して$MgCl_2$(または$CaCl_2$)とAlOClを生成しながら溶解すると考えられた。

$$MgO(or\ CaO) + AlCl_3 = MgCl_2(or\ CaCl_2) + AlOCl$$

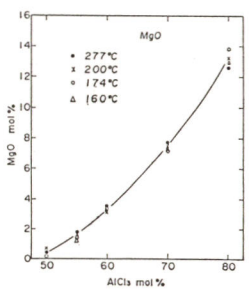


Fig.1. MgOの溶解度

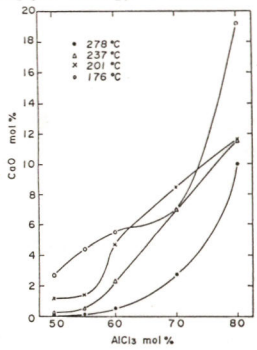


Fig.2. CaOの溶解度

SATO Tadao and TACHIKAWA Tetsuhei

B 204

アルカリ金属炭酸塩による安定化ジルコニアの腐食

横浜国立大学環境科学研究センター　　浜野日出人　水崎純一郎　田川博章

［目的］ アルカリ金属炭酸塩は、溶融炭酸塩型燃料電池の電解質として優れた性能を有するが、高温における熱力学的・電気化学的性質、構成材料との化学反応性など、基本的な性質が必ずしも明らかにされないままに、研究開発が進められている。演者らは、固体電解質として安定化ジルコニアを用いた電池を構成し、アルカリ金属炭酸塩の熱力学的性質の測定を行なっているが、650 ℃あるいはそれ以上の温度において、ジルコニア焼結体の腐食、あるいは成形管の破損を観察している。そこで、本報告では、アルカリ金属としてリチウム、ナトリウム、カリウムを取り上げ、これらの炭酸塩と安定化ジルコニア焼結体との両立性、反応について調べた。

［方法］ 両立性は２つの方法によって調べた：第１の方法は、安定化ジルコニア製の管の中にアルカリ金属炭酸塩を入れて加熱するか、あるいはジルコニアのペレットを炭酸塩中に埋めて 24 時間加熱し、その表面および断面をＳＥＭおよびＥＰＭＡ（反射電子像ＢＥＩ、Ｘ線分析像）を使って調べる。第２の方法は安定化ジルコニアを粉砕し、アルカリ金属炭酸塩との混合物を作り、これを 24 時間加熱したのち、Ｘ線回折を行ない、反応の有無、生成物の同定、格子定数などを調べる。いずれの場合も 650、 800、 950℃の温度において処理した試料を用いた。リチウム、ナトリウム、カリウムの融点はそれぞれ 720、 850、 901℃である。なお、安定化ジルコニアとしては CaO 11m/o を添加した ZrO_2 （ＣＳＺ）と 8m/o Y_2O_3 を添加した ZrO_2 （ＹＳＺ）の市販品を用いた。

［結果］ 安定化ジルコニアＣＳＺの管の中に炭酸ナトリウムを入れて 800℃に加熱すると、炭酸ナトリウムが固相の状態であっても比較的短い時間でジルコニア管が破損する場合がある。ＣＳＺ管の表面をＳＥＭ・ＥＰＭＡを使って観察すると、使用前には 2-3 μm の細孔が一面に分布し、面は平滑であるが、破損した管では炭酸ナトリウムがエッチング剤になり、50μm程度の焼結粒子から成る表面組織が見られるようになる。ＥＰＭＡによると、ジルコニア粒子界面にはナトリウムが存在し、カルシウムの濃度がジルコニア粒子内部よりも高くなり、ジルコニウムの濃度は逆に小さくなる。断面を調べると、ナトリウムは、表面から粒界に沿って、内部に向かって進入する。破損しない場合も状況は同じである。ＹＳＺの場合もＣＳＺと同じように、加熱後に焼結組織が見られるようになる。ナトリウムは粒界に存在するが、イットリウムが界面に集まることはなく、腐食の程度も小さい。管の破損も起こらない。炭酸リチウム、カリウムの場合も、炭酸ナトリウムと腐食の挙動は類似している。ＣＳＺではカルシウムが焼結粒子界面に集まるが、ＹＳＺではイットリウムの集積は見られない。これらのことから、次の結論を引き出すことができる：アルカリ金属炭酸塩は、安定化ジルコニア粒子の界面においてジルコン酸塩に変わる。ＣＳＺでは安定化ジルコニアの構成成分であるカルシウムが界面付近に集まり、恐らく、ジルコン酸カルシウムに変わる。ジルコン酸塩の生成による体積増加によって、ジルコニア焼結体が破損する場合も生じる。ＹＳＺではアルカリ金属ジルコン酸塩は生成しても、イットリウムのジルコン酸塩が存在しないために、イットリウムの濃度分布に変化がない。

アルカリ金属炭酸塩とＣＳＺとの粉体混合物を加熱すると、加熱温度が 650℃では、ＣＳＺの格子定数はもとの値か、僅かに大きくなる。ジルコン酸塩の生成は認めにくい。加熱温度が高くなると、ジルコン酸塩が生成し、格子定数は僅かに大きくなった。ＣＳＺの格子定数はもとの値が 5.121±0.001Åであるが、炭酸ナトリウムと 24 時間加熱したあとの値は、5.118-5.125 Å の範囲にあった。

Hideto HAMANO, Junichiro MIZUSAKI, Hiroaki TAGAWA

B 205

溶融酸性硫酸塩の溶解特性（VI）

山梨大工　°初鹿敏明　日方　元　鈴木　喬

1、目的　これまでの実験により、酸性硫酸塩は、互いに混合することによって浴の融点が１００℃近くまで降下するとともに高い流動性と安定性を持ち、結晶水の脱水は加熱することによって容易に行えることが判明した。

今回は、三成分系における混合比の変化に伴う、融点と構造変化と溶解量について調べ、先の酸性硫酸塩二成分系と本研究室で研究されてきた低融点溶融塩であるギ酸アンモニウム系の結果と比較検討した。

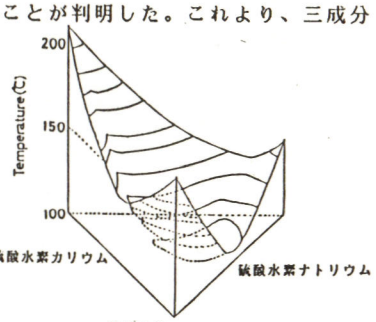
2、実験　濃硫酸の入ったデシケーターの中で、十分乾燥した硫酸水素カリウム（$KHSO_4$）、硫酸水素ナトリウム（$NaHSO_4 \cdot H_2O$）、硫酸水素アンモニウム（NH_4HSO_4）塩の各々の組成を変えた混合系を１６０℃２４ｈ、また１６０℃以上に融点を持つものは、その温度で２４ｈ加熱脱水したものを浴として用いた。この浴を冷却固化した後、粉末Ｘ線回折法及びＦＴ－ＩＲ法により構造を調べるとともに、融点を測定した。

各種金属酸化物の溶解量は、加熱、脱水した浴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を採り、ＥＤＴＡキレート滴定法及び吸光光度法によって測定した。ギ酸アンモニウム系の溶解量は、溶融した後金属酸化物を加え１２０℃、２４ｈ溶解し、酸性硫酸塩と同様にして測定した。

3、結果　図に、三成分系の混合比の変化に伴う融点の変化を示した。三成分系の融点変化は鍋底状になっており、融点の低い範囲が二成分系中最も低い融点１０８℃を示す$NaHSO_4$～NH_4HSO_4系に偏っている。最も融点の低い混合比は、$NaHSO_4$～NH_4HSO_4～$KHSO_4$（７：７：６）で、１０６℃と二成分系より低く、また各単独系の融点よりも４０～１００℃の融点降下のあることが判明した。

三成分系には、三種類のＡＳＴＭカードでは同定できない粉末Ｘ線パターンを持つ領域があり、ＦＴ－ＩＲの結果より、HSO_4^-の結合を持っていることが判明した。これより、三成分系は新しい未知の化合物を形成していることが判明した。

表に、各溶融各酸性硫酸塩系中最も融点の低い混合比の浴に対する各種金属酸化物の溶解量を、ギ酸アンモニウム系と対比して示す。三成分系の溶解量は、五酸化バナジウムを除いて二成分系や単独系よりも大きくなる傾向があり、また、溶融酸性硫酸塩は、希少金属であるモリブデンや、バナジウム酸化物をギ酸アンモニウム系よりもよく溶かすことが判明した。



一番低い平面が１００℃であり、等温線の刻みは１０℃になっている。

図　三成分等温線図

各酸性硫酸塩に対する各種金属酸化物の溶解量　（g／100g）

	三成分系	NH_4HSO_4～$NaHSO_4$	NH_4HSO_4単独系	ギ酸アンモニウム単独系
ZnO	1.11	0.87	0.79	27.3
CuO	0.55	0.58	0.30	8.26
MoO_3	7.24	3.30	1.15	0.43
V_2O_5	0.87	4.68	8.07	3.50

三成分系は、$NaHSO_4$、NH_4HSO_4、$KHSO_4$（７：７：６）である。
酸性硫酸塩系は１６０℃、ギ酸アンモニウム系は１２０℃における溶解量である。

T. Hatushika H. Hikata T. Suzuki

B 206

固液共存系における電気伝導度 -- 液相濃度の影響 --

（神戸大工）○出来成人、水畑　穣、梶並昭彦、金治幸雄

1）固液共存系における物性の研究は、低濃度分散系については、コロイド化学の分野で、いわゆるサスペンジョンとして広く研究されてきた。　一方、これに対し、スラリーやペーストなどの固相濃度の高い固液共存系は、広く用いられているにもかかわらずその研究例は、少ない。高固相濃度の固液共存系においては、液相は、固相の強い影響を受けるものと考えられ、興味ある対象である。

前回までに、水および希薄水溶液を液相とした系の固相濃度による物性変化について報告した。[1),2)]　今回は、液相の電解質水溶液の濃度による導電挙動の変化について検討を試みた。

2）固相は、試薬特級のα－Al_2O_3を250～300ﾒｯｼｭに篩分け、前回[2)]同様、H_2O_2－HNO_3水溶液、および２回蒸留水にて十分洗浄し、110℃にて24時間乾燥して用いた。液相は、試薬特級$CaCl_2 \cdot 2H_2O$を２回蒸留水に溶解し、加温濾過した1～6 mol/lの濃度の$CaCl_2$水溶液を用いた。　試料は、粉体と溶液を所定の割合に混合した後、プレスにて20mmφのタブレットに成型して電気伝導度測定を行った。電気伝導度は、種々の温度にてイピーダンスブリッジおよび一部の試料については、ＬＦインピーダンスアナライザーを用いて5～13MHzの周波数にて測定した。

3）比伝導度は、固相濃度の増加に伴って減少するが、その減少割合は、一定でなく特異な組成依存性を示した。１mol/lの$CaCl_2$水溶液を液相とする系では、56vol%の固相濃度までは、急激に減少するが、77vol%まで一定値を示し、再び減少した。この一定値を示す固相濃度領域は、溶液濃度により顕著に変化した。これら傾向は、固相が電気伝導に関与しないとして比伝度に液相体積の補正を加えても大きな差異は認められなかった。　比伝導度の温度依存性より求めた活性化エネルギーの液相含量変化をFig.1に示した。各溶液濃度によって活性化エネルギーの値は異なるが、何れの系も液相含量に対して極小値を有し、溶液濃度が増加するに連れて極小値を示す液相含量は、減少した。測定した領域では、活性化エネルギーは、液相バルクの値より大きな値を示した。

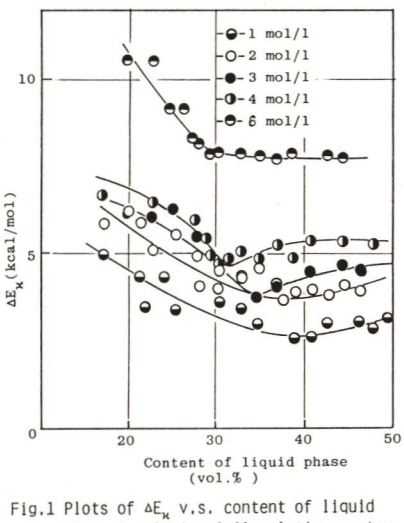


Fig.1 Plots of ΔE_κ v.s. content of liquid phase in alumina-$CaCl_2$ solution system.

1)出来、越智、梶並、金治、電化第53回大会要旨集(1986)
2)出来、中谷、越智、梶並、金治、日化第52春季年会要旨集(1986)

S. Deki, Y. Mizuhata, A.Kajinami, Y. Kanaji

B 207　溶融塩電解によるリチウム含有バナジルリン酸塩の合成

山梨大学工学部　金子吉一，°児嶋弘直

1.目的:含水バナジルリン酸塩($VOPO_4xH_2O$)は層状構造をなし、還元反応を伴ってアルカリ金属イオンがインターカレイションすることが報告されている。[1]リチウムイオンのインターカレイション反応はリチウムのイオン交換体およびリチウム電池の電極としても注目されていることより、溶融塩電解による無水のリチウム含有バナジルリン酸塩の合成条件と生成物の性質について検討した。

2.実験方法:電解浴は$LiVO_3+K_4P_2O_7$,$LiVO_3+Li_3PO_4$,$V_2O_5+Li_3PO_4$および$KVO_3+K_4P_2O_7$などの系を用いて調整した。それらの試薬はいずれも市販の特級品を用いた。内径8cm、深さ40cmの一端封じのムライト管の内部に電解浴の入った白金るつぼを入れ電解槽とした。約200gの電解浴中で、陰極に直径0.5mmの白金線と陽極に直径5mmの黒鉛棒を用いて600℃~800℃で電解を行った。電解終了後、電解浴より電極を引き上げる事によって電極に電着した電析物を採取した。電析物中に混入した溶媒の不純物は温水と酸で洗浄した。電解電位、電流密度および浴組成などの電解条件を変化させて電解を行い析出物について粉末X線回折によつて同定した。リチウムは炎光分析により、リンは比色分析により定量した。また、電解浴中のバナジン酸イオンの酸化還元電位はサイクリックボルタングラムの測定によつて求めた。

3.結果:Fig.1に示すように、$LiVO_3+K_4P_2O_7$系650℃でのカソード分極の電位ー電流曲線には-0.6Vで5価のバナジウムイオンの還元にともなう生成物を示すピークが現れ、その電位スイープ速度を100mV/secから300mV/secと変化させると還元ピークの電位は-0.6Vから-0.7Vに変化した。同様な還元ピークの電位変化が$KVO_3+K_4P_2O_7$系750℃においてもみられた。これらの電位スイープ速度による還元ピークの変化は電荷移動の電極反応に後続する化学反応が起こっていることが考えられる。[2] $KVO_3+K_4P_2O_7$系の電析結晶は $K_4V_2P_4O_7$と$K(VO_2)_2PO_4$のX線回析パターンとほぼ一致するものが得られ、ESRを測定すると4価のバナジウムイオンを含有するバナジルリン酸塩が電析すると思われる。また、$Li_3PO_4+V_2O_5$(65mol%)系を650℃で1.0Vの定電位電解を5時間行った電解浴中にはLi_xVOPO_4と$VOPO_4$が生成していると思われるX線回析パターンが得られた。$Li_3PO_4+V_2O_5$(65mol%)系を長時間電解していると浴組成は変化し融点は低下し、急冷した浴はガラス状になった。電解の進行に伴って電解浴中の酸化物イオン濃度は減少するので、電解浴中に溶解したV_2O_5はVO^-よりもVO^{3+}のイオンが生成しやすくなり、$VOPO_4$の生成しやすい条件がつくられると思われる。電解生成したLi_xVOPO_4は室温での電気抵抗は96.5Ω·cmの抵抗で 半導体的であり その電導度は温度依存性が観測された。

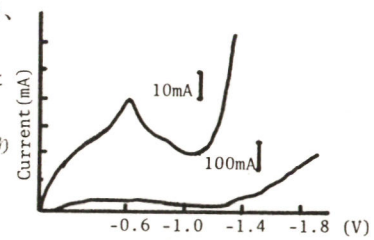


Fig.1 Cathodic Polarization Curves of $LiVO_3$-$K_4P_2O_7$ melt at 650°C

1)A.J.Jacobson et al.,Inorg. Chem.,24,1782(1985)

2) R.S.Nichoison et al.,Anal.Chem.,36,706(1964)

Y.Kaneko,H.Kojima

B 208　溶融塩系での熱起電力　— 合金電極を用いた場合 —

京大工　伊藤靖彦、井上幹夫、°鎌田正裕、大石純

目的

従来の研究[1][2]で、種々の溶融塩系に於て、電極反応に関与する溶質イオンの濃度が、熱起電力に与える影響を検討してきたが、本研究では、電極の組成が熱起電力に与える影響について液体合金を用いて調べてみた。

ここで、得られた結果は、熱輸送ループなどにおける、温度差質量移行現象を制御するための手段を探る上においても、重要なデータとなると期待される。

方法

Ｆｉｇ．１に示した、パイレックス製のＨ型セルを用いて熱起電力の計測を行った。セルの左右には、熱電対と液体のリチウムースズ合金からなる同一の電極が１本づつ入れてあり、左右に適当な温度差をつけて、そのとき生じる起電力を計測した。また、電解質としての溶融塩には、ＬｉＣｌ－ＫＣｌの共融組成のものを用いた。

結果

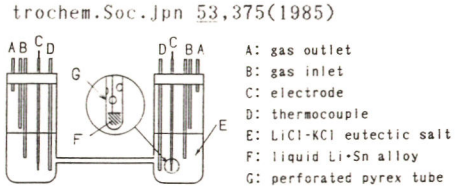
得られた温度差と起電力との関係の一例は、Ｆｉｇ．２のとおりで、他の系て計測した場合と同様に、広い温度範囲において、よい直線関係を示す。また、合金中のＬｉの活量と熱起電力について整理すると、Ｆｉｇ．３のような結果が得られた。

この結果は、我々の導出した熱起電力の理論式[1]に、よく一致する。尚、詳細については、当日、純Ｌｉ電極で測られた熱起電力などと比較しながら検討を加える予定である。

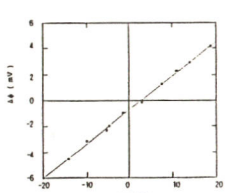
reference

[1] Y.Ito,S.Horikawa and J.Oishi, Electrochim.Acta 30, 799 (1985)

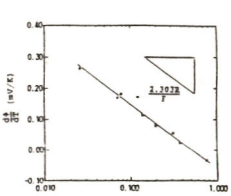
[2] Y.Ito, M.Kamata, S.Horikawa and J.Oishi, J.electrochem.Soc.Jpn 53,375(1985)



Ｆｉｇ．１　実験装置



Ｆｉｇ．２
温度差と起電力の関係
(Li conc. 2.7mol%)



Ｆｉｇ．３
熱起電力と電極中のＬｉの活量との関係

Y.Ito, M.Inoue, M.Kamata, J.Oishi

B 209

溶融塩化物系での輸送エントロピー

京大工　°鎌田正裕、伊藤靖彦、井上幹夫、大石純

目的

熱起電力は、輸送エントロピーと部分エントロピーの和で表すことが出来る。よって、種々の溶融塩系における輸送エントロピーを求めることが出来れば、熱起電力は、直接計測しなくても電極反応に関与する物質の、部分モルエントロピーを用いて算出することが出来る。

ここでは、ＬｉＣｌ－ＫＣｌ系における輸送エントロピーの評価を試みる。

方法

熱起電力は、輸送エントロピーの様に、主に溶媒塩の組成によってのみ定まる部分と、部分エントロピーの様に、電極及び溶質イオンにも依存する部分に分けることが出来る。この内、後者は、各々の系における理論分解電圧からも求めることが出来る。

そこで、Ｌｉ（Ⅰ）／Ｌｉ（Ⅰ）系、及び、モル分率が、０．０１の時ときのＡｇ／Ａｇ（Ⅰ）系、Ｎｉ／Ｎｉ（ＩＩ）系、Ｍｇ／Ｍｇ（ＩＩ）系、Ｚｎ（Ⅰ）／Ｚｎ（ＩＩ）系、Ｐｂ（Ⅰ）／Ｐｂ（ＩＩ）系で、熱起電力の測定を行い、それと各々の系における理論分解電圧の温度係数の測定値[1]の差から、前者を算出した。

尚、熱起電力の計測に用いた装置をＦｉｇ．１，２　に示す。

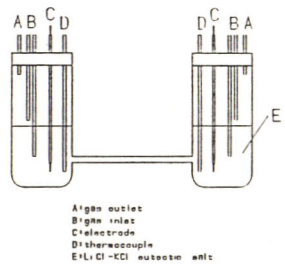
結果

各系で計測した熱起電力のデータをＴａｂ．１に示す。これと、各々の系での理論分解電圧から輸送エントロピーが評価出来る。具体的な数値、その温度依存性、及びそれらの妥当性などについては、分子論的な考察と共に当日発表する。

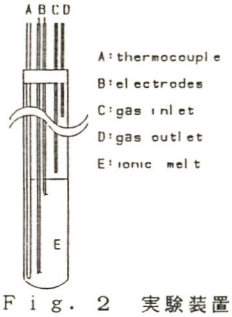
Tab.1　種々の電極系での熱起電力

電極系	熱起電力　mV
Li(I)/Li(I)	- 0.06
Ag/Ag(I)	0.68
Ni/Ni(II)	0.30
Mg/Mg(II)	0.17
Zn(I)/Zn(II)	0.12
Pb(I)/Pb(II)	0.19

reference
[1]高橋正雄，電気化学，24，432 (1957)，25，481(1957)，28，313(1960)，28，607(1960)，28，660(1960)，29，90(1961)



Ｆｉｇ．１　実験装置



Ｆｉｇ．２　実験装置

M.Kamata, Y.Ito, M.Inoue, J.Oishi

B 210

溶融LiCl-KCl中でのタングステン酸イオンの電気化学反応

京都大工学部　伊藤靖彦，°島田隆，矢部秀毅，大石純

1．目的

タングステンは、6価を最高として、5．4．3．2と種々の原子価をとる。従って6価のタングステンは、さまざまな還元過程を経て、金属タングステンに到る。そこで、電気化学的手法により、金属表面にタングステン被膜を得る際の浴度、温度、電流密度、電位等の諸条件を設定する時には、タングステンの還元過程について理解しておくことが必要だと思われる。本研究では、比較的簡単に、かつ、高純度のタングステン被膜を得ることを目的として、溶融塩化物を溶媒とした、タングステンの還元過程の解明を試みた。

2．方法

溶融塩化物としては、LiCl－KCl共融組成のものを用い、200～250°高純度アルミナルツボに入れ、アルゴン雰囲気の下で、温度550℃にして溶融させた。塩の精製は、200℃で3日間真空乾燥し、溶融後、塩化水素・アルゴン混合ガスを1時間、さらに、アルゴンガスで1時間の吹き込みを行った。タングステンは、K_2WO_4 の形で、0.1～1.0 mol%投入した。また、投入後、塩化水素・アルゴン混合ガスを吹き込んで、タングステン酸に配位した酸化物イオンを塩化物イオンに置き換えた塩化物系での実験も行った。測定は、ポテンシャルスイープ法によるボルタモグラムを中心に行い、タングステンの還元電位で行った定電位電解の影響をボルタモグラムで観察した。

3．結果

浴内のタングステンの状態が、WO_4^{2-} 系、塩化物系の時のボルタモグラムをそれぞれ、Fig1-(a),(b)に示す。タングステンの還元によるピークが、WO_4^{2-} 系では2つ、塩化物系では4つ存在するのがわかった。それぞれのピーク電位よりわずかに卑な部分に電位を設定し、定電位電解を行った前後でのボルタモグラムを比較すると、ピーク電流値の変化から、浴内の原子価分布の状態が変化したことがわかった。発表では、これらの結果より、WO_4^{2-} 系、及び、塩化物系のそれぞれについて、原子価状態とそれらの還元過程について考察、検討を行う。

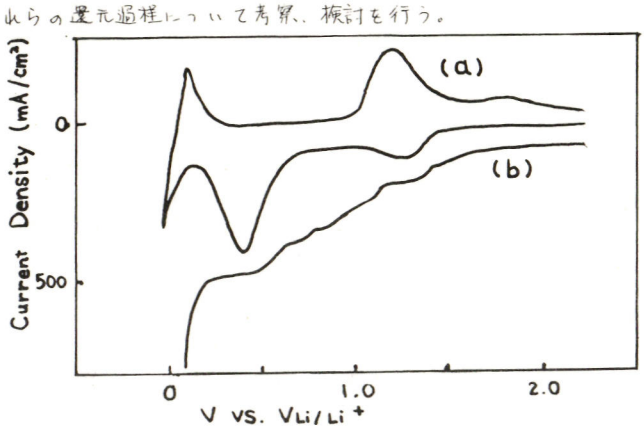


Fig.1　Voltammogram　LiCl-KCl (550℃) K_2WO_4 0.5 mol% Scan Rate 0.4 V/sec

Y. Ito , T. Shimada , H. Yabe , J. Oishi

B211

溶融 LiCl-KCl 中での炭酸イオンの陰極反応

京都大学工学部　伊藤靖彦，°吉田紀之，矢部秀毅，大石 純

1．目的：本研究では，電気化学的手法による炭素の製造の可能性をさぐり，またタングステンカーバイド等の電析反応についての知見を得るために，炭素を炭酸イオンの形で溶融LiCl-KClに溶解させて，陰極反応による炭素の析出を試み，電析物の形態と電析条件の関係を調べてみた。また電析の反応機構についての手がかりを得るため，ポテンシャルスイープ法によるボルタモグラムの解析も試みた。

2．方法：溶媒のLiCl-KCl共融塩は350～500gを石英るつぼに入れ，200℃で数日間真空乾燥させたのち，アルゴン雰囲気の実験装置内で溶融させた。実験温度は450℃とし，炭素はK_2CO_3の形で濃度が0.01～1.0 mol%になるように投入した。電析時の基板及びポテンシャルスイープ時の作用極にはニッケルを使用した。

3．結果：Fig.1に，K_2CO_3濃度1.0 mol%で定電位電解を行った時の試料のSEM像を示す。電析電位は(a)が+0.41 V vs. Li/Li^+，(b)が+1.0 V vs. Li/Li^+であり，その形状には大きな違いがある。析出物は，RBS，ESCAによる分析の結果，炭素であることが確認された。また，Fig.2には，Fig.1(a)の試料のX線回折の結果を示すが，これよりこの試料が無定形の炭素であることがわかる。Fig.3は，ポテンシャルスイープ法により得られたボルタモグラムである。K_2CO_3の濃度とともに変化する2つのピークが認められた。また，電析時に炭素の析出と同時に気体の発生が起こっていることが確認されている。

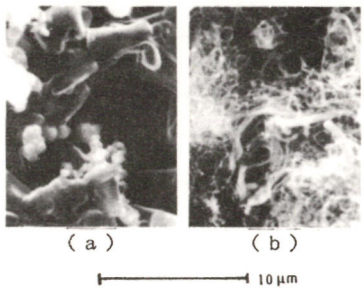


Fig.1 SEM of Electrodeposited Carbon

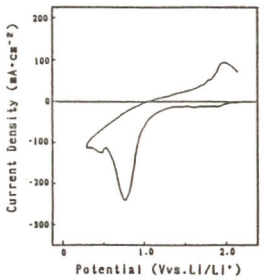


Fig.3 Voltammogram
$[K_2CO_3]$=1.0mol%
Scan Rate=0.1V·sec⁻¹

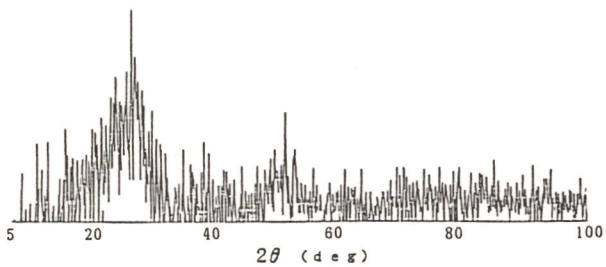


Fig.2 X-ray Diffraction pattern (Co-Kα)

Y. Ito, N. Yoshida, H. Yabe, J. Oishi

B212

溶融炭酸塩中の各種金属の電気化学挙動

（京大工）伊藤靖彦，°坂村義治，鎌田正裕，大石 純

1、目的

溶融炭酸塩型燃料電池（MCFC）は、発電効率が高い等の理由から第2世代の燃料電池として幅広く研究されている。このMCFC用のアノード材料において、タングステン等による表面改質が電池の高出力化に有効であると考えられる[1]。しかしその耐久性を確保するためには、作動条件が問題となってくる。そこで、作動条件について検討するため溶融炭酸塩中でのタングステンの挙動をポテンシャルスイープ法によるボルタモグラムの測定等をもとに検討することにした。また、ニッケル，銅等の金属についても同様の方法を用いて、その電気化学挙動を調べ、比較検討した。

2、方法

電解質には、Li_2CO_3-K_2CO_3共融混合塩（62：38 mol%）を用い、650℃において実験を行った。参照極には"酸素電極"（O_2：CO_2＝1：2/Au）を用い、また溶融塩中の酸化物イオンセンサーとして安定化ジルコニア電極も使用した。作用極はWの円板状金属を用い、それをアルミナチューブにはめこんでアルミナセメントで固めたものを使用した。対極には、ニッケルを使用した。測定にはポテンシャルスイープ法を用い、また電極表面の生成物質解析にはX線回折，ESCA等を用いた。

3、結果

銅についてのボルタモグラムをFig.1に示す。銅の1価，2価及び炭酸イオンの分解の反応が認められる。Fig.2，Fig.3に-500 mV（"酸素電極"基準）で定電位電解した銅電極表面のX線回折，ESCAによる分析結果を示す。Cu_2Oの存在が認められる。その他、-100 mV，-750 mV，-1000 mV についても定電位電解して表面分析した。

同様の検討により、タングステン，ニッケル，クロム，金，白金，カーボンについての溶融炭酸塩中における挙動もある程度知ることができた。

(1)矢部，伊藤，江間，大石　第27回電池討論会要旨集　P251 (1986)

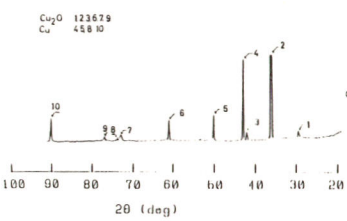


Fig. 2 X-ray diffraction pattern (Cu K-α)

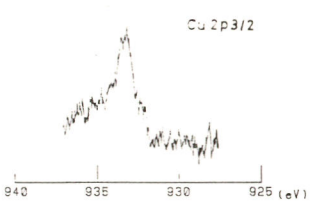


Fig. 3 ESCA Spectrum

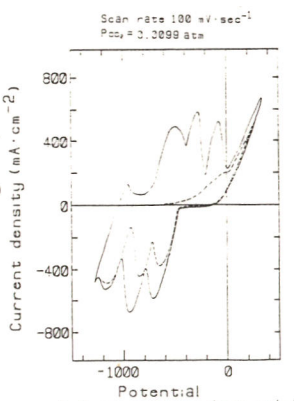


Fig. 1 Voltammogram

Y. Ito , Y. Sakamura , M. Kamata , J. Oishi

B305　電解重合ポリピロール／ローダミンB界面を用いる光電変換

（大阪府立大学工学部）○上原　赫・高岸憲二・山野慎司・田中　誠

目的　高分子薄膜と有機色素薄膜との接触界面を用いる新しい型の有機／有機系光電変換素子として Au／電解酸化重合ポリピロール（またはポリN-メチルピロール）／ローダミンB／Al のサンドイッチセルの作製を試み，そのセルの暗時および光照射時の電気的特性を調べた．

実験　高周波スパッタにより金を付着させたスライドガラス上に電解酸化重合法（対極：白金板，支持電解質：過塩素酸テトラエチルアンモニウム，溶媒：炭酸プロピレン／水（99:1））によりポリピロール(PPy) または，ポリN-メチルピロール(PMPy)を，ドーピングと同時に製膜した．得られた p 型高分子薄膜を炭酸プロピレンで十分に洗浄したのち真空乾燥させた．さらに，その上に n 型色素ローダミンB（RB），アルミニウムを順次，真空蒸着により積層して最終的に，Au/PPy（又はPMPy）/RB/Al のサンドイッチ型セルを作製した．光源としてタングステンプロジェクターランプを使用し，必要に応じて各種フィルターを用いた．電気測定は，すべて室温，空気下で行った．

結果　図１に暗時における電流-電圧曲線を示す．PPy，PMPyいずれのセルも，Au 電極に正の電圧を印加した時が順方向となるような整流特性を示した．整流比は，PPy，PMPy それぞれ，5(±5V)，42(±8V) であった．これらのセルに光を照射すると，明らかに，光起電力効果が起こることが観察され，光の照射方向に関係なく常に，Au 電極側が正，Al 電極側が負となる光起電圧が生じた．これらのセルの光起電力特性を 表１にまとめて示す．図２に PPy 薄膜と RB 蒸着膜の吸収スペクトルおよび，短絡光電流（Jsc）のアクションスペクトルを示す．色素側から光を照射した時，Jsc は，RB の最大吸収領域で減少し，逆に，高分子側からの光照射の時，RB の吸収領域で増加した．これは，色素層がフィルター効果を示していると考えられ，高分子／色素界面での障壁の存在を示唆している．

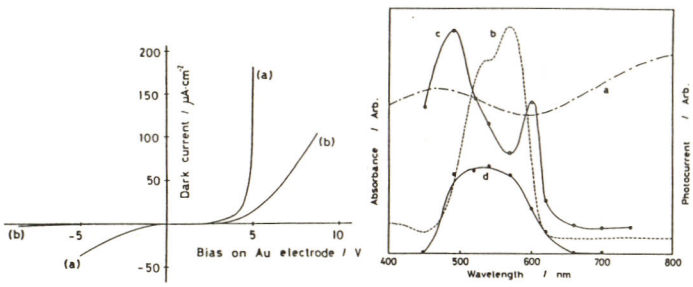


図１　暗時の整流効果
(a) PPy，(b) PMPy

図２　吸収（a,b）及びアクションスペクトル（c,d）
(a) PPy，(b) RB
(c) Al/色素側から光照射
(d) Au/高分子側から光照射

表１　セルの光起電力特性

Cell	I_T mW·cm^{-2}	Jsc μA·cm^{-2}	Voc mV	Pmax nW·cm^{-2}	F.F	η' %(x10^3)
PPy	14.0	7.0	580	810	0.20	5.8
PPy	7.0	3.6	490	340	0.19	4.8
PMPy	14.0	5.6	580	490	0.15	3.5
PMPy	7.0	2.2	540	150	0.13	2.2

K. Uehara, K. Takagishi, S. Yamano, and M. Tanaka

B306　色素単分子膜・累積膜による光電変換

三重大学工学部　○佐藤博保，川崎昌博，東　照一，西山泰史

【序】　半導体電極（ネサガラス）上に２種類の色素（エネルギー捕集色素と電子注入色素）を含む累積膜（LB膜）を生成して光電変換を行った系でのエネルギー移動過程の詳細について考察し，また単分子膜の実験を行った．

【実験】　使用した色素は2,8-ビス（ジメチルアミノ）-10-ドデシル-アクリジニウム・ブロミド（以下BDAと略記）とジオクタデシルチアカルボシアニン・ヨージド（DTC）であり，これらをアラキジン酸(AA)と混合して累積膜または単分子膜を作成した．累積膜の各層中の色素：AA比は１：１０（モル比）である．

【結果と考察】　累積膜の場合の固有電流量子収率（η）は，BDAが電極から離れた層の中に存在する場合に，電極に接した層にDTCを加えることによって大きく増大する．BDAと電極との距離d（Å）＞ 50 Åのとき，BDAから電極への直接電子注入の効率は極めて小さくなるので，固有電流量子収率は近似的に

$$\eta = \phi_{ET}(d) \cdot \eta_{DTC} \qquad (1)$$

と表すことができる．ここで$\phi_{ET}(d)$は，電極からd（Å）離れて存在するBDAから，電極に接して存在するDTCへのエネルギー移動効率であり，η_{DTC}は，電極に接して存在するDTCから電極への電子注入効率である．実験データから$\eta_{DTC}/\eta_{BDA} \approx 0.11$を用いて$\phi_{ET}(d)$を求め，これをdに対してプロットすると図１の○印のようになる．

累積膜中におけるエネルギー移動についての，Förster のモデルに基づいたKuhnらの取扱いによれば，

$$\phi_{ET} = 1 - \frac{1}{1 + (d_0/d)^4} \qquad (2)$$

となる．d_0は，「臨界膜間距離」である．われわれの系について$\phi_{ET}(d)$を(2)式によってシミュレーションするとd_0= 90 Åが得られた．この値はBDAとDTC両者の遷移モーメントが電極面に平行であるとしてスペクトルの重なりから計算される値96 Åに近い．つぎにBDAとDTCの両者を含むAAの単分子膜をネサガラス上に作り，これを電極として電子注入の実験を行った．実測データのシミュレーションを行ったところR_0 = 10 ～ 15 Åという値が得られた．この値は累積膜についての前出の値に比べるとかなり小さい．この原因について検討する．

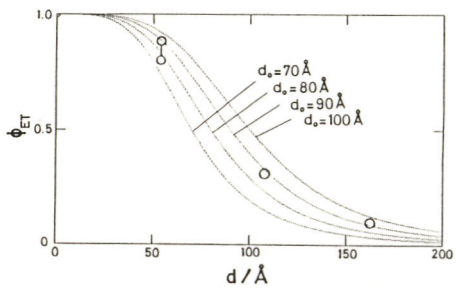


図１．累積膜におけるエネルギー移動効率とシミュレーション

H. Sato, M. Kawasaki, T. Azuma, Y. Nishiyama

B 307

アコーデオン型水溶性ポルフィリン会合体の電子移動反応

京都大学工学部，瀬川浩司，○西野 仁，彌田智一，清水剛夫，本多健一．

1．ポルフィリンを用いた光触媒反応や電気化学的触媒反応は，重要な研究対象となっている。特に，ポルフィリン会合体の光酸化還元挙動は，光合成初期過程とも関連し興味深いが，その報告例は少ない。我々は，種々のカチオン性ポルフィリンとアニオン性ポルフィリンの静電的相互作用によるアコーデオン型会合体の形成を報告した[1]。アコーデオン型会合体は，二量体から数百量体以上のものを含む face-to-face 型会合体であり，異なる中心金属の組み合わせも容易である。本報では，この会合体の酸化還元挙動，および光反応について報告する。

2,3．アコーデオン型会合体は，Q帯の長波長シフト，およびSoret帯の短波長シフトからπ－π相互作用が示唆された。

水溶性ポルフィリンＭＴＳＰＰ，ＭＴＭＰｙＰ(Ｍ＝Au, Cu, Zn, etc.)のモノマー，および会合体の酸化還元電位は，サイクリックボルタンメトリー(ＣＶ)により測定した。会合体の酸化還元波は，以下の３つのタイプに分類された。(Ⅰ)モノマーの可逆な酸化還元に帰属されるもの。(Ⅱ)モノマーの酸化還元に帰属できないもの。(Ⅲ)モノマーの酸化還元に帰属できるが，可逆性が低下するもの。その一例として，Fig. 1にZnTSPP(a)，CuTMPyP(b)，およびその会合体(c)のＣＶ図を示した。会合体の酸化還元波ｒはCuＴＭＰｙＰの可逆な酸化還元に相当する(Ⅰ)のタイプで，この電位では会合体特有な電子移動は観測されない。酸化還元波ｉは，ZnＴＳＰＰの第一還元に帰属されるが，これは可逆性の低下した(Ⅲ)のタイプであり，酸化還元電位の貴なZnＴＳＰＰから，卑なCuＴＭＰｙＰへの会合体内電子移動を示唆するものである。

さらに，上記のポルフィリンを用い，ＥＤＴＡ(sacrificial electron donor)共存下，可視光(３９０～７００nm)照射により，光還元反応を行った。ZnＴＳＰＰモノマーはフロリン(λ_{max}＝７５６nm)を，CuTMPyPモノマーはクロリン(λ_{max}＝６２８nm)を生成した。その見かけの反応速度は，前者が１５倍以上大であった。これに対し，ZnＴＳＰＰ－CuＴＭＰｙＰ会合体では，ZnＴＳＰＰフロリンは観測されず，CuＴＭＰｙＰクロリンのみが選択的に生成した。これは，会合体内で，ZnＴＳＰＰによるCuＴＭＰｙＰの光増感還元反応が容易に起こることを示すものである。

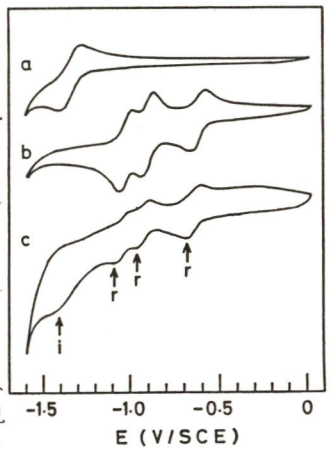


Fig.1. Cyclic voltammograms of (a) ZnTSPP, (b) CuTMPyP, and (c) ZnTSPP - CuTMPyP (1:1) aggregate in DMF 0.1M TBAP.

以上，アコーデオン型水溶性ポルフィリン会合体内で電子移動過程が存在することが明らかとなった。この結果は，互いに独立な機能を有するポルフィリンの組み合わせによる光触媒反応への応用の可能性を示すものである。

1) T. Shimidzu and T. Iyoda, Chem. Lett., 853 (1981).

H. Segawa, H. Nishino, T. Iyoda, T. Shimidzu, K. Honda.

B 308

導電性高分子の光触媒作用における溶媒効果

大阪大学工学部　椛沢　誠、朴　鐘震、○柳田祥三

1．演者らはGrignard法で合成した微粉末ポリパラフェニレンやポリチオフェン（ＰＴ）の界面における光触媒反応として、可視光による水の還元水素発生反応や単純オレフィンのシス・トランス光異性化反応を報告してきた。今回、ＰＴによるスチルベンのシス・トランス光異性化において顕著な溶媒効果を見い出したので報告する。

2．ＰＴは山本らによるGrignard法により合成し Soxhlet抽出で得た熱溶媒（トルエン、ＴＨＦ、メタノール、クロロベンゼン）に不溶の茶褐色の微粉末（26㎡/g）を用いた。反応は内径 8mmの Pyrex管にＰＴ粉末 5mgをとりAr置換した所定濃度のスチルベン溶液 1mlを加え、磁気撹はんしながら水冷により20℃で行った。光照射はハロゲンータングステンランプを用い、溶液フィルターを用いて得た 470nm以上の長波長光を外部照射した。

3．図１はＰＴによるメタノール－水（9:1 v/v)系での 470nm以上の光照射下におけるスチルベン両異性体からの異性化の経時変化を示す。シス体から熱力学的により安定なトランス体への異性化は速やかに進行するが、逆のトランス体からシス体への異性化は全く進行しなかった。

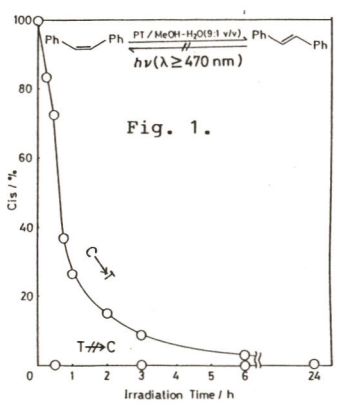


Fig. 1.

シス体からトランス体への速やかな光異性化に着目し、様々な極性溶媒中での光異性化反応を行い、その初期反応速度を求めた。反応速度の自然対数を溶媒の極性パラメーターに対してプロットしてみると、永久双極子に起因する比誘電率との相関は認められなかったが、水素結合の因子を含む極性パラメーターであるＥＴ値やアクセプター数（ＡＮ）に対して良い相関関係が認められた（図２、３）。

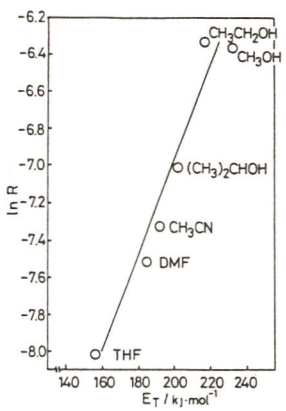


Fig. 2. Relationship between the E_T-value of solvent and the initial isomerization rate of *cis*-Stilbene over PT under >470-nm irradiation.

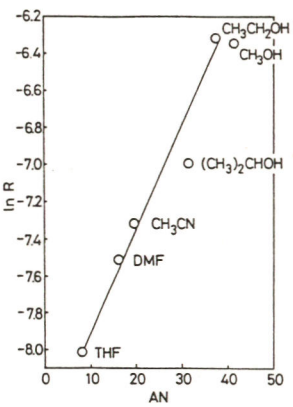


Fig. 3. Relationship between the Acceptor Number of solvent and the initial isomerization rate of *cis*-Stilbene over PT under >470-nm irradiation.

Hanazawa Makoto, Pac Chyongjin, Yanagida Shozo

B 309

Ｒｕ（ＩＩ）錯体から半導体への電子移動（エネルギー依存と活性化エネルギー）

（分子科学研）　°橋本和仁、　平本昌宏、　坂田忠良

1。　均一溶媒中での分子間電子移動過程は最近実験的にも理論的にも著しい進歩が見られ、Marcus　理論以来の懸案であった異常領域での電子移動速度とエネルギーギャップ則の問題がほぼ解決されつつある。一方で、界面電子移動は金属電極、半導体電極、光触媒反応、写真の感光などの初期過程として重要であるがこれらは固体の表面電子状態と吸着分子の振動電子状態に直接関係した現象であり理論的にも実験的にも未解決の問題が数多い。本報告では吸着分子から半導体への電子移動過程を吸着分子からの発光減衰を測定することにより調べ、そのエネルギー依存性、温度変化から興味ある結果を得たので報告する。

2。　半導体は市販の粉末を用いた。$Ru(bpy)_3^{2+}$, $Ru(bpz)_3^{2+}$ を吸着分子として用い、ナノ秒、ピコ秒パルスレーザーで光励起した。試料を Oxford 社製光学測定用クライオスタットに入れ測定は全て真空中(10^{-4} Torr) で行った。発光減衰曲線はコンボルーションにより fitting を行い解析した。

3。　上記の錯体を SnO_2, TiO_2（ルチル、アナターゼ）, ZnO $SrTiO_3$, ZrO_2, SiO_2 などの酸化物粉末上に単分子膜以下吸着させ発光減衰を測定した。発光は全て非指数関数的に減衰し、それらはほぼ４個の指数関数の重ね合わせで再現できた。絶縁体である SiO_2 上での発光減衰速度と各半導体上でのそれを比較することにより各成分の電子移動速度を決定した。各々の成分は異なった吸着状態からの発光と考えられる。電子移動速度に対しては半導体の伝導帯エッジのエネルギー位置との相関が考えられる。図１に吸着錯体の励起状態の酸化電位（E_{ox}^*）と半導体の伝導帯エッジのエネルギー（Ec）の差 、ΔＥ（図１参照）に対してプロットした各成分の電子移動速度を示す。この図から（1）ΔＥが増すと電子移動速度は増加するが、その変化はゆるやかである。（2）各成分のΔＥ依存性は相似である。（3）最も速い系で速度定数は約 10^9 sec^{-1} とかなり遅い等の特徴が明かである。興味深いことにＥc がE_{ox}^* よりも卑であるZrO_2において例外的に速い減衰が観測された。一方、電子移動速度の温度依存性を調べると各成分の速度は温度が下がるにつれて減少し活性化エネルギーの存在を示した。一例として図２に$Ru(bpz)_3^{2+}/TiO_2$ の結果を示す。これらの実験結果を基に半導体界面電子移動過程の機構について考察する。

図１ 電子移動速度のΔＥ依存性

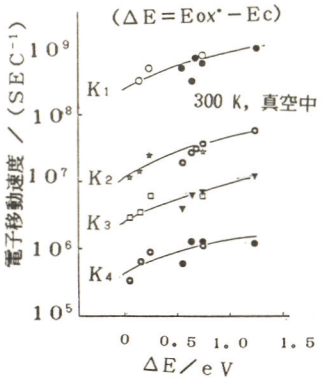
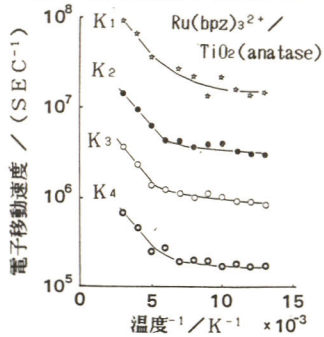


図２ 電子移動速度の温度依存性



Hashimoto Kazuhito, Hiramoto Masahiro, Sakata Tadayoshi

B 310

高分子析出による半導体表面上への光パターン析出

（阪大工）　　°川合勝博、桑畑　進、米山　宏

1目的

光触媒過程を利用してポリマーを半導体上に析出させ、光パターンを形成させることは半導体の表面処理や回路形成を考えた場合、非常に興味深い。我々はn-Si上でピロールを光触媒的に酸化重合させパターンを形成できることを見出したが、露光時間とともに像が広がる欠点を有していることも同時に報告した。[1]そこで、本研究では、この像の広がりを引き起こす因子を検討し微細なパターンの形成を試みた。

2実験

表面が鏡面で、その裏面をエメリーペーパー（#500）で研磨し、傷面としたn-Siウェハーを、ピロール 0.01M、支持電解質 $LiClO_4$ 0.1M、$AgClO_4$ 0.01M、あるいはα－ターチエニル 0.01M、支持電解質 TBAP 0.1M、$AgClO_4$ 0.01Mを含むアセトニトリル中に浸漬し、これに He-Ne レーザー光（直径約0.2mm ：光強度8.8mW）を照射して、ビームに応じた光パターンの形成を行った。

3結果

ポリマーパターンの光の連続照射による像の広がりの原因として、析出ポリマーの導電性が考えられる。α－ターチエニルはn-Siの光触媒反応により酸化重合され、導電性がポリピロール($100Scm^{-1}$)より低いポリチオフェン（10^{-2}～$10^{-3}Scm^{-1}$)となり、n-Si表面に析出することが明らかとなったので、スポット光による析出で、その像の直径の時間に対する変化を調べた。図１より明らかなように、ポリピロールは長時間にわたり像が広がってゆき、スポット光の直径の４倍以上になるのに対して、ポリチオフェンは２分程度で像の直径は一定となり、スポット光の1.5倍程度の直径となった。これは、ポリチオフェンは導電率が低いために、n-Siで生成した正孔のポリマーを通じての移動が抑えられ、光照射部のみでポリマーの析出が起きていることを示している。また光強度を変化させ、ポリチオフェンの像の広がりを調べたところ、光強度の低下に伴い像の広がりはさらに抑えられることがわかった。（図２）このことは、光強度が弱い場合は、n-Si表面での光散乱が減少し、またそのポリマーを通ってn-Si表面に到達する光が抑えられることにより析出反応がすみやかに終了するためであると思われる。

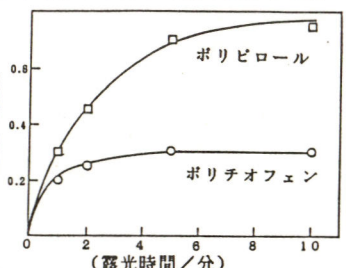


図１　n-Si上に析出させたポリピロール、ポリチオフェンの像の時間に対する広がり

この様な知見のもとで、さらに直径の小さいレーザー光（直径10μm：光強度850μW）をn-Si上で走査させたところ幅約10μmの良好な線が描けることを見出した。

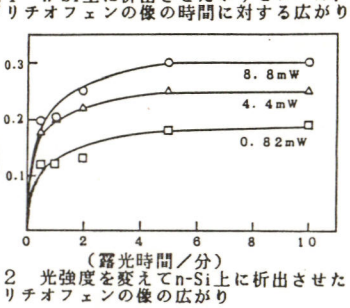


図２　光強度を変えてn-Si上に析出させたポリチオフェンの像の広がり

K.Kawai, S.Kuwabata, H.Yoneyama

1)H.Yoneyama and M.Kitayama,Chem.Lett.,657 (1986).

B311　シリコン半導体の光触媒反応における傷面状態と暗面の効果

大阪大学　工学部　　鈴木啓一、○米山宏

1、n型半導体の光触媒機構については、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を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] こうしたアノードサイトおよびカソードサイトが、半導体表面に細かに分散した表面状態の光触媒特性についての知見は、半導体光触媒プロセスを展開する上で重要である。本研究では、単結晶n-Si半導体を取り上げ、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段階的に傷の濃度が異なる表面を調製し、これらの光触媒特性について検討した。

2、n-Siウエハー(100)面を使用し、傷の効果を見るために、#500のエメリー紙にて全面をこすって傷をつけ、ふっ化水素酸と硝酸の混合溶液(1:20)に所定時間浸漬して化学エッチングを行った。エッチング時間を変えることによって、傷の濃度の異なる表面を調製した。そして、ふっ化水素酸に15分間浸漬し水洗してから測定に供した。光触媒実験の光源は、500W Xeランプを使用した(光強度 0.3 W·cm^{-2})。

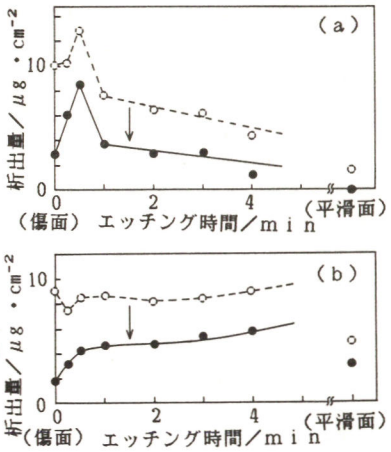
3、エッチングによって各半導体表面が、段階的な傷の濃度をもつことは、10mMフェロセンを含む0.1M (C_4H_9)$_4$NClO$_4$のプロピレンカーボネイト溶液中での電気化学測定により確認した。

光触媒実験の反応系として、10mM $AgClO_4$を含む0.1M $LiClO_4$水溶液を取り上げ、これにSiウエハーを浸漬させ実験した。この系では、

酸化反応：$Si + 2H_2O + 4p^+ \longrightarrow SiO_2 + 4H^+$

還元反応：$4Ag^+ + 4e^- \longrightarrow 4Ag$

という反応が進行する。右図に、Si表面の半面(a)あるいは全面(b)に、10分間光照射したときの反応量を銀の析出量にて評価した結果を示す。上記反応は、熱力学的には自発的に起こる反応であるので、光触媒実験後の析出量(－－)から暗時の析出量を控除して、光触媒的に析出した銀の量(——)より光触媒特性を評価した。(b)の場合、エッチング時間が長くなるにつれて析出量が増える傾向を示すのに対し、(a)の場合、15秒間30秒間エッチングしたところで析出量にピークがみられる。このことは、アノードサイトとカソードサイトが分散して存在する半導体表面に、部分的に光照射をして光触媒特性を見た場合と、全面照射した場合とでは、反応挙動が異なることを示している。この違いを、反応速度論的な方面より考察した。



1) T. Kobayashi, Y. Taniguchi, H. Yoneyama, and H. Tamura, J. Phys. Chem., 87, 768 (1983)

K. Suzuki, H. Yoneyama

B312　複合チタン酸塩を用いた光触媒的水素発生および光触媒的酸素発生

化学技術研究所　°大沢吉直・高橋隆治・米村道子・関根忠雄

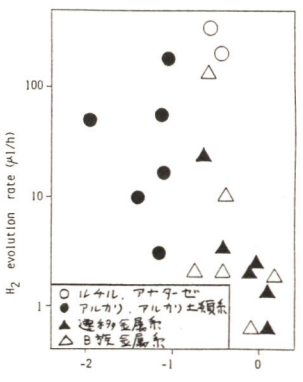
はじめに】光エネルギーを化学エネルギーに変換する半導体光触媒のうちで、注目すべき化合物群として複合チタン酸塩があるが、研究はアルカリ、アルカリ土類系が中心であり、広い範囲にわたる系統的な研究は未だ行なわれていないと思われる。本報告では、水の分解、水素発生、酸素発生に適した新しい複合チタン酸塩の探索・開発を目的として行なった多種類の複合チタン酸塩の光触媒としての性質(水素発生、酸素発生、バンドギャップ)の測定・評価の結果について述べる。

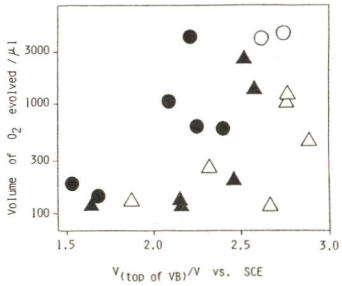
実験】複合チタン酸塩は主として フルウ化化学製である。水素発生では、1wt%の白金ブラックをグラインド法によって担持したもの10mg、電子供与体としてCH_3OH (V/V = 1/1)、HCO_2H (1モル/ℓ)、Na_2S (0.1モル/ℓ)を用いた。酸素発生では、白金無担持複合チタン酸塩50mg、電子受容体として$KBrO_3$ (0.01モル/ℓ)を用いた。光触媒と反応液15mℓをパイレックス製容器(30mℓ)に加え、Arにより脱気後500W超高圧Hgランプにより照射。バンドギャップはUV拡散反射スペクトルの吸収端波長から算出した。

結果と考察】用いた複合チタン酸塩は、アルカリ、アルカリ土類系(Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba)、遷移金属系(Ce, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)、B族金属系(Zn, Cd, Al, Pb, Sb, Bi)であった。

アルカリ、アルカリ土類系以外では、$CeTiO_4$, $CaTiO_3$, $Bi_2Ti_2O_5$が水素発生の活性、酸素発生の活性ともに比較的高かったが、バンドギャップは3eV以上であった。これらは紫外光を用いた水分解や他の光触媒反応に用いうると期待される。遷移金属系はバンドギャップは3eVよりも小さかったが水素発生能は低かった。しかしながら酸素発生能はあり、これらは可視光を用い正孔の酸化力を利用した用途(例えば有機合成や公害処理)には用いうると期待される。

V_{fb}は複合チタン酸塩の電気陰性度とバンドギャップより推算できる。[1] V_{fb}が負であるほどHCO_2Agからの水素発生活性が高いというゆるやかな相関が見出された(上図)。また、V(価電子帯の頂上)が正であるほど酸素発生活性が高いというゆるやかな相関が見出された(下図)。





1) M.A. Butler et al, J. Appl. Phys., 48, 3070 (1977).

Yoshinao OOSAWA, Ryūji TAKAHASHI, Michiko YONEMURA, Tadao SEKINE

B 317

銀塩水溶液に懸濁させた酸化チタンの光触媒反応機構

京都大学工学部　°大谷文章、宮津博史、西本清一、鍵谷　勤

1. 銀塩水溶液に酸化チタン(TiO_2)を懸濁させて紫外光を照射すると、TiO_2上への金属銀の析出と同時に気相に酸素が遊離する[1]。ここでは、この光触媒反応に対する2-プロパノール(2-PrOH)ならびに硝酸の影響を検討し、反応機構を推察した。

2. アナターゼ型TiO_2(メルク)250 mgを$AgNO_3$あるいはAg_2SO_4(主として10 mM)水溶液5.0 cm^3に懸濁させ、HNO_3あるいはH_2SO_4を適宜添加してpHを調整した。Arにより脱気し、密栓した後2-PrOHを注入した。室温、磁気撹拌下、400 W高圧水銀灯により300 nm以上の光を照射した。生成物をGC.原子吸光法により定量した。TiO_2上のAg^+吸着量はイオン電極を用いて測定した。

3. 2-PrOHを添加しない銀塩水溶液にTiO_2を懸濁させて光を照射すると前述の反応($4Ag^+ + 2H_2O = 4Ag + O_2 + 4H^+$ ……①)が起るが、反応に伴ってpHが低下するため反応速度が減少し、pH2程度でほぼ停止する[1]。これは、pHが低下するとTiO_2表面水酸基がプロトン化し、この正電荷との反発によりTiO_2上のAg^+吸着量が減少するためである。pHがほとんど変化しない反応初期における速度はAg^+吸着量にほぼ比例しており、pHが異っていても同じ吸着量であればほぼ等しい速度が得られた[2]。したがって、2-PrOH無添加時の反応速度は、主として還元側反応により決定される。

反応が停止した低pHの銀塩水溶液に2-PrOH, エタノールや酢酸を添加して光を照射すると再びAg析出が進行した。そこで、2-PrOHの添加によってもpHやAg^+吸着量がほとんど影響されないことを確認した上で、あらかじめpH2前後に調整した銀塩水溶液を用いて2-PrOH存在下で反応を行った。共存するアニオンとしてNO_3^-, SO_4^{2-}のいずれを用いても、反応はほぼ一定の速度で進行した(Fig. 2参照)。Fig. 1(a)に10 min照射後の反応生成物量の2-PrOH濃度(C)依存性を示す。量論は、次の②式をほぼ満足した。

$(CH_3)_2CHOH + 2Ag^+ = (CH_3)_2CO + 2Ag + 2H^+$ …②

Fig. 1(a)から求めたアセトン生成速度(r)のC依存性は、Fig. 1(b)に示すように Langmuir 型に近似できた。TiO_2上の2-PrOH吸着量は非常に小さく、定量限界以下であったが、Fig. 1(b)の結果は②の反応速度が、2-PrOH吸着量すなわち酸化側反応により決定されることを示唆している。Ag_2SO_4を用いた系で、還元側反応基質であるAg^+が消費し尽されるまで反応が一定速度で進行すること(Fig. 2)も上記の機構を支持する。一方、$AgNO_3$を用いた系ではAg^+がすべて還元された後もアセトン生成が進行した。これは、硝酸が酸化剤として作用するためで、実際に2-PrOHを含む希硝酸にTiO_2を懸濁させて光を照射すると効率よくアセトンが生成した。

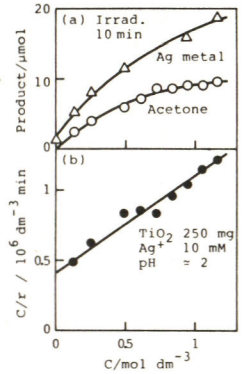


Fig.1 (a)Product yields and (b)C/r as a function of C.

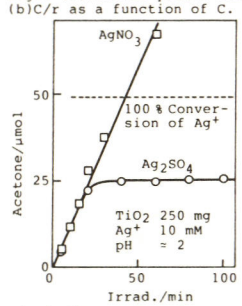


Fig.2 Time course of acetone formation by TiO_2.

1) J.C.S. Faraday 1, 79, 2685(1983) 2) J.P.C., in press

Bunsho OHTANI, Hiroshi MIYADZU, Sei-ichi NISHIMOTO, and Tsutomu KAGIYA

B 318

金属担持半導体粉末による無水アルコールの光触媒反応

京都大学工学部　° 大谷文章・柿本正也・山本浩史・西本清一・鍵谷　勤

1．緒言　半導体光触媒反応を有機合成に応用するためには水だけでなく有機溶媒中の反応設計が望まれる。本研究では、無水の各種アルコール中に懸濁させた半導体粉末による光触媒反応について検討した。

2．実験　TiO_2(メルク・アナターゼ型)にPt黒又はPtO_2をメノウ乳鉢中で混合磨砕して触媒とした。触媒(TiO_2 ; 50mg)を酸または塩基を添加したアルコール5.0 cm^3に懸濁させ、Ar雰囲気、室温、磁気撹拌下で400W高圧水銀灯の紫外光($\lambda > 300$nm)を照射した。

3．結果と考察　Tableに2-プロパノール及びエタノール中各種条件下での光触媒反応により得られた生成物を示す。無添加系及び塩基添加系ではいずれのアルコールの場合でも主として脱水素反応が起こり、水素とカルボニル化合物が生成した。2-プロパノール／塩酸系では、水素，アセトンと共に対称エーテルとプロパンが副生した。一方、エタノール／塩酸系では、無添加系と比較してアセトアルデドの生成量が少なく、かわりにアセタールが水素と共に効率良く生成した。またこの場合も対称エーテルとエタンが副生した。これらの光触媒反応に対する担持金属の影響を調べると、貴金属類の担持が有効で、特にPt黒とPtO_2の活性が大きかった。PtO_2は光触媒反応中にPtに変化した。本反応について以下に示す反応機構を考えた。

Table Products of photocatalytic reaction (20 h) by TiO_2-Pt suspended in alcohols

Alcohol	Additive	Product/μmol			
		H_2	propane	acetone	ether
2-propanol	HCl	163	67	271	20
	none	202	1	180	≈ 0
	$(CH_3)_2CHONa$	109	trace	122	≈ 0
		H_2	ethane	CH_3CHO	ether	acetal
ethanol	HCl	556	27	28	46	562
	none	168	≈ 0	225	≈ 0	≈ 0
	CH_3CH_2ONa	66	≈ 0	21	≈ 0	≈ 0

$$RR'CHOH \xrightarrow[\lambda ex > 300nm]{TiO_2\text{-}Pt} RR'CO + H_2 \quad (1)$$

$$RR'CO + 2RR'CHOH \xrightarrow{H^+} RR'C(OCHRR')_2 + H_2O \quad (2)$$

すなわち、エタノール／塩酸系では、半導体光触媒反応(1)により生成したアセトアルデヒドが光の関与しない酸触媒反応(2)によりアセタールに変化したと考えた。塩酸添加系においてエタノール分解量(H_2生成量で見積もることができる)が無添加系の約3倍であるのは、(2)の暗反応によって生成したアセトアルデヒドが消費され、その結果Pt触媒による(1)の逆反応(暗反応)が抑制されるためと考えられる。一方、2－プロパノールの場合に酸添加の影響が顕著でないのは、ケタール(あるいはヘミケタール)への転化が少ないためである。また、この系で光照射(5h)した後、暗所に放置することにより、アセタール，水素が減少し、エーテルとエタンが増加した(Fig. 1)。このことから、後者の副生成物はアセタールあるいはヘミアセタールがSchemeに示す①～⑤の位置において水素添加分解を受けて生じたと推察した。

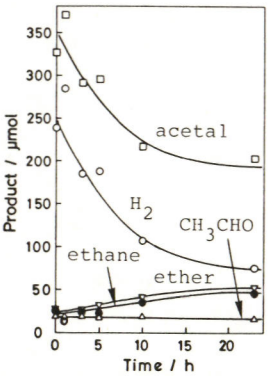
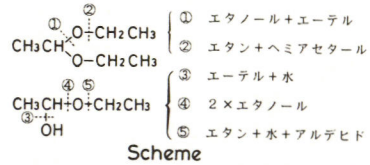


Fig.1 Dark reaction of photocatalytic (5h) products.



Scheme

また、アセタールと水素の暗反応による減少量がエタンとエーテルの増加量を上まわるのは、④位における分解によりアルコールに戻るプロセスが存在するためと考えられる。触媒に担持した白金類は光触媒反応だけでなく、上記の水素添加反応をも促進すると考えられ、担持量を変化させると生成物分布が大きく変化した。

Bunsho OHTANI, Masaya KAKIMOTO, Hiroshi YAMAMOTO, Sei-ichi NISHIMOTO, and Tsutomu KAGIYA

B 319

粘土層間に取り込まれたTiO_2による光触媒反応

(阪大工, 広島大工*) ○芳賀茂雄, 山中昭司*, 米山宏

1. 目的

粘土(モンモリロナイト)層間に取り込まれたTiO_2の光物性について、微粒子化効果という観点から検討した。また、粘土層間に取り込まれたTiO_2による光触媒反応を、粉末のTiO_2による光触媒反応と比較して、光触媒反応における反応場の相違について検討した。

2. 方法

粘土層間に取り込まれたTiO_2及び粉末のTiO_2の光物性を比較するために、それぞれの吸収スペクトル及び螢光スペクトルを測定した。光触媒反応の反応系として、イソプロピルアルコールを選択した。イソプロピルアルコール8ml及びTiO_2/粘土コロイド水溶液200mg(イソプロ:水=4:1, 実質TiO_2量3mg)を試験管石英セルに入れ、セプタムにより封印したのち、アルゴン置換を行なった。光源には、超高圧水銀灯を用い、反応は、触媒をスターラーにより充分撹拌させながら行なった。

3. 結果

図1に粘土層間に取り込まれたTiO_2及び粉末TiO_2の吸収スペクトルを示した。粘土層間に取り込まれたTiO_2の粒子サイズは、13.5Å~17Åであり、そのサイズ効果(微粒子化効果)のために、層間に取り込まれたTiO_2の吸収スペクトルは、粉末TiO_2のそれと比較して、かなりブルーシフトしていることがわかる。粉末TiO_2のバンドギャップより高エネルギー側に約0.8eVシフトしている。

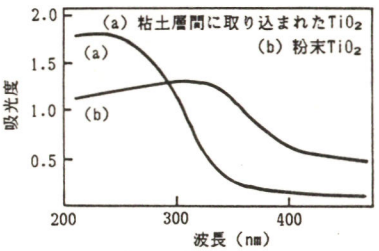


図1 吸収スペクトル

表1に24時間光照射後の反応生成物を示した。反応生成物は、従来報告されていたものとは異なり、TiO_2粒子表面で多様な反応が起こっていることを示している。粘土層間に取り込まれたTiO_2による光触媒反応を、粉末TiO_2での反応と、水素生成量で比較すると、前者の方が約5倍多い。これは、層間に取り込まれたTiO_2は、微粒子化されているため、TiO_2の表面積が大きくなり、正孔と電子の分離を行なわせる光子をより有効にとらえることができるためと考えられる。なお、酸化生成物の量が、還元生成物と比較して少ないが、これについては、現在検討中である。

表1 光触媒反応生成物(24時間光照射)

	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO	CO_2
TiO_2/粘土	32.2	8.4	0.6	0.7	2.9	3.6
粉末TiO_2	6.2	1.7	0.4	——	1.7	0.1

(μmol)

S. Haga , S. Yamanaka , H. Yoneyama

B 320

光触媒によるペプチド・核酸塩基生成のメカニズム

(阪大産研) ○川合知二, 尾上順, 河合七雄

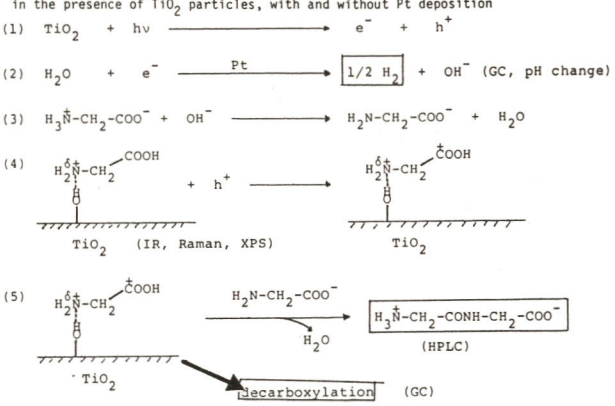
TiO_2, CdSなどの半導体微粒子光触媒によってアミノ酸からペプチドが、また、シアン化カリ、アンモニア、水から核酸塩基であるヒポキサンチンが生成することを報告してきた。今回、ペプチド、核酸塩基生成のメカニズムを明らかにする目的で反応物の酸化チタン上での吸着状態、及び反応中間体などを分光学的な手段を用いて調べたので報告する。

(実験及び結果)

1. ペプチド生成:

IR, Raman, XPS によりTiO_2上のグリシンは弱く分子状に吸着していることを明らかにし、この結果とガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフなどの生成物分析の結果と合わせて右図1にしめすような酸化還元機構によるペプチド生成のメカニズムを提出した。

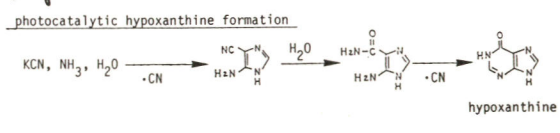
Fig. 1 the mechanism of photocatalytic peptide formation from glycine in the presence of TiO_2 particles, with and without Pt deposition



2. 核酸塩基生成:

ヒポキサンチン生成の反応中間体として4-アミノ-5-シアノイミダゾールをNMR, IR, UV, Massによって同定した。また光触媒を含む反応溶液の光照射によって・CNを検出したが、このラジカル、4-アミノ-5-シアノイミダゾールおよびヒポキサンチンが光照射時のみに観測されその挙動が似ているため右図2のようなラジカル機構によるヒポキサンチン生成のメカニズムを提出した。

Fig.2.



Kawai Tomoji , Onoe Jun , Kawai Shichio

B 321

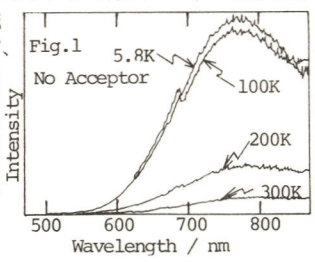
ＣｄＳ微粒子の発光ダイナミクス
—— 界面電子移動速度の温度依存性

分子研　○平本昌宏、橋本和仁、坂田忠良

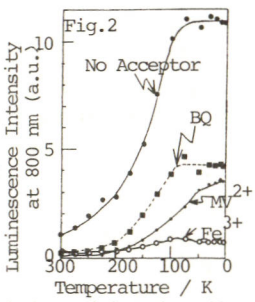
1．目的　半導体とその表面に吸着したレドックス種との間の電子移動は光電極・光触媒反応の基本的な過程であり興味深い。前回、porous Vycor glass(PVG)に担持したCdS微粒子の赤い発光が電子受容体によって消光され、消光の度合がCdSから表面の電子受容体への電子移動の速度と関係していることを報告した[1,2]。今回は、発光スペクトル、発光減衰が温度によってどのように変化するか調べた結果、界面電子移動の性質について興味ある知見を得たので報告する。

2．方法　CdS微粒子は、PVGを、0.1M $Cd(CH_3COO)_2$水溶液に５分間、次いで0.1M Na_2S水溶液に２分間浸して担持した。担持後、He中、500 °C、30分熱処理した。サンプルをオックスフォード社製クライオスタット(CF1104)内に固定し、排気後、液体ヘリウムによって冷却し、300-4.5Kの範囲で、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った。電子受容体はその水溶液にサンプルを一定時間浸し、減圧乾燥させてCdS表面に吸着させた。

3．結果と考察　レドックス種を担持しないCdS/PVGの赤い発光は、100K以下では室温の約11倍の強度となり、その際スペクトルの形はほとんど変化しない（図１）。発光減衰の測定から、その寿命は変化せず、強度の増大は主として初期強度の変化によることが分かった（静的増光）。ベンゾキノン（ＢＱ）、メチルビオロゲン（MV^{2+}）、Fe^{3+}の様な電子受容体を表面に吸着させ消光が起こっている場合も、温度を下げると発光強度は増大するが、その温度依存性は電子受容体の種類に強く依存する（図２）。しかも、興味あることに、それは静的増光である。



赤い発光の発光中心を、$Cd_{vacancy}$とハロゲンが会合したSA(self-activated)中心（図３）とすれば、多くの実験事実を説明できることをすでに報告した。今回の低温における静的増光は、SA中心のアクセプター準位にトラップされた電子が近くの無輻射的な再結合中心のアクセプター準位と平衡にあると仮定すれば説明できる。SA中心モデルでは、電子受容体による消光の度合（I(0)/I(A)）-1 は、界面電子移動速度（k_1）と比例関係にある。図４にそれを1/Tに対してプロットしたものを示す。k_1は、ＢＱ、MV^{2+}では温度が下がるとともに減少し、やがて一定となる。それに対して、Fe^{3+}の場合は全く異なり、k_1は低温ほど増大し、負の活性化エネルギーがあるようにみえる。



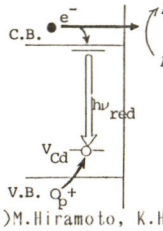
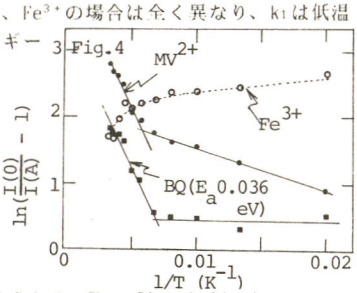


Fig.3
SA center model



1)M.Hiramoto, K.Hashimoto, T.Sakata,Chem.Phys.Lett.,in press.
2)平本、橋本、坂田　'86 電気化学秋季大会要旨集　F114

Masahiro HIRAMOTO, Kazuhito HASHIMOTO, and Tadayoshi SAKATA

B 322

白金担持ＣｄＳ光触媒による水素発生の誘導期間

（阪大基礎工）　松村道雄、　山本　淳、　大西英之、　坪村　宏

1．貴金属担持半導体光触媒による水素発生反応において、しばしば水素発生が効率良く起こるまでに誘導期間が存在することが報告されている。白金担持CdS による亜硫酸塩水溶液からの水素発生についても詳しく調べると誘導期間の存在が認められた。誘導期間の原因を明らかにすることは光触媒の動作機構を知る上で、また高効率の触媒を設計する上でも重要である。今回、触媒の処理と誘導期間の関係を調べ、また電気化学的測定によってもその原因を考察した。

2．反応は 100 ml フラスコ中に白金担持CdS 500mg, 0.5 M亜硫酸塩水溶液(pH8.0) 30mlを加え、真空排気した後、減圧下 500W Hgランプの光を照射して行った。発生水素量はオイルマノメーターによる圧力変化から決定した。CdS は窒素気流中700 ℃で熱処理し、2wt%の白金ブラックを振盪器を用い振り混ぜて担持した。

3．　2分間の光照射の間に発生した水素量を測定し、再び真空排気した後に光照射するという操作を繰返してゆくと、水素発生速度は徐々に上昇しやがて一定値を示した（図1 実線 ）。初期に見られた水素発生速度の低さは量的に考えて、水素のPt上への吸着や溶液への溶け込みでは説明できず、他の原因によると考えられる。熱処理を行ったCdS では表面が多少Cd過剰になっていることが予想されるが、意図的にCd過剰になるよう処理したものではさらに長い誘導期間が見られ（破線）、表面に存在する過剰Cdが誘導期間を長くしていることがわかった。

エッチングによって表面を洗浄し過剰なCdを除いたものでは誘導期間が短くなるが、依然、初期には誘導期間が見られた（図2 実線）。しかし、一旦フラスコ中に水素を導入し、再び水素を排気した後に光照射したものでは初めから大きな水素発生速度が見られた（破線）。また、活性が上った触媒を空気に触れさせてから用いると、誘導期間が見られるようになった（一点鎖線）。これらの結果はPt/CdS間のエネルギー障壁が酸素・水素によって変化し、反応により水素が発生するにつれて障壁が低下して反応がさらに促進されるようになったとして説明される。

白金担持した CdS電極によるカソード（水素発生）電流の時間変化を調べると窒素雰囲気下では電流が徐々に増加したのに対し、水素雰囲気下では初めから大きな電流が見られた。このことも、Pt/CdS 間のエネルギー障壁の変化が誘導期間の原因になっていることを示している。

以上、光触媒反応の誘導期間の原因として、CdS 表面の過剰Cd などの化学種の存在によるもの、およびエネルギー障壁の変化によるものの二つがあることを明らかにした。

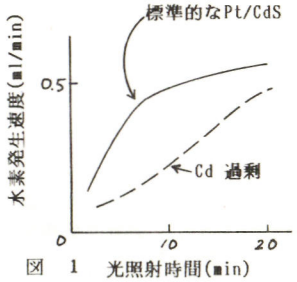


図　1　光照射時間(min)

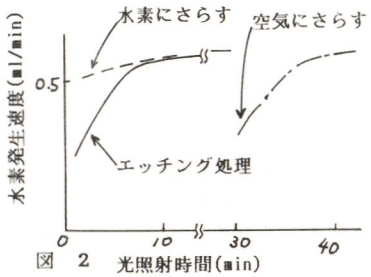


図　2　光照射時間(min)

Michio Matsumura, Atsushi Yamamoto, Hideyuki Ohnishi, Hiroshi Tsubomura

B 323　　ヒト膀胱ガン細胞（T－２４）に対する光励起半導体の殺細胞効果

（東大工・横浜市大医）○藤嶋　昭、老川　幸、窪田吉信、増田光伸、飯沢　肇

１．目的　　光励起した半導体表面は高い反応性を持ち、種々の応用が考えられている。本研究では、ガン治療に応用する可能性を探るため、半導体光電極反応および光触媒反応の人間のガン細胞に与える影響について調べた。

２．方法　　半導体薄膜電極として、アセチルアセトンチタンを原料として、スプレーパイロリシス法によって、ネサガラス上に蒸着したTiO_2を用いた。この電極上にヒト膀胱ガン細胞（T-24）および HaLa細胞を24-30 時間培養して付着させた後、生理的リン酸緩衝溶液（pH 7）中で定電位をかけ、超高圧水銀灯により、所定の時間光照射した。その後ただちにトリパンブルー染色によって細胞の生死の判定をおこない、生存率を算出した。また、位相差顕微鏡によって形態の観測、写真撮影もおこなった。

光触媒反応の実験ではTiO_2粉末を超音波で分散させたのち、T-24細胞を培養し、その間において光励起を所定の時間おこない、その後のコロニー形成状態を観測した。

３．結果　　TiO_2電極上での細胞の生死の状態を図２に示す。アノード分極下の、光電流が流れている状況下ではガン細胞は T-24、HaLaともに完全に死んだ。光照射時間を3、6、10分間と変化させたときにもガン細胞の生存はなかった。アノード分極下の光励起TiO_2は非常にガン細胞死に有効であることがわかった。

フラットバンド電位付近(-0.5V) の電位でも生存率の減少がみられた。また、光電流は流れないが、カソード暗電流の流れる -1.0V でも光照射すると生存率の減少する場合もあった。この周辺でデータがばらつくのは細胞の形態と関係することがわかった。すなわち、密集してガン細胞が存在する場合と、数個のガン細胞がある場合とで生存率に差異がみられ、後者では還元電流および光照射の効果が大きく現われた。

T-24 に対するTiO_2光触媒作用の効果も顕著であった。TiO_2存在下で光励起処理をすると、光照射しないものにくらべてコロニー形成の速度が明らかに減少する結果が得られた。

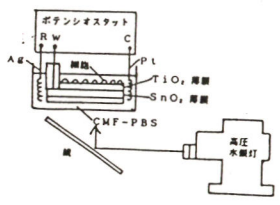


図1　実験の概略図

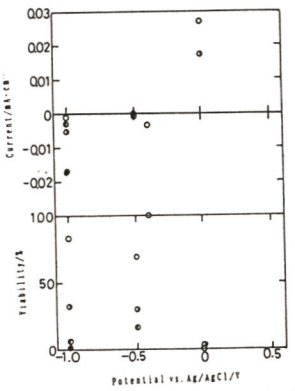


図2　電流ー電位曲線（上）と生存率（下）

Fujishima Akira, Oikawa Miyuki, Kubota Yoshinobu, Masuda Mitsunobu, Iizawa Hajime

C 会 場

C101～C132
C201～C212
C3S1～C3S7

C101　ガス拡散電極を用いる亜鉛－塩素電池（その2）

（山梨大工）古屋長一，○鳥越　哲，本尾　哲

［目的］亜鉛－塩素電池の電極に、ガス拡散電極を使用すると、充電時に正極表面で発生した塩素ガスを背面から外部へ取り出し、放電時に直接塩素ガスを電極に供給することが可能で、電池系の小型化につながる。この様な電池系を実際に組み立て充放電試験を行い、最適なカーボンブラックとPTFEの組成を決定した。

［方法］1．塩素極の作製：ガス供給層用原料粉末（以下GSP）にPTFE付疎水性CB（デンカブラック）、反応層用原料粉末（以下RLP）にPTFE付親水性CBとPTFE付疎水性CBの混合物を用いた。両原料粉末の組成を表1に示す。実験Cには、実験Bで最高の充放電特性を示した混合比のRLPを用いた。2．亜鉛極の作製：30% のPTFEを含む疎水性CBを用いた。両極とも粉末法を用いホットプレスで成形し、電極面積は $4\pi\,cm^2$ とした。極間は2mmで、2M $ZnCl_2$-1M KCl-2M NaClの塩酸酸性電解液を循環させた。3．充放電試験：電解液温度は40℃で行った。最初、50mA/cm²で10分間充電し、充電電圧を測定する。その後、100mA/cm² で5分間充電する。次に放電試験をおこない、終了後測定回路を短絡し急速放電する。電流密度が5mA/cm² になったら外部から電流を流し完全に放電させる。このサイクル（30分）を繰り返すことにより寿命試験も兼ねた。

［結果］A,B,C各実験ごとに高特性を示した電極のデータを表2に示す。放電時の電流－電圧曲線を図1に示す。実験Aでは、RLPの混合比が6:4の電極から比較的良い電流電圧特性が得られたが、寿命は10サイクル以下と短かった。反応層の耐水性が弱いのが原因だとおもわれたため、反応層親水部のPTFEの量を増した実験Bを行ったところ、電流電圧特性に僅かの低下がみられたものの、寿命は約40サイクルへと向上した。実験終了後のガス供給層は、かなり水分を含んでおり、ガス供給の機能の低下が起こっていた。そこで実験Cでは、RLPは実験Bと同一で、GSPのみPTFE量を30% から40% に増加させた電極を用いて電池試験を行った。その結果、電圧効率は実験Aの80% から75% へと低下したが、寿命は10サイクル以下から50サイクル以上へと大幅な向上がみられた。

実験	RLP			GSP
	親水性CB中のPTFE%	疎水性CB中のPTFE%	混合比	疎水性CB中のPTFE%
A	10	30	10:0-0:10	30
B	20	30	10:0-1: 9	30
C	20	30	*	40

表1

実験	RLPの親水性CBと疎水性CBの混合比	充電電圧 (50mA/cm²)	放電電圧 (50mA/cm²)	電圧効率	寿命
A	6:4	2.32V	1.85V	80%	10サイクル以下
B	5:5	2.37V	1.85V	78%	約40サイクル
C	5:5	2.40V	1.80V	75%	50サイクル以上

表2

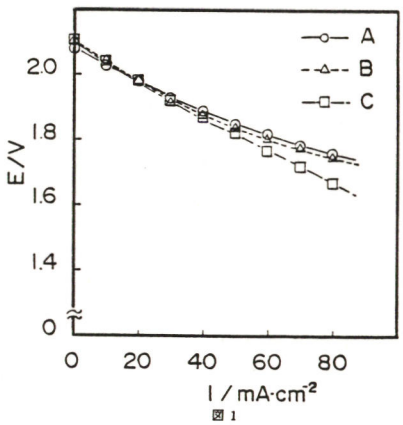


図1

N. Furuya, T. Torigoe, S. Motoo

C102　レドックスフロー電池に関する研究(I)　分極特性に関する研究

（岡大工・阪市大工）○澤井圭二郎・田里伊佐雄・小槻　勉・平井竹次

研究目的

- レドックスフロー電池の作動電圧及び負荷特性を支配する因子の解明
- レドックスフロー電池の効果的な作動様式の提示

レドックスフロー電池の特徴

- 作動電圧は，速度論的効果が無視できる場合には，電池出口電解液組成によって決まる。
- 作動電圧と充放電電流との関係

$$E = E_0' + \frac{RT}{F}\cdot\ln\frac{(C_{Fe}^{in3+} + \frac{I}{Fv_{Fe}})(C_{Cr}^{in2+} + \frac{I}{Fv_{Cr}})}{(C_{Fe}^{in2+} - \frac{I}{Fv_{Fe}})(C_{Cr}^{in3+} - \frac{I}{Fv_{Cr}})} \quad (1)$$

- レドックスフロー電池において活物質供給量が定まれば，作動電圧と電流の間には一定の関係が成り立ち，独立に変えることはできない（レドックスフロー電池固有の分極現象）

レドックスフロー電池の分極特性

Figure 1に実験室規模の鉄－クロムレドックスフロー電池を100サイクル充放電を繰り返した後の分極測定結果を示す。この分極特性を上述のレドックスフロー電池の作動電圧に関する特徴を加味し解析したところ，150 $mA\cdot cm^{-2}$ での各々の極の活性化分極は50 mV以下であることが判明した。上記実験結果並びにレドックスフロー電池の負荷特性について，電気化学的立場より詳細に論述する。

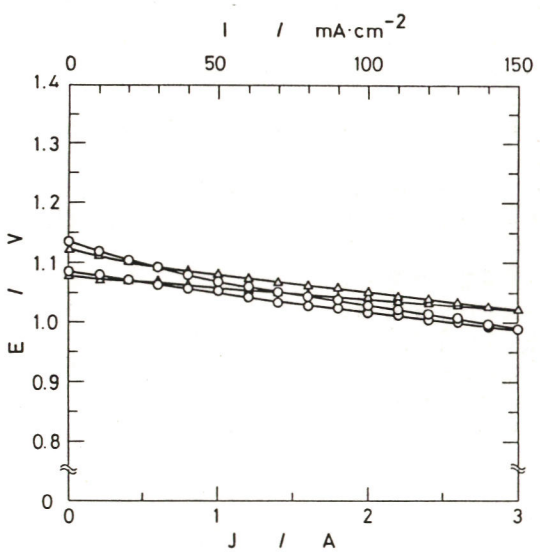


Fig.1 Polarization curves of Fe/Cr redox flow cell (20 cm^2 of geometrical electrode area) using pseudo-single electrolyte (1M $FeCl_2$-1M $CrCl_3$-2M HCl soln.) after 100 cycle test at room temp.
○ : IR-compensated polarization voltage.
△ : polarization voltage calculated from eq.(1)
Electrolyte supply : 0.1 ml sec^{-1}.

Sawai Keijiro, Tari Isao, Ohzuku Tsutomu, Hirai Taketsugu

C103　レドックスフロー電池に関する研究(II)　動作モードに関する一考察

（岡大工・阪市大工）○小槻　勉・田里伊佐雄・澤井圭二郎・平井竹次

研究目的

・レドックスフロー電池の高効率動作モードに関する電気化学的な立場からの解明

実験方法

・モデル実験系:(1) 4－tank系（活物質非混合系）
(2) 2－tank系（活物質混合循環系）

・電解液　：　1 M $FeCl_2$－1 M $CrCl_3$－2 M HCl 溶液 100 ml

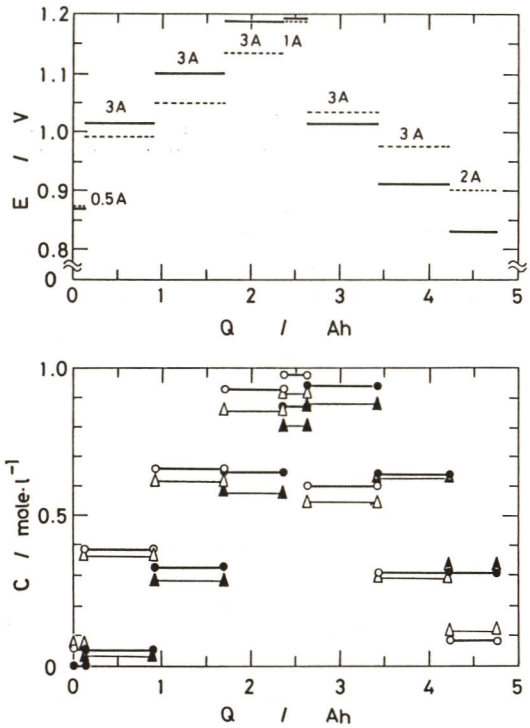
・充放電深度モニター：鉄極室，クロム極室入口側に実装

結果及び考察

右図に4－tank系(活物質非混合系)で動作させた時の電池の作動電圧並びにFe^{3+}の電池の入口(●)，出口(○)の濃度，Cr^{2+}の電池の入口(▲)，出口(△)の濃度を示す。本実験条件下では，活物質が電池を1回通過することによって約30％の活物質変換が達成していることが分かる。又，活物質供給量，充放電電流を制御することによって理論電気容量の約90％を有効に利用することができる。

一方，2－tank系(活物質混合循環系)の場合，同一実験条件下(3A連続充放電：1循環当たり約30％の活物質変換)では，4－tank系に比べてタンク内で活物質が混合する為，作動電圧は定常とならず，充放電可能な電気容量は，本実験条件下では理論容量の約35％程度であった。

上述の実験結果並びに解析結果より高効率動作モードに関して電気化学的立場より論述する。



Ohzuku Tsutomu, Tari Isao, Sawai Keijiro, Hirai Taketsugu

C104　電力貯蔵用10kW級新型電池の瞬時特性

大阪工業技術試験所　○二又政之、樋口俊一、中村治、荻野勲、高田怡行、岡崎進、高橋祥夫

1.目的　省エネ対策の一環として4種の電力貯蔵用新型電池(Na-S、$Zn-Cl_2$、$Zn-Br_2$、Redox-flow型電池)の研究開発が行われている。電力貯蔵に用いるには、負荷の急激な変動に対する新型電池の追従い性を明らかにする必要があり、そのために行った10kW級新型電池の瞬時特性の測定結果について報告する。

2.実験　測定は、図1に示した北斗電工製P30KN型充放電装置(試作)、WAVETEK製175型関数発生器、Gould製4050ストレージスコープ及びNEC製PC9801VM2型パソコンを用いて、①充放電装置の応答性、及び②新型電池の充電・放電開始時及び終了時における電流・電圧の時間依存性について行った。

3.結果　充放電装置の応答性は負荷の抵抗に依存し、10mΩでは出力電流の立ち上がりは約10msであり、立ち下がりは約1msであった(図2)。新型電池の応答性は、充放電開始時には負荷率によらずどの電池も立ち上がり時間6～20ms、終了時には立ち下がり時間0.4～3msと測定された。この結果は、使用した充放電装置の応答時間にほぼ等しく、4種の新型電池ともすぐれた応答性を有することが明らかとなった。

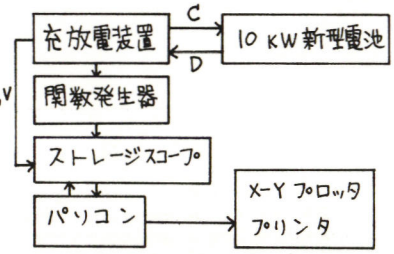


図1　急激な負荷変動に対する電池の応答性の測定システム。

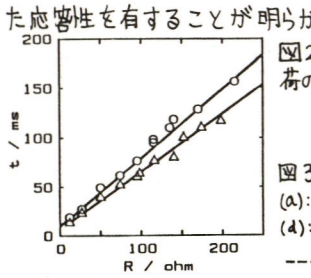


図2. 出力電流の立ち上がり時間と負荷の抵抗との関係。○:充電、△:放電

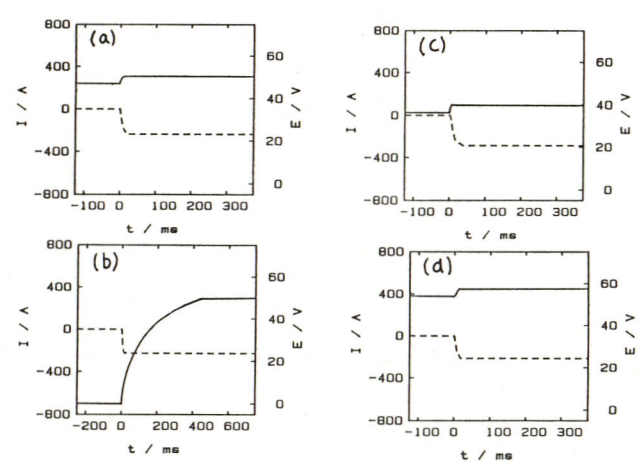


図3. 新型電池の瞬時特性測定例。(a): Na-S, (b): $Zn-Cl_2$, (c): $Zn-Br_2$, (d): Redox-flow型電池。8時間率充電開始時。-----:電流、——:電圧

M. Futamata, S. Higuchi, O. Nakamura, I. Ogino, Y. Takada, S. Okazaki, S. Takahashi

C105

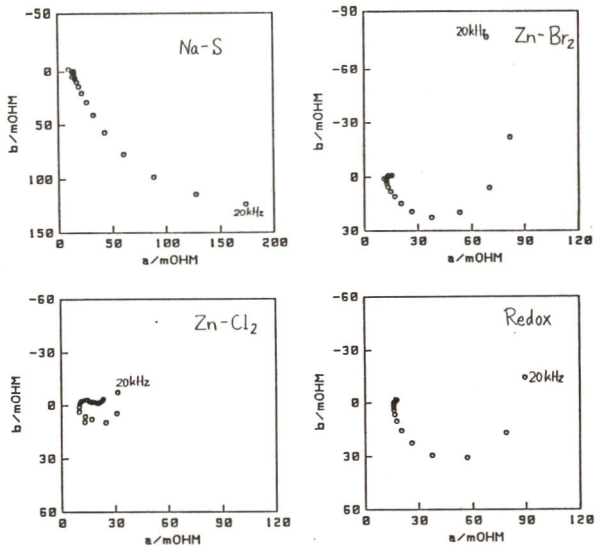
10kW 級新型電池の複素インピーダンス

大阪工業技術試験所・○中村 治，岡崎 進，二又政之，樋口俊一，高橋祥夫

1.目的　電力貯蔵用として開発が進んでいる新型電池を交流の電力系統に適用する場合、系統全体のトラブル対策として電池系の複素インピーダンス特性を把握しておく必要がある。同時に、電池系全体としての内部抵抗を見積ることも重要である。4種の10kW級新型電池、Na－S，Zn－Cl_2，Zn－Br_2，Redox－flow型電池について複素インピーダンス法及び定電流ステップ法で上記パラメータを測定したので報告する。

2.実験　複素インピーダンスは、NF製周波数特性分析器S－5120を用い、また定電流ステップ応答はWavetek社製関数発生器175を用い、いずれも東方技研製ポテンシオ／ガルバノスタットで電流増幅して測定した。すべての測定はHewlett-Packard社製9816を用いマイコン制御で行った。

3.結果　各10kW級新型電池の0.01Hz～20kHzに対する複素インピーダンスプロットの代表例を右図に示す。各電池とも、1～10Aの範囲内での印加電流依存性及び充電状態に対する依存性は認められなかった。図から明らかなように、4種とも誘導成分が顕著に現われている。Na－S以外の電池において、予備実験として行った数セル直列のインピーダンス特性とは全く様相を異にしている。10kW級電池は多数の単電池を直列並びに並列に接続してあるため、このインピーダンス特性の差異はその接続形状に起因するものと思われる。液体電解質を用いた3種の電池については、低周波数側に容量成分がわずかに観測され、電極部の分極の様子を示している。Na－S電池については容量成分は観測されなかった。実数部軸上の最も原点に近い値から求めた内部抵抗は、4種とも12～17mΩの範囲内にあり、定電流ステップ法から求めた値とは実験誤差内で一致した。



10kW級新型電池の複素インピーダンスプロットの代表例

文献1). O.Nakamura et al., J. Power Sources, 17, 295 (1986).

O. Nakamura, S. Okazaki, M. Futamata, S. Higuchi, S. Takahashi

C106

Ａ１／ポリアニリン型二次電池の開発

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(PAn)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、対極にAl、電解液に66.7mol%$AlCl_3$＋33.3mol%1-ブチルピリジニウムクロリド(BPC)系溶融塩を用いた高電圧、大容量の新型二次電池の開発を試みた。

２．方法　PAn粉末は、HClを含むアニリン溶液中で、定電位または定電流電解重合法によってグラファイト電極上で合成した。電極の作製は、Niメッシュ（直径80mm、切込み付）内に熱処理済みシリグラス（Niメッシュと同サイズ）を敷き、そこに十分乾燥したPAn粉末1gを入れ、その上にMo線でリードを取った集電体のMoメッシュを置き、さらに1gのPAn粉末をのせてシリグラスとNiメッシュで包み、Mo線で固定した。対極には99.99%のAl棒を渦巻状にしたものを用い、充放電試験は4mA/cm^2の定電流で行なった。

３．結果　電池の充放電特性は、Fig.1からわかるように、開回路電圧約1.7V、放電容量約130Ah／kg、エネルギー密度約175Wh／kg、充放電効率85～90%で、サイクル寿命は約60サイクル、自己放電は1カ月間で約6%であった。

このように、電池電圧、放電容量、エネルギー密度など、水溶液系PAn二次電池を凌ぐ結果（水溶液系Zn／PAn型二次電池では、それぞれ約1.4V、100Ah／kg、110Wh／kgであった）を示し、溶融塩を電解液に用いた場合、電池電圧、放電容量等の点で有利であることが分かった。しかし、溶融塩は水溶液と比較して粘度が高く、導電率も劣っているため、活物質の利用効率が低いという欠点がある。これらを克服すべく電解液にベンゼンの添加を試みた。

ベンゼン添加浴を用いた場合の放電曲線と無添加浴の場合の放電曲線を比較したものがFig.2である。添加浴の場合、放電容量約160Ah／kg、エネルギー密度約200Wh／kgと無添加の時と比較してそれぞれ24%および23%の向上を示した。この原因としては、ベンゼン添加浴は無添加浴と比較して粘度が低く、電解液が電極深くまで浸透して、その結果活物質の利用効率が向上し、放電容量等が大幅な伸びを見せたものと思われた。

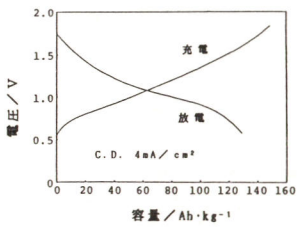


Fig.1　Al／ポリアニリン型二次電池の充放電曲線

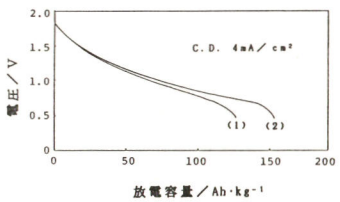


Fig.2　ベンゼン添加浴を用いた際の放電曲線
（1）無添加，（2）添加

T.Kijima, N.Koura

C107

Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極充電反応

東京理科大学　理工学部　　○高見則雄、　小浦延幸

1．目的　Al/FeS_2型溶融塩二次電池の正極改良の一環として、その反応機構の解明を行っているが、ここではサイクル寿命やエネルギー効率等に影響の深い充電反応の検討を行った。これまでの研究から、正極での放電生成物の一つとしてFeSが示唆されており、そのアノード硫化反応を調べることにより、正極充電反応の基礎的知見を得ようとした。

2．方法　FeS塊から研磨作製した電極を作用極とし、対極には99.99%Al棒を渦巻き状にしたものを用いた。参照極は、フリット付ガラス管中のNaCl飽和 $AlCl_3$-NaCl溶融塩にAl棒を浸せきしたものとし、電解液は Al_2S_3添加（6.7×10^{-3}～6.7×10^{-2}M）のNaCl飽和$AlCl_3$-NaCl溶融塩とした。電気化学測定としては、サイクリックボルタンメトリー、インピーダンス測定、EMF測定を170～240℃で行った。

3．結果　Al_2S_3添加溶融塩中の FeS電極のサイクリックボルタモグラムは、FeS_2電極とほぼ同様で、1.40～1.45V（200℃）でアノード電流の立ち上がりが見られた。また、1.50Vで定電位電解（200℃，24h）を行ったところ、電極表面の生成物はX線回折からFeS_2であることが確認された。

次にアノード分極時のインピーダンス測定を行った。Fig.1にその Randlesプロットの一例を示した。二本の平行線が得られ、拡散支配であることが示された。さらに、その傾きからWarburg slope（σ）を求め、Al_2S_3の添加量とσの関係を調べた。その結果Fig.2のように得られ、σと$1/C_{S^{2-}}$の間に直線関係が成立した。ただし、Al_2S_3は塩基性溶融塩中で主に$AlSCl_2^-$として溶解しているため、このアノード硫化反応は$AlSCl_2^-$の拡散支配の反応と考えられた。また、Fig.2の傾きからその拡散定数を求めたところ、10^{-7}～10^{-6} $cm^2\ s^{-1}$（170～240℃）と得られた。

一方、FeS/FeS_2対電極のEMF値のAl_2S_3濃度依存性を調べたところ、EMFと$\log C_{S^{2-}}$の間に直線関係が得られ、傾きは-45mVであった。そこで、このアノード硫化反応を(1)式とすると、Nernst 式からその傾きは -2.3xRT/2F（-45.9 mV）と計算でき、実測値とほぼ一致した。

$$FeS + AlSCl_2^- + 2Cl^- \rightarrow FeS_2 + AlCl_4^- + 2e^- \qquad (1)$$

以上の結果から、正極充電反応は$AlSCl_2^-$の拡散支配となる(1)式の反応に基づくものと考えられた。

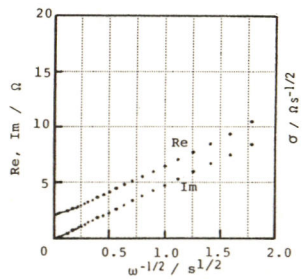


Fig.1 The Randles plots of FeS electrode in the $AlCl_3$-NaCl melt with 2.0×10^{-2} M Al_2S_3 at 200°C.

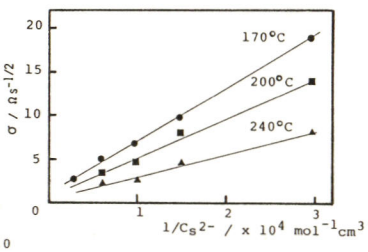


Fig.2 Plots of σ vs. $1/C_{S^{2-}}$.

N. Takami, N. Koura

C108

$AlCl_3$－BPC系浴を使用したAl／FeS_2型二次電池に関する研究
－Al極の反応機構と電極改良－

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-ﾌﾞﾁﾙﾋﾟﾘｼﾞﾆｳﾑｸﾛﾘﾄﾞ(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極を作成し、それを負極に用いることによって、高電圧、大容量な電池への改良を試みた。また、Al負極の電極反応機構を解析するため、R.D.E.（回転ディスク電極）法による検討を行うとともに、そのコンピューターシミュレーションによっても反応機構の解析を試みた。

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を混合溶解させたものを用いた。電極作製並びに電池作動は、前報[1]と同様とし、作動温度は室温とした。また、R.D.E.法では、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、スピードコントローラーによりモーターの回転数を制御した。

3．結果　2:1 $AlCl_3$-BPC系浴（2:1組成浴と略記）を用いてポーラスなAl電極を作成し（ポーラスなNi板にAlを電着させたもの）、電池作動を試みた。その結果、高電圧部にプラトーが見られ、放電容量も伸びた(Fig.1)。これは、実質反応面積の増加に伴い、過電圧が減少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組成浴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R.D.E.法により検討を行った。その結果、回転数の平方根と限界電流の関係はLevichの式に従わず、原点を通らない関係が得られ、EC反応である[2]と推定された。そこで、コンピューターシミュレーション法を用いて限界電流を計算したところ、シミュレーションにEC反応機構を導入することによって実測値とのフィッティングが成され、Alの還元反応がEC反応で進行することが裏付けられた。すなわち、この組成で主として存在している$Al_2Cl_7^-$からのAlの還元反応が(1)式のように進行し、Alの析出と同時に$AlCl_4^-$が生成されることによって、モノマーの$AlCl_4^-$とダイマーの$Al_2Cl_7^-$との平衡反応式(2)が右向きにずれ、被還元体の$Al_2Cl_7^-$の生成される反応機構、いわゆるEC反応機構が推定された。

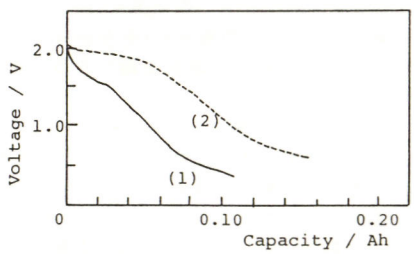


Fig.1　Discharge curves for the porous Al electrode in the 2:1 $AlCl_3$-BPC electrolyte at room temperature and 3mA/cm^2. (1)normal, (2)porous Al electrode.

$$4Al_2Cl_7^- + 3e \rightleftharpoons Al + 7AlCl_4^- \qquad (1)$$

$$2AlCl_4^- \rightleftharpoons Al_2Cl_7^- + Cl^- \qquad (2)$$

1) 小浦，由井，高橋，軽金属，35(4)，203(1985)
2) D.Haberland, R.Landsberg, Z.Elektrochem., 70, 724(1966)

M.Murase, N.Koura

C109　NASICONのNa/X型電池への適用に関する研究（II）

（九州工業大学工学部）°安田　清隆、松永　守央、細川　邦典

1．目的　新しいナトリウムイオン導電性固体電解質として注目されるNASICONのNa/X型二次電池への適用の可能性を明らかにするため、金属ナトリウムおよび$AlCl_3$-NaCl溶融塩に対する耐食性、ナトリウムイオン導電性について検討するとともに、合成法による試料特性の差異についても検討した。

2．方法　本研究で行ったNASICON合成法のうち、代表的な二つの方法をFig.1に示した。Fig.1などの方法により得られた粉末もしくはゲル化した試料を乾燥、750℃で1時間仮焼、圧力68 MPaでディスク状に成型した後、1100℃の酸素気流中で1時間焼成して試料を準備した。このようにして得たNASICON粉末あるいはディスクを、あらかじめ所定の方法により充分に精製した63/37組成の$AlCl_3$-NaCl溶融塩もしくは金属ナトリウムとともにPyrexガラス容器中に真空封入し、150 ℃～ 350℃で浸漬実験を行い、試料の変化をX線回折により検討した。また、ナトリウムイオン導電性は、ディスクを隔膜としたNa/Naセルにより測定した。

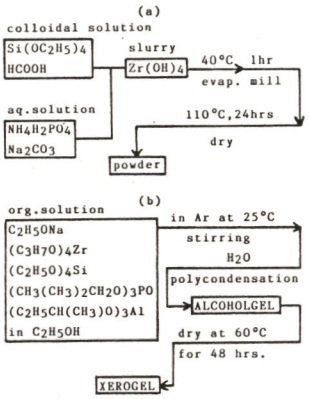


Fig.1 Flowchart of two variations of sol-gel process.

3．結果　Fig.1に示した合成法の粉末試料のDTA、TG曲線から400℃という非常に低い温度でNASICONが合成されることを確認した。また、粉末試料のX線回折による検討から、粉末焼成法と比較して低温かつ短時間である750℃、1 hrで試料の大部分がNASICONとして結晶化することが明らかとなった。Fig.1(a)に示した合成法の粉末試料を電池作動温度の200℃で$AlCl_3$-NaCl溶融塩中に浸漬させ、浸漬後の粉末試料をX線回折により検討した結果の一例をFig.2に示した。この結果より、ゾルゲル法の750℃の低温焼成のNASICONは$AlCl_3$-NaCl溶融塩に対する耐食性に乏しいとの結果が得られたが、1100℃の高温焼成で得られた試料は$AlCl_3$-NaCl溶融塩に対する耐食性に優れていることが判明した。尚、金属ナトリウムに対する耐食性、ナトリウムイオン導電性については、現在検討中であるので併せて報告する予定である。

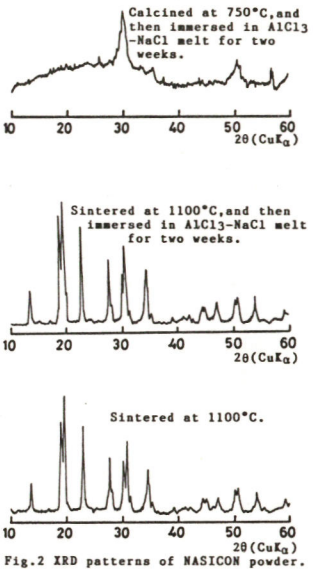


Fig.2 XRD patterns of NASICON powder.

Yasuda Kiyotaka, Matsunaga Morio, Hosokawa Kunisuke

C110　Na/Se（IV）溶融塩二次電池の構造と作動特性の研究

（九州工業大学工学部）°松永守央、合田　卓、音川　隆一、細川邦典

1．目的　負極にナトリウム、正極に溶融塩活物質を用いるNa/X型二次電池は、高起電力、高エネルギー密度を有する、通常250℃以下で作動する電力貯蔵用として有望な系である。本研究では、その中でも高いエネルギー密度を示す$AlCl_3$-NaCl溶融塩を用いるNa/Se(IV)電池について、正極集電子の構造と材料が作動特性に及ぼす影響について検討した。

2．方法　実験セルはPyrexガラスで作製し、W線スパイラル負極集電子と、カーボンフェルト、W線、Mo板からなる種々の構造の正極集電子を用いて電池の作動特性を検討した。使用した$AlCl_3$-NaCl溶融塩やナトリウムは所定の方法で精製し、セレンは市販の高純度品をそのまま使用した。

3．結果　Fig.1に、正極溶融塩量と組成および活物質量を全く同じになるように準備した2つのセルCS-52とCS-62で得られた代表的な充放電曲線を示した。この2つのセルの違いの1つは正極集電子の構造であり、またセルCS-52では正極集電子に溶融塩を含浸させたのに対して、セルCS-62ではカーボンフェルトが完全に溶融塩に浸漬するようにした。Fig.1から明らかなように、セルCS-62では充電時および放電初期には、セルCS-52に比べて分極が小さくなる傾向を示した。これは、カーボンフェルトに溶融塩を含浸させたセルCS-52では、充電末時に特に正極集電子上部で溶融塩中のNaCl分率が低くなり、局部的に強い酸性組成に変化したためと考えられる。このような分極挙動の相違は、他の組成域で作動するセルでも観察された。しかし、セルCS-62では放電が容量の約1/2を越えると、高い分極値を示すように変化した。いずれのセルでもカーボンフェルトを2重に巻いているが、その間にタングステン板を挿入したセル、例えばCS-52ではこのような放電途中の分極の変化が認められない。従って、この原因は放電に利用されるカーボンフェルトの領域が変化したことに対応していると考え、現在検討を進めている。このような正極集電子に関する実験結果を基にして、正極溶融塩組成が酸性から塩基性までの広い領域で作動するセルを試作したところ、このセルでは225℃で両極活物質当りのエネルギー密度が415Wh/kgという高い値が得られた。しかし、高電流密度放電時の作動特性に問題があることが判明した。この原因は正極集電子構造にあると予想されるので、さらに集電子構造の改良ついて検討する必要があると考えられる。また、カーボンフェルトを正極集電子に用いたセルでは寿命特性に問題が有ることが明らかになった。この原因を究明するため、黒鉛粉末を種々の溶融塩中に浸漬し、その変化を観察した。その結果、正極活物質であるカルコゲンの塩化物と黒鉛が層間化合物を形成する可能性が認められたので、この結果についても報告する予定である。

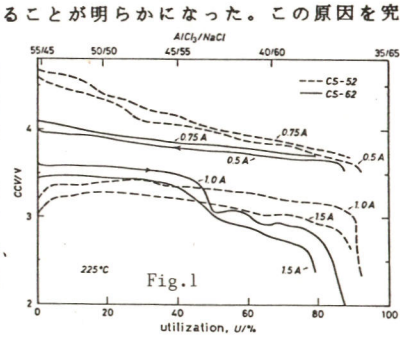


Fig.1

Matsunaga Morio, Gouda Takashi, Otogawa Ryuichi, Hosokawa Kunisuke

C111　ナトリウム-硫黄電池の高電流密度充放電特性(第1報・実験)

(東京電力・技術研究所) 荻野正夫, ○ 高橋英二　(日立製作所・日立工場) 川本広行, 和田 元

目的　Na/S電池は50~100mA/㎠程度で運転されるのが一般的であるが,電池寿命を短期間のうちに評価するためには,電流密度を上げた加速試験が有効と考えられる。しかしながら,Na/S電池を高電流密度で運転すると,エネルギ効率や活物質利用率の低下を招くだけでなく,ジュール損とエントロピ変化による発熱の増大によって,電池が異常に高温になる等の不具合が生じる。このため,Na/S電池を130~390mA/㎠の高電流密度で充放電した場合の電池特性を調べて,適正な運転条件を定めるための基礎データを得た。

方法　実験に用いた電池は,φ15/L200のβ"-アルミナ管の内部にNa,外部にSを配した内部Na形で,全体寸法φ32/L300,理論容量55Ahである[1]。この電池を電気炉内で335℃に昇温し,39,78mA/㎠で数十サイクル運転した後,充/放電電流密度130/130,195/260,260/390mA/㎠で運転した。またこれらの高電流密度運転の途中で,随時定格の78mA/㎠にもどして,特性の経時変化をチェックした。電池温度は容器外周に薄い絶縁体を介して取り付けた熱電対によって測定した。

結果　図1に充/放電電流密度195/260,260/390mA/㎠で運転した場合の充/放電特性を示す。充/放電の打切電圧はそれぞれ,2.6/1.2V,2.6/1.05Vとし,充-放電間の休止時間は1分とした。なお,電池特性は1500サイクルまで極めて安定しており,有意な経時劣化はほとんど認められなかった。実験結果から以下の知見が得られた。(1)390mA/㎠までの運転では充放電電圧のプロフィールは,定格運転時のそれにくらべてほぼ相似形である。これは電気化学反応率が均一になるように設計された硫黄極では,電流密度に対する分極の非線形性が小さく押えられているためであると考えられる[2]。(2)充電時においては,一成分域の末期,および二成分域末期における過電圧が大きい。前者は硫黄極内におけるNa_2Sxの非均一性,後者はβ"-アルミナ表面に非イオン伝導性の硫黄が生成するためと考えられる。(3)放電時においては,一成分域,特にその末期における過電圧が大きい。Na_2Sxの非均一性,およびそれに起因する高融点のNa_2S_2の生成が原因と考えられる。(4)電流密度の増加と共に硫黄の利用率は減少する。特に充電深度の減少が大きい。(5)電流密度の増加と共にエネルギ効率も減少するが,定格78mA/㎠で88%に対して,290/390mA/㎠の高率充放電条件でも60%以上の効率が得られた(第2報参照)。(6)温度上昇は放電末期において最大となる。この時点においては,分極によるジュール損だけでなく,エントロピ変化による発熱も最大となるためであると考えられる。

(1) S.Mori,et.al., 170th ECS Meeting, San Diego (1986).
(2) H.Kawamoto, Denki Kagaku, 52,589(1984).

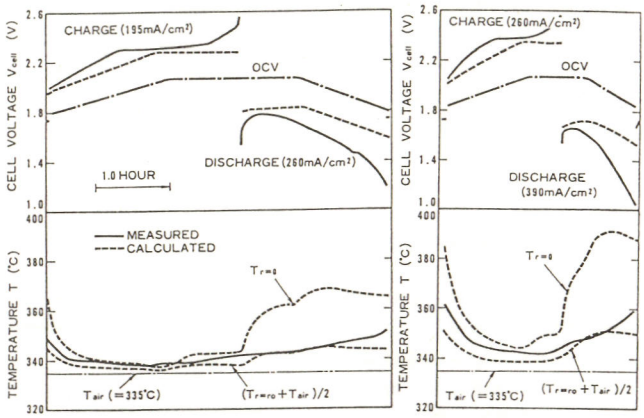


図1　ナトリウム-硫黄電池の高電流密度運転特性

M.Ogino, E.Takahashi, H.Kawamoto and M.Wada

C112　ナトリウム-硫黄電池の高電流密度充放電特性(第2報・シミュレーション)

(東京電力・技術研究所) 荻野正夫, 高橋英二　(日立製作所・日立工場) ○ 川本広行

目的　前報にNa/S電池を高電流密度で運転した場合の諸特性に関する実験結果について報告した。本報では,温度変化も含めた充放電特性を簡単なモデルによってシミュレートし,実験結果と比較検討することにより,Na/S電池を高電流密度で運転する場合の問題点を明らかにする。

方法　解析の前提として,ⅰ)活物質の流動を無視する,ⅱ)円筒一次元とみなす,ⅲ)分極を無視する,の3つの仮定をする。仮定ⅰ)ⅱ)より,電池内の非定常温度分布Tは次の円筒一次元座標rに関する非定常伝熱方程式によって表わされる[1]。

$$\frac{\lambda}{a}\frac{\partial T}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda\frac{\partial T}{\partial r}\right)=rq,\ BC;\ \frac{\partial T}{\partial r}=0\ at\ r=0,\ \frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\alpha}{\lambda}(T-Tair)+\varepsilon\delta(T^4-Tair^4)=0\ at\ r=r_0$$

ただし,λ;熱伝導率,a;温度伝導度,α;熱伝達係数,t;時間,ε;輻射率,δ;ステファン-ボルツマン定数,r_0;電池の外半径である。単位体積当りの発熱qはジュール損,エントロピ変化による発(吸)熱,およびペルチェ熱からなる。S極における等価電気伝導度ρは仮定ⅲ)より,単純にNa_2Sxとカーボンマットの伝導度の和から求まる。ただしその分布は文献2)と同様な方法によって求める。また各定数の温度依存性を考慮する。上式をFEMによって離散化し,クランク-ニコルソンの方法によって,初期値T(r,0)=Tairからの時刻歴を数値計算する。電池の内部抵抗Rと電池電圧Vは次式から求まる。ただし,ℓ;軸長,I;電流である。

$$R=\int_0^{r_0}\frac{\rho}{2\pi r\ell}dr\quad,\qquad V=OCV+RI$$

結果　計算結果は前報の図1に付記した通りである。実験結果と計算結果の比較から以下の知見が得られる。(1)電池電圧の実験結果と計算結果は定性的には一致しているが,充電時の一成分域末,および充電末,放電時の初期,および一成分域における差異が大きい。充電時の一成分域末,および放電時の一成分域における差異はS極内におけるNa_2Sxの非均一性によると考えられ、充電末,および放電時の初期における差異は,前報にも示したように,充電末にβ"-アルミナ表面に硫黄が生成するためと考えられる。(2)電池温度の計算値も実験結果と大局的には一致するが(図の下の点線が実測値に対応する),過電圧の差異に対応して,放電末における計算値が実測値にくらべて小さい。したがって,例えば390mA/㎠放電時の電池中央部における最大温度は,計算では390℃程度で飽和しているが,実際には400℃を超えているものと推定され,シール部での熱サイクルの発生や構成材料の腐食要因になるものと考えられる。ただし,電池内部の温度勾配はそのほとんどがS極内に生じており,β"-アルミナ内外表面の温度差は十分小さいため,390mA/㎠放電時においてもシール部を除くβ"-アルミナに作用する熱応力は1MPa以下で十分小さい。

エネルギ効率の計算値と実測値を下図1に示す。計算では仮定ⅰ)ⅱ)より,分極や非均一性を無視しているので,計算値は理想的な最大値である。したっがって,計算値と実験値との差異から実際の電池の分極や非均一性の程度を評価することができる。

(1) H.Kawamoto,et.al., Denki Kagaku, 54,134(1986).
(2) H.Kawamoto, Denki Kagaku, 52,589(1984).

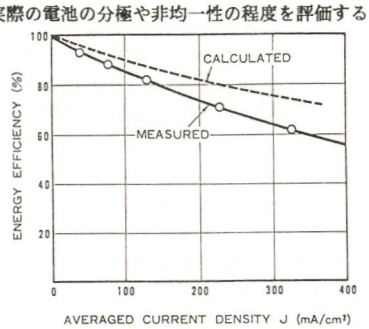


図1　エネルギ効率

M.Ogino, E.Takahashi and H.Kawamoto

C117　温度差電池の出力効率に及ぼす内部電解液の自然対流の影響

東北工業技術試験所　池庄司民夫

緒言：電極(T_1)/電解質/電極(T_2)という非等温電池による熱電変換では，必ず電極反応を伴うので連続運転のためには，電極反応種を循環する操作が必要である．電極活物質として可溶性のレドックス対を用いるとこの循環を拡散と対流により電解質溶液中を通して行うことが可能である．この対流による出力密度の増加は熱流束の増加より大きいので，熱効率を上昇させることを，実験的に求め，簡単な仮定により一般的に導いた．[1,2]

実験方法：図1のような温度差電池を組立てた．個々の温度差電池(Uc)にはレドックス対を含む水溶液を満たしている．その組成は a. $K_4Fe(CN)_6$: 0.01 M, $K_3Fe(CN)_6$: 0.01 M; b. $K_4Fe(CN)_6$: 0.13 M, $K_3Fe(CN)_6$: 0.85 M(0 °Cで飽和している); c. $FeCl_2$: 0.1 M, $FeCl_3$: 0.1 M (pH 0.6) の3種類である．電池は水平に置いて，周囲を断熱した．

結果と考察：温度と熱効率の関係を図2に示した。液組成が a, b の場合，下側の温度を高くして(-)自然対流を起こさせると，自然対流のない条件より熱効率の良いことがわかる。液組成 c では，特異的であるが，下側の温度を低くすると(+)，自然対流が起こりやはり熱効率は対流が無い場合より良くなる．このような対流の影響は以下のように一般的に解釈できる．

温度T_Hの電極に接している溶液が，Δtの時間に体積Vだけ温度T_Lの電極に対流で移動したとすると、

$$\Delta q = V\rho c(T_H - T_L)/\Delta t \quad (\rho: 密度, c: 熱容量)$$

だけ熱流束が増加する．この時，電流は濃度 C の電極活物質がすべて電荷移動すると仮定すると，

$$\Delta i = FCV/\Delta t \quad (F: ファラデー定数)$$

だけ増加する．この結果，対流のみの効果による熱効率は

$$\eta_{convection} = (\varepsilon \Delta T \Delta i)/\Delta q_{convection} = F\varepsilon C/\rho c$$

となる．ところで，電極活物質が拡散のみで，運ばれると仮定するとその時の熱効率は

$$\eta_{diffusion} = \{(\varepsilon \Delta T)(FDC/d)\}/\{k\Delta T/d\} = (F\varepsilon DC/k) \quad (d: 電極間隔, k: 熱伝導率)$$

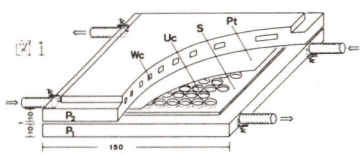
と見積もれる．もしここで，$\eta_{convection}/\eta_{diffusion} > 1$ ならば対流は熱効率を悪化させることなく電気出力を上昇させる．温度拡散率 $a = k/\rho c$ を導入すると

$$\eta_{convection}/\eta_{diffusion} = a/D$$

となる．水の温度拡散率は $a=1.45\times10^{-7}$ m²/s であり，一般にイオンの拡散率 $D = 10^{-10} \sim 10^{-8}$ m²/s あるから，a/D>1 である．故に，対流は温度差電池にとって有効に働くことが一般的にいえる．

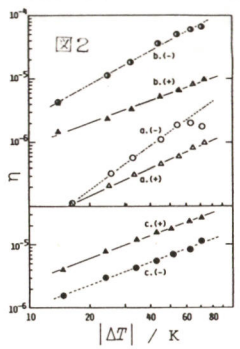
1)池庄司民夫;電気化学,54,616(1986).
2)T. Ikeshoji, Bull. Chem. Soc. Jpn.,(in press 1987).

図1



S: スペーサー、Pt: 白金板、Uc: 個々の温度差電池、
(起電力は白金板に接している伝熱板 P_1、P_2 より取りだされる。)

図2



Tamio IKESHOJI

C118　FFTインピーダンスおよびクーロスタット法による燃料電池用ニッケル・パラジウム・リン系電極触媒の評価(2)

(同志社大・工)　○山下正通，竹村英昭，東　博之，久保勝稔，高浜主税，東井朝彦

目的：アルカリ性テトラヒドロホウ酸(1-), $[BH_4]^-$ のアノード反応における電極触媒(Ni-Pd-P系)の触媒活性と，その耐食性との依存性をFFTインピーダンス法とクーロスタット法とを用いて評価した。

方法：前報[1,2]と同様，α-Fe上に各種触媒(Ni-Pd-P系など)を添付したものを作用極とし，5M-NaOH溶液中に0.1M-$NaBH_4$を溶解した電解液中で定電位電解を行い，その触媒能の評価をFFTインピーダンス法およびクーロスタット法で行った。とくに，前者のインピーダンスの測定には，アドバンテスト製シグナルジェネレーター RT-98202 を用い，マルチサイン波(±10mV)を北斗電工製ポテンショスタット HA-305 に重畳し，その応答信号を岩崎通信機製シグナルアナライザー SM2100C にデータ長さ1Kword で2回取り込みNEC製コンピューター pc-9801 Vm2 で演算し，記録した。この際コーヒーレンス関数(COHF)は0.9995以上の条件とした。なお，触媒能と燃料効率との関係はガス捕集併用水素透過法[3]により照合した。

結果：図1に三次元表示FFTインピーダンスの測定結果を示す。これより，Ni-Pd-P系において，時間が経つとともに，複素インピーダンス平面の半径が大きくなり，触媒界面抵抗の増大が認められる。つまり，触媒活性の反応面積が減少したものと考えられる。このことは，クーロスタット法で求めたIcorrの測定結果からも裏づけることができた。しかし，ガス捕集併用水素透過法によるアノード反応に対する触媒能と燃料効率との関係[3]をもとにNi-Pd-P系触媒の評価を行うと、Ni-Pd系と同程度の触媒活性を保っていることがわかる。これより，Pを添付した場合には，触媒活性を保持しながらも耐食性にすぐれている点興味あるものと考えられる。なおBの添付の効果についても検討中である。

FFTインピーダンス

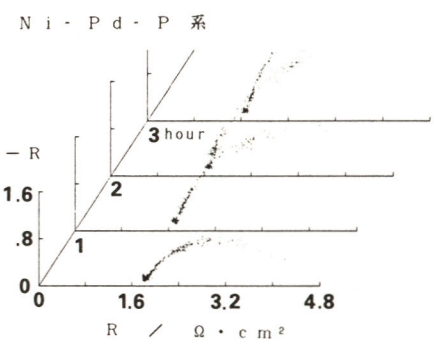


Fig.1

1) 山下正通，竹村英昭，藤原　淳，1986年電気化学秋季大会講演要旨集 p.134.
2) M. Yamashita, H. Takemura, 37th Meeting of ISE, Vilnius, Lithuanian SSR, Extended Abstracts Vol.IV, pp. 264-266 (1986)
3) 山下正通，福永孝夫，藤原　淳，竹村英昭，同志社大学理工学研究報告 26, 109 (1985)

Masamichi YAMASHITA, Hideaki TAKEMURA, Hiroyuki AZUMA, Katsutoshi KUBO, Chikara TAKAHAMA, Tomohiko TOHI

C119　流液型微小中空球体電極(2)銀メッキ・ガラスバルーン電極による過酸化水素のカソード反応

(同志社大・工) ○山下正通，竹村英昭，大前孝夫，船田真人

目的：アーモスフェア(微小中空ガラス球体)を銀鏡反応により銀メッキした導電性粒子を充填した流液型三次元電極を用いて、過酸化水素のアルカリ溶液中でのカソード反応に対する最適作動条件を求めた。

方法：前報[1]と同様、アーモスフェア(嵩比重 0.3~0.4，粒径 20~250 μm，球体殻厚 2~20 μm)表面に銀鏡反応で銀メッキして導電性粒子を作製した。この粒子を流液型セルの作用極(銀板 20×50 mm)側に充填し、カソード反応物質として、5N-NaOH 溶液中に 0.05M-H_2O_2 を添加したものをセル下方から注入循環し、対極(白金網 20×35 mm)との間で強制放電を行った。隔膜としてユミクロンを，照合電極としてルジャンを管付酸化水銀(II)電極をそれぞれ用いた。液循環はペリスタポンプを用い，温度は 25°C に保った。また、導電性粒子はカソード室($40\times40\times50\ mm^3$)から流出しないようセルの上，下部をそれぞれ多孔性テフロン膜で仕切った。作動条件として、定電流法で、流液量、充填粒子量を変化させ、それぞれのカソード分極特性を求めた。なお、インターラプタ法により，オーム損の補正を行った。

結果：図1に流液量と限界電流 i_L との関係を示す。これよりアーモスフェアの無添加(C)の場合には i_L は流量の影響は殆んど受けないが、導電性粒子の添加により、著しく i_L が増大することがわかる。さらに、この場合、ある流量(約 6.5 ml/min)で極小値を示している。この現象をさらに追求するために、アーモスフェア充填量 4g の場合について、H_2O_2 濃度を種々変化させて同様に、流液量と i_L との関係を求めた。その結果，高濃度の 0.05 M の場合に、同様の極小現象が認められた。また、液流量をパラメーターとして、H_2O_2 濃度と i_L との依存性を求めたところ，液流量の増大とともに、ある濃度(0.02 M)のところで、i_L の極大値が得られた。これらより，アーモスフェアの充填量、液流量，H_2O_2 濃度などの条件を適切に選定することにより、i_L 値を増大させることが可能であることがわかった。

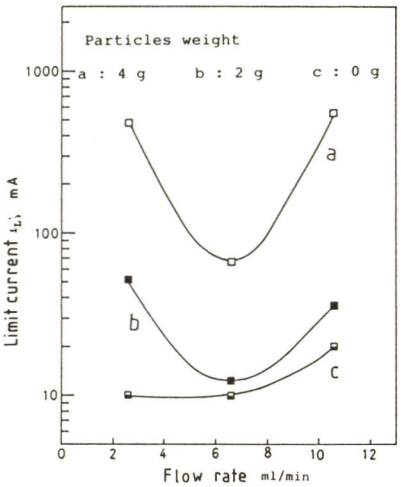


Fig. 1

文献
1) 山下正通，竹村英昭，藤本和久，井上清孝，電気化学協会第52回大会講演要旨集，p. 141 (1985).

Masamichi YAMASHITA, Hideaki TAKEMURA, Takao OHMAE, Masato FUNADA

C120　多孔性電極反応における三相界面の安定性

(新潟大学工学部) 坂口雅一，上松和義 ○太田雅壽，高橋正博

1) 種々の利点をもつ燃料電池の実用化が最近注目を浴びている。しかし，現状では稼働寿命が短いばかりでなく，その性能に関する信頼性も未知数であり，まだ研究の余地は多く残されているといえる。なかでも，最も重大な課題は，高活性で長寿命な多孔性電極の開発であり，そのためには，多孔性電極板における三相(触媒-燃料ガス-電解液)平衡状態の安定性を追究することが必要であると思われる。本報では，ペロブスカイト型複合金属酸化物触媒及びカーボン担体を用いて調製した多孔性電極における触媒-O_2-KOHaq. 三相界面の安定性をラジオアイソトープ・トレーサー法により追究したので報告する。

2) 複合金属酸化物触媒は，La，Ni並びにCuの各酢酸塩の混合物を高純度O_2気流中，各種条件下で調製した。多孔性電極は，上述の触媒とカーボンブラックを適量のPTFEを加えてよく混和したのちディスク状に成型し，加熱処理することにより調製した。電極活性の測定は，トリチウム水(比放射能；350 Bq·ml^{-1})を用いたKOH溶液中で対極にPt板，基準電極にAg/AgCl (3.33M)をそれぞれ用い，25°Cで電流規制下($40\ mA\cdot cm^{-2}$)の定常法により行った。電極板中を拡散しO_2ガスセル中に混入した水蒸気を10 mlの液体シンチレーター中に吸収させ，その水蒸気量は液体シンチレーションカウンターによりその液体シンチレーターのトリチウム量を測定することにより算出した。また供給O_2ガス中に各種の異物質を混入した場合についても調査した。

3) Fig. 1はカーボン担体に旭-90あるいはグラファイトを用いた多孔性電極板について，電解液の浸入現象と電極活性の低下との相関性をトリチウム・トレーサー法を適用し，電極板の細孔中における水蒸気の拡散現象を追究することから求めた結果である。電解液から蒸発し，電極板中を拡散し，酸素ガス室中に混入した水蒸気は通電後間もなく検出され，その透過率は初期に多少急増し，その後徐々に増加した。さらにグラファイトを用いた場合は約100h経過後に急上昇したが，旭-90を用いた場合は約2000h経過してもなお一定値を維持した。他方，電極電位は，グラファイトを用いた場合，水蒸気の透過率の急上昇に対応して急落したが，旭-90を用いた場合は実験時間内ではグラファイトを用いた場合よりも高い値でほぼ一定値を維持した。

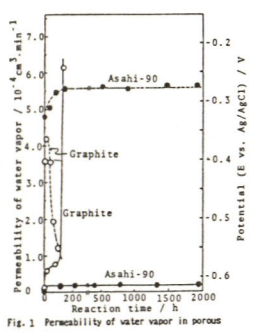


Fig. 1 Permeability of water vapor in porous electrode plate
—: Permeability of water vapor, ---: Potential

つぎに，これら各多孔性電極板について，窒素の吸着-脱離等温線を求めた。その結果，電極板の表面積及び細孔容積(いずれも電極1枚当り)は，旭-90を用いた場合，それぞれ約13 m^2及び0.02 cm^3であり，グラファイトを用いた場合はそれぞれ約1.2 cm^2及び0.001 cm^3であった。なお，脱離曲線にKelvin式を適用して求めた細孔分布曲線より算出した平均細孔半径は旭-90を用いた場合，約1.3 nmであり，グラファイトを用いた場合は約2.0 nmであった。これらの結果を基に多孔性電極板における三相平衡の安定性と電極活性との相関性について考察した。

Masakazu Sakaguchi, Kazuyoshi Uematsu, Masatoshi Ohta, Masahiro Takahashi

C 121

Pd-Au合金電極のHCHO, $HCOO^-$の陽極酸化活性と表面吸着種のIR観測

(北大触研) ○西村勝憲・国松敬二・延与三知夫

1．目　的

Auはアルカリ性HCHOの陽極酸化に極めて高い活性を示すが、H_2と$HCOO^-$生成までの部分酸化の段階で反応は停止する。この欠点を補うためにAuにPdを組合せること（合金化）によってHCHOのCO_2とH_2Oまでの完全酸化が実現できると考えられが、他方、微量のHCHO添加によってPd-richなPd-Au合金電極上の$HCOO^-$酸化反応は阻害される。本研究ではPd-Au合金電極上のHCHOまたは$HCOO^-$酸化過程における被毒種生成と電極活性との関連などについて検討した。

2．実　験

アルミナ（1.0～0.05μm）で研磨したPd-Au合金箔を用いた。それををTa線に接着し、その背面からシリンジで赤外反射分光系のウィンドウに圧着して電極表面の吸着種を観測した。ホルムアルデヒドにはパラホルムアルデヒドの還流によって得た純粋なものを用いた。実験はK_2CO_3溶液中、室温で行った。

3．結　果

【HCHOの陽極酸化】　10^{-3} M HCHO + 1.0 M K_2CO_3溶液中でPdを0.30 V(RHE)に分極した後、電位変調法（0.30～0.35 V(RHE)）でスペクトル（図1）を観測したところ、分極初期（85秒後）でも1900cm^{-1}以下に吸収をもつbridge型COがみられ、他方、その電極の触媒活性は大幅に低下した（図2、○）。さらに分極時間が長くなるほどCOの吸着量が増加した（図1）。

【HCHO+HCOO-混合溶液での被毒】　0.10 M HCOOK + 10^{-3} M HCHOの混合溶液中でもPdの電極触媒作用はCO吸着量の増加とともに低下する（図2、△）。COの生成速度はHCHO単独の場合とほぼ等しいことから混合系での$HCOO^-$酸化反応の阻害種はHCHOからのCOによると結論される。同じ条件で$Pd_{55}Au_{45}$合金電極の場合もPdと同程度の量のCOの吸着が起こり、$HCOO^-$酸化反応の被毒現象が観測された（図は省略）。アルカリ性溶液でAu表面にCOは0.30 V(RHE)という高電位でまったく吸着しないが*)、HCHO酸化の際、Au組成45%のPd-Au合金電極上にPdと同程度にCOが生成することは興味ある結果である。

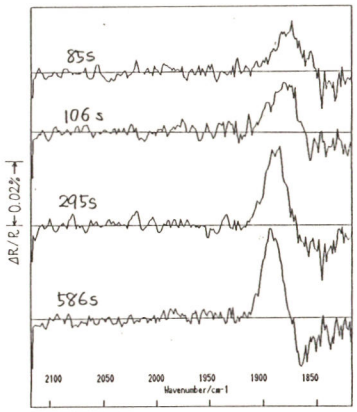


図　1

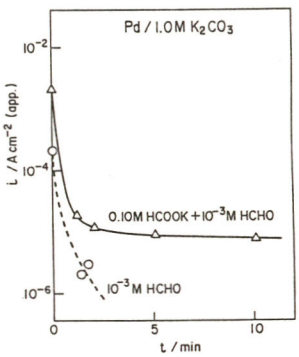


図　2

*)H.Nakajima et al., J. Electroanal. Chem., 201(1986)175

K.Nishimura, K. Kunimatsu, M. Enyo

C 122

バイメタリッククラスター担持電極のメタノール酸化特性

(北大触研) ○町田憲一、福岡　淳、市川　勝、延与三知夫

1．目的　演者らは先に、カルボニル錯体を前駆体として作製したPtクラスター担持電極が、酸性溶液中でのメタノールの酸化反応に対し高い活性を示すことを報告した[1]。他方、Pt電極に対しては異種元素特にSn、Ru、Re、Os、Ir等を添加することが、活性向上に有効である[2]。本研究では、Pt-Re、Pt-Sn系のバイメタリッククラスター錯体を用いる方法、Pt単独のクラスターを担持した電極に改めてSnを電着する方法等により、バイメタリッククラスター担持電極を作製し、これらの電極特性を検討した。

2．実験　バイメタリッククラスター錯体は$Pt_2Re_2(CO)_{12}$、$[PtCl_2(SnCl_3)_2]^{2-}2NMe_4$および$[Pt_3Sn_8Cl_{20}]^{4-}4NMe_4$であり（図1参照）、前報[1]に従いグラファイト担体にイオン交換担持した。なお、中性塩である$Pt_2Re_2(CO)_{12}$は表面を酸化したのちLiAlH4で還元したグラファイト担体に含浸担持した。一方Pt:Sn/C電極は、Pt単独のクラスター担持電極Pt/Cを用い、これの水素吸着時の電気量をモニターすることにより、所定量のSnを電着し作製した。また、クラスターの担持量および表面状態はオージェ電子分光装置を用いて検討した。

3．結果と考察　全電極について、目的とするクラスターが担持されていることをオージェシグナルより確認した。また、電気化学的測定に先立ち各電極を乾燥空気中で加熱処理した。なお、Pt-Sn錯体の場合では系内のClを取り除くため、更にH_2で還元処理した。

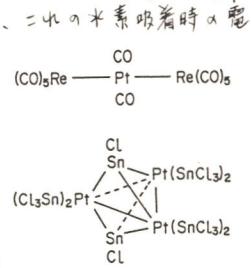


図1. 主なバイメタリッククラスター錯体。

得られたPtRe2/C電極の0.6V分極時の酸化電流は単位表面Pt量当り2.03μAであり（表1参照）、Pt9およびPt15は担持のそれと比べ、およそ1桁低い値であった。一方PtSn2/CおよびPt3Sn8/C電極はほとんど活性を示さず、このことはクラスター粒子表面が不活性なSnでおおわれているためと考えられる。事実陽極酸化処理により表面からSnを除去した場合、Pt3Sn8/C電極では酸化活性が出現した。しかし所定量のSnを電着したPt15:Sn/C電極に比べ活性はかなり小さなものであり、メタノール酸化反応に対しては最適なクラスターサイズが存在すると考えられる。

表1．モノならびにバイメタリッククラスター担持電極のメタノール酸化特性 (0.5 M H_2SO_4 + 1.0 M CH_3OH、303 K)

Electrode	Treatment	θ_{Sn}/%[a]	$i/\mu A(10^{15}Pt)^{-1}$[b]
Pt_9/C	air 423K 10h	—	14.0
Pt_{15}/C	〃	—	28.8
$PtRe_2/C$	〃	—	2.03
$PtSn_2/C$	air 423K 2h	100	negligible
	H_2 573K 10h		
	(〃)[c]	(0)	(〃)
Pt_3Sn_8/C	〃	100	negligible
	(〃)[c]	(0)	(0.51)
$Pt_{15}:Sn/C$	—	25 - 50	35 - 45

[a] Pt に対する水素の吸脱着量より算出。
[b] 0.6 V (RHE) 分極時の単位表面 Pt 量に対する電流密度。
[c] ～1.5 V (RHE).

1) 町田、福岡、市川、延与、触媒、28、385(1986).
2) M. M. P. Janssen and J. Moolhuysen, Electrochim. Acta, 21, 869(1976).

K. Machida, A. Fukuoka, M. Ichikawa, M. Enyo

C123　ＳＰＥ修飾電極上のメタノール酸化反応

北海道大学触媒研究所　　荒又明子

【緒言】メタノール電解酸化反応に対してPt電極をRuで修飾すると電極触媒活性が向上することが知られている。ここでPtとRuとの十分な相互作用が起こることが要求されるが、その条件のためにはいろいろなPt-Ru電極の作成が試みられている。Pt電極上にRuをmonolayer以下電着させる方法、両者の合金電極を作成する方法などいろいろ考えられるが、本報告ではSPE電極を作成する際PtとRuとの接触のよい電極が出来上がること、また作成されたPtRu-SPEは大きな表面積を持つことが期待される。また別に$NaBH_4$を還元剤とするSPE電極作製の際PtRu-SPEがアモルファス合金であることも期待されるため(図1)、電極の電気化学的特性と共にPtRu-SPEのＸ線回折像も合わせて測定した。

図１．還元剤浸透法によるＰｔＲｕ－ＳＰＥの作製。

H_2PtCl_6 +	S	$NaBH_4$
$RuCl_3$ aqueous	P	aqueous
solution	E	alkaline solution

【結果と考察】　図2に$0.5MH_2SO_4$中(A)と$1MCH_3OH+0.5MH_2SO_4$中(B)のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。ここで、aPtRu-SPEはＸ線回折像から一部分のPtRuはアモルファス合金であると考えられ、これを沸騰水処理すると結晶化してcPtRu-SPEとなることがわかった。図2(A)のCVではPt-SPEの上にRuを電着した場合と違いPtとRuそれぞれの特徴が顕著でなくなっていることが判る。これはPtとRuの相互作用が強まっていることを示すのであろう。aPtRu-SPEとcPtRu-SPEの間に(A)では大きな差異は認められないが、(B)ではCH_3OHの酸化電流がaPtRu-SPEで高いことが認められる。aPtRu-SPEの定常電流はcPtRu-SPEの約2倍であった。またaPtRu-SPEの定常活性は電着PtRu-SPEよりも低電位領域では10倍ほど高いと観測された。

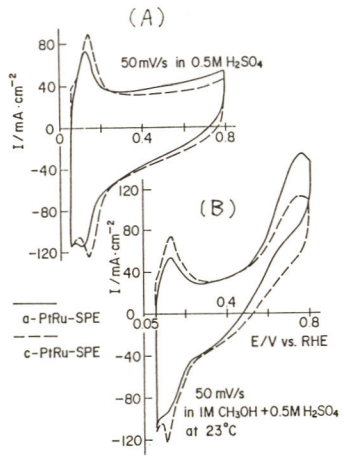


図２．
aPtRu-SPEとcPtRu-SPEとのボルタモグラムの比較。

Aramata Akiko

C124　熱分解法により作製した白金－ルテニウム混合酸化物電極上でのメタノールの酸化

（山口大・工）○森田昌行，伊村英俊，松田好晴

1．目的　メタノールの陽極酸化反応に対して，白金－ルテニウム（Pt－Ru）などの合金触媒が高い活性を示すことが報告されている．しかしながら，それら合金触媒が純白金よりも高い活性を示すメカニズムや電極触媒の調製条件との関連など不明な点が多い．本研究では，比較的簡単な触媒調製方法である熱分解法を用いてPt－Ru混合酸化物電極を作製し，そのメタノール陽極酸化挙動を検討した．

2．実験　熱分解のための金属塩溶液には約 7.7 x 10^{-2} M (mol dm^{-3})の H_2PtCl_6または $RuCl_3$を含む塩酸水溶液を用いた．それらを所定の割合で混合し，Ti板上で熱分解することによって試験電極を作製した（面積： 0.95 cm^2 ）．電解液には 1 M H_2SO_4にメタノール(MeOH)を溶解したものを用いた．電極触媒特性は，電位走査法または定常法による電流－電位関係の測定（30℃）などにより検討した．

3．結果　電極触媒の組成はＸ線回折によると，Ptと Ruを混合した電極では金属 Pt と RuO_2 の混合物であったが，簡単のために，以後 "Pt(60)-Ru(40)/Ti" のように表示する（括弧内数字は at.% ）．Fig. 1 は，1 M の MeOH を含む溶液中，0.1 V s^{-1}の速度で走査した時のボルタモグラムである．Ru/Ti は MeOH の酸化に対してほとんど活性を示さないが，Ptを含む電極は，貴方向走査時に P_{a1}，卑方向走査時に P_{a2}の MeOH 酸化ピークを示す．ピーク電流値(i_{pa}) は電位走査を繰返すと減少する傾向にあった（図は3 h サイクル後）．Fig. 2 に示すように，i_{pa}は Ru 含有量が 20 - 10 at.% の電極で極大となった．しかしながら，定常分極法による測定では，Pt/Ti と Pt-Ru/Ti では電流－電位曲線の形が若干異なり，Ru の添加によるメタノール酸化活性の変化については，電流値の比較からは明瞭な判定ができなかった．0.5 V vs SCE にて定電位電解を行ったところ，Pt/Ti ではホルムアルデヒド生成の電流効率が約 35 % であったのに対し，Pt-Ru/Ti(Ru:20-60) では 15 % 程度であった．いずれの電極でもギ酸の生成量はわずかであった（電流効率で数％以下）．

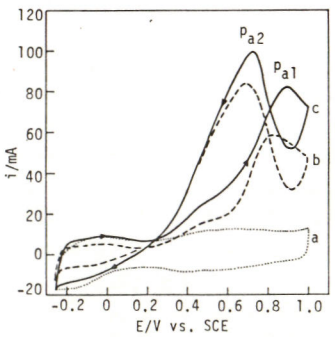


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ru/Ti(a), Pt/Ti(b) and Pt(60)-Ru(40)/Ti(c) in 1 M H_2SO_4 + 1 M MeOH.

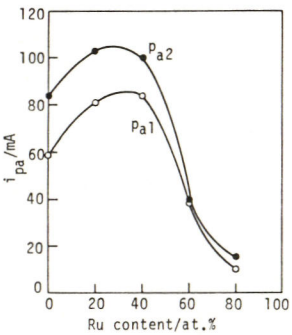


Fig. 2 Relation between i_{pa} and Ru content in the catalyst.

M. MORITA, H. IMURA, Y. MATSUDA

C 125

メタノール電極—高分散Sn ad-atom触媒の製法とその触媒能

山梨大学工学部　○渡辺政広、内田　誠、本尾　哲

〔目　的〕メタノール燃料電池の実用化には、高活性アノード触媒の開発が必須である。従来、平滑白金及び白金ブラック電極がSn ad-atomにより著しく賦活されることを明らかにした。本研究は、この賦活効果を実用的なカーボンブラック担持高分散白金に導入する種々の触媒調製法の研究の一環である。

〔方　法〕図1に今回検討した触媒調製法のフローシートを示す。平均クラスターサイズ 5nmの白金クラスター担持カーボンブラックを水に分散、水素バブル下で塩化錫を添加、Sn ad-atomを白金クラスター表面に析出させることを意図した。この触媒粉末とPTFE撥水化処理カーボンブラック粉末の混合物をホットプレスして、ガス透過層上に触媒層を形成させる。ガス透過層は、PTFEで完全に撥水化処理したカーボンブラックよりなる。この方法で作製した触媒層中の触媒クラスターは、全て電解液中に存在し、反応に関与し得る。電極性能は、我々の開発したいわゆるＢＦＥ電極（触媒層側に 1.5 M H_2SO_4 電解液を満たし、他方ガス透過層側に2Mメタノール水溶液を供給、また発生したCO_2 を同じ側に除去する）として評価した。またSn被覆率は、水素吸脱着ボルタングラムを用いて測定した。

〔結　果〕図2に、作製した電極及びそれを 280℃でH_2還元処理をした電極の60℃、0.4V vs. RHEにおける電流－組成の関係を示した。いずれにおいても、約Sn／Pt原子比 1／4 において活性極大値約60mA／㎠が得られた。単味白金の活性が約30倍賦活されたことが分かる。この効果は、白金黒電極のSn ad-atom効果の約 100倍と比較してなお低い。図3に白金表面の錫被覆率（θ_{Sn}^{Pt}）と組成の関係を示した。極大組成におけるθ_{Sn}^{Pt}が 0.7～0.8 と、平滑及び白金黒電極で得られたそれ 0.5 と比較して大きい。賦活効果を ad-atomの分散状態に改善により向上させ得る余地があると考えられる。

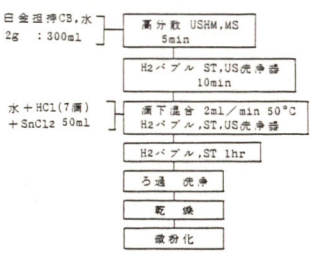


図 1

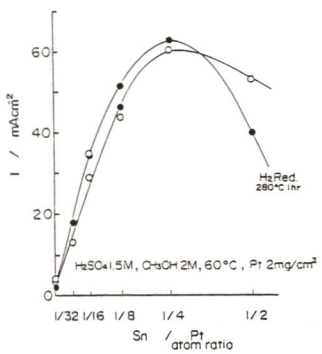


図 2

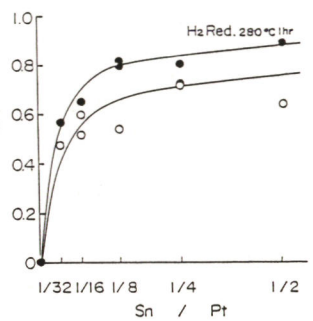


図 3

M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo

C 126

アルカリ電解質型ホルムアルデヒド燃料電池システム(II)
—陰イオン交換膜を隔膜兼電極基体として用いる二液型セル

（北大触媒研．リケン*．東洋曹達**）山口経一、町田寛一、○延与三知夫、吉田清英*、毛利　隆**

1．アルカリ性溶液中のホルムアルデヒドはＩＢ族の金属により容易に酸化される。とりわけCuは電極触媒活性が高く、また安価なので実用上注目される。本研究では、陰イオン交換膜を隔膜兼電極基体として用いてアルカリ電解質型ホルムアルデヒド燃料電池を構成し、その出力特性ならびに出力持続性について検討を加えた。

2．陰イオン交換膜（東洋曹達、ＥＡ－45）の片面にCuあるいはPdを無電解めっきにより析出させ、これを燃料極とした（見かけ 2.5㎠）。酸素極には、簡便のために金網を用いた。電池本体は膜を装着するためのフランジ部を設けたガラスセルで、燃料極側および酸素極側それぞれにAg/AgCl参照電極を備えた。測定は主として常温で行なった。

3．A．電解質の影響　出力特性およびその持続性は電解質の種類や濃度により大きく異なる。図1に、電解質として1M NaOHを用いたときの電池特性を示す。燃料極はCuである。a図で、実線は燃料極側の参照電極を基準としたときの燃料極および酸素極の電位の負荷特性をみたものであるが、破線は酸素極側の参照電極から見た酸素極電位の負荷特性を示す。前者の酸素極電位の負荷特性は後者のそれに劣るが、その原因は膜抵抗および溶液抵抗が加算されていることによる。b図は出力特性で、最大2.9 mW/㎠（見かけ）程度であった（外部負荷20Ω）。1M NaOHでは出力の持続性が悪く、25時間の連続運転後の出力は初期の1/3にまで低下する。これは主としてカニツァロ反応によるHCHOの消失によるものである。電解質として1M K_2CO_3を用いると、燃料極電位の負荷特性が低下するために最大出力は1.1 mW/㎠に低下するが、一方、カニツァロ反応はほとんど起こらないために出力の持続性は良好となる。燃料極側に1M K_2CO_3、酸素極側に1M NaOHを用いると、出力は両側に1M K_2CO_3を用いたときより増大する。これは、主として膜抵抗や溶液抵抗の低下によると考えられるが、詳細については今後も検討中である。B．Pd-Cu二元系燃料極　Cu上に微量のPdをめっきすると燃料極の活性が向上し、例えば1M NaOHの場合、出力は2.9から3.7 mW/㎠へ増大した。このことから両者間には協同効果があるものと考えられる。なお、Cuは単にHCHOを一電子酸化するだけであるが、Pdは中間生成物である水素や酸を酸化できるのでPd-Cu二元系については更に検討する必要がある。C．温度依存　燃料極にCu、電解質に1M K_2CO_3を用いたとき、最大出力は24℃での1.1 mW/㎠に対し、55℃では2.6 mW/㎠程度に増大し、出力の持続性も良好であった。

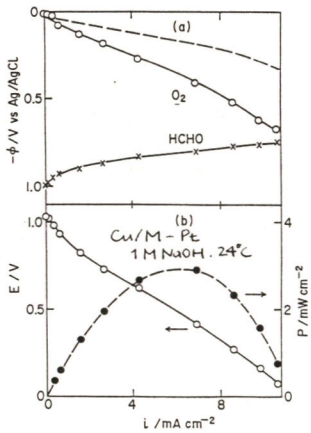


図1 電池特性

Keiiti Yamaguti, Ken-ichi Machida, Michio Enyo, Kiyohide Yoshida, Takashi Mouri

C127

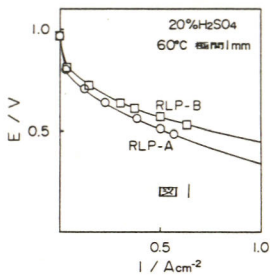
硫酸型燃料電池用電極の製法（気相混合法）

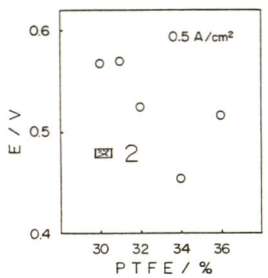
（山梨大工）古屋長一，○金沢旬宣，本尾　哲

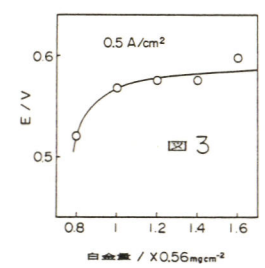
〔目的〕ガス拡散電極の反応層原料粉末（RLP）は、従来水溶液中で分散していたが、工程が複雑で多くの機器を使用する必要があり、時間も要する。そこでRLP を簡単な機器で、より簡略化した方法で作製するために、原料のカーボンブラックとPTFEをミキサーで微粉化、混合した。またRLP の作製方法、組成、白金量を変化させて最適条件を調べ特性の向上を計った。

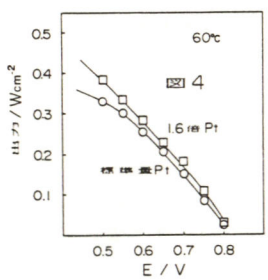
〔方法〕1.気相混合法によるRLP 作製　RLP-A 親水性カーボンブラック（デンカ製AB6）と、疎水性カーボンブラック（デンカ製AB7）と PTFE（ファインパウダー）をミキサーで混合、微粉化する。RLP-B AB6とPTFEを混合、微粉化後、微粉化済みAB7を加え混合する。反応層の組成は AB6:PTFE:AB7=4.9:3.1:2.0 とした。2.電極の作製　RLP に溶剤を加えシート状にし、ガス供給層と重ねロールした物をホットプレスする。電極の反応層面積は100cm²で、標準量を0.56mg/cm²として白金を担持した。3.測定方法　電池試験（単セル）により電池特性を調べた。電解液は20%H_2SO_4、供給ガスは1atm のH_2とO_2、温度は60℃、極間10mmで測定したものを極間1mmに補正した。

〔結果〕気相混合法によりRLP の作製時間が従来法の２日に比べて、およそ10分程度で可能となった。また界面活性剤なども使用しないので後処理が容易になった。RLP-AとRLP-Bを用いた電極の電池特性を図１に示す。0.5A/cm²でRLP-Aでは0.51V、RLP-B では0.57Vが得られた。以後の実験はRLP-B を使用した。図２はAB6 とPTFEの組成比を変えたときの特性である。PTFE量が30%と31%の電極の特性が良かった。図３は白金量を変化させた場合の特性で、RLP の組成はAB6:PTFE:AB7=5:3:2である。標準（0.56mgPt/cm²）以上で、ほぼ一定の出力となり、低白金量でも充分な出力が得られた。図４はこれらの出力特性で、1.6倍（0.90mgPt/cm²）で、0.60V で0.28W/cm² 、0.55Vで0.33W/cm²となった。以上より、RLP の作製を気相混合法にすることによって簡便に優れた特性の電極の作製が可能となった。









N. Furuya, M. Kanazawa, S. Motoo

C128

リン酸型燃料電池の空気極電極の検討

東京大学工学部　　○鈴木　淳、長本英俊、井上博愛

緒言　リン酸型燃料電池では空気極に発生する過電圧が電池性能に対して支配的であり、空気極での過電圧の低減が必要であると考えられる。空気極での酸素還元反応の速度過程がどの様な過程で支配されているのか明らかにするために、電極触媒の活性を評価し、作製した電極の特性について検討を行った。

1．実験　電極触媒は、10%，20%のカーボンブラックに担持された白金触媒（エンゲルハルト製）を用いた。一部は熱処理を行って白金粒径を変化させた。この触媒をカーボン棒に塗布し焼結させたものを用いて1M硫酸中で触媒の活性を評価した。ＰＴＦＥによって撥水化した電極基板としてカーボンファイバーのモールド基板（呉羽化学製）を用い、その上に触媒とＰＴＦＥと界面活性剤に水中に分散させたものを塗布し 350℃で焼結させた。作製した電極を1atmの酸素または空気を通気して、 200℃リン酸中の半セルで評価を行った。

2．結果と考察　図１にカーボン棒における結果を示す。粒径が最も小さい10%未処理のものが活性が低く熱処理をすることにより粒径が大きくなったものは活性があがっていた。20%のものでは活性は、熱処理を行っても変わらなかった。ＴＥＭによる粒径測定よれば、10%の触媒では27Åが54Åに変化するのに対して20%のものでは40Åが50Åに変化した。

Tafel式の係数は1atm酸素を用いたリン酸中の測定結果から求め、限界電流密度は空気の結果から求めた。触媒量と限界電流密度を図２に示す。触媒量が増えると限界電流密度は増加した。限界電流密度の存在は液相を均一としてとらえたAgglomerate モデル[1]では説明することは出来ず、律速段階として酸素の物質移動過程が示唆された。気相での拡散係数（0.46 cm²/s）は大きく測定された限界電流密度程度では律速にはならない。そこで、触媒と気相との間に液境膜があり、ここでの物質移動過程を考慮したモデルを考えた。図２のように触媒量が増えると気液界面積が大きくなり、限界電流密度が大きな値となることが説明することができた。また図３に示すように、単位触媒層体積当りの触媒表面積が増えるとTafel式の傾きが大きくなることが、物質移動速度に対して反応速度が大きくなることをこのモデルよって明らかにした。

1) J. Giner, C. Hunter, J. Electrochem. Soc., 116, 1124 (1969)

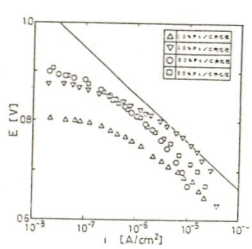


図１　カーボン棒における実験

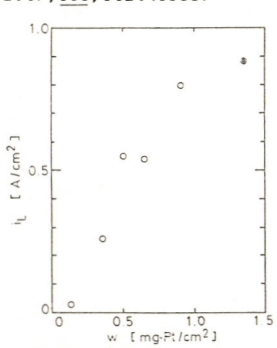


図２　触媒量と限界電流密度の関係

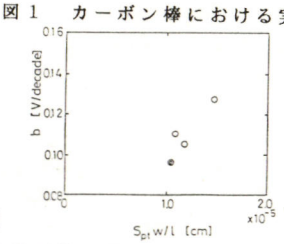


図３　単位触媒層体積あたりの白金表面積とＴａｆｅｌ式の傾き

A. Suzuki, H. Nagamoto, H. Inoue

C129

燃料電池用電極の単極性能の評価（Ⅲ）

(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に用いる多孔質ガス拡散電極のアノード反応（水素の酸化反応）に影響を及ぼす種々の因子の効果を検討する。

2．方法　試験電極，電解セル，測定方法は先のカソード反応を調べた時と同一である。[1] 試験電極はカーボン担持白金触媒を結着剤及び撥水剤であるテフロン（ＰＴＦＥ）分散液と混練後これをカーボンペーパー上に塗着し，窒素ガス雰囲気中340℃で焼成することにより作製した。これを直径約1cmの円盤状に切りとり，105％りん酸中190℃においてフローティング電極方式のhalf-cellにより水素酸化反応のＩ-Ｖ特性を求めた。対極は試験電極を環状にとり囲む白金網，参照極は同一溶液中の白金網の可逆水素電極である。アノード反応のＩ-Ｖ特性に影響を与える因子として以下のものをとりあげその効果を検討した。①電極触媒層中の白金含有量，②電極触媒層中のＰＴＦＥ量，③電極作動温度である。

3．結果　①電極触媒層中の白金含有量の効果　図-1に電極触媒層中の白金含有量を変えた電極（1，5，20 wt％Pt）のＩ-Ｖ特性を示した。カソード反応と異なり一定電流密度における水素過電圧は小さく，電極性能は触媒層中の白金含有量に大きくは依存していない。図-1より水素過電圧一定の時の電流値を触媒層中の白金含有量の関数としてプロットしてみると白金含有量が5 wt％以上のところでは電流値はほとんど一定の値を示しており，これ以上の白金含有量の電極では白金が有効に利用されていないことがわかった。また実験的に得られたこれらの電極のＩ-Ｖ曲線は水素酸化反応がTafel-Volmer経路（$H_2 \longrightarrow 2H_{(a)}$，$H_{(a)} \longrightarrow H^+ + e^-$）で起こり，Tafel反応が律速であって，定常状態においてこの速度が，電極触媒層を通しての水素分子の拡散速度に等しいとして導かれるＩ-Ｖ曲線の理論式[2]に良く合っている。

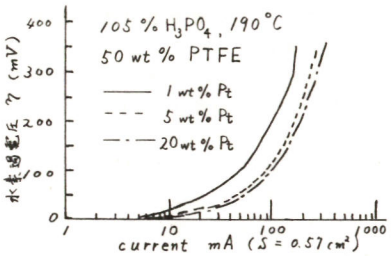


図-1　アノード性能に及ぼす電極触媒層中の白金含有量の効果（η_{ohmic} 含む）

②電極触媒層中のＰＴＦＥ量の効果　図-2に結果の一例を示した。ＰＴＦＥ量の電極性能に及ぼす効果はカソード反応の場合と比較して小さく，ＰＴＦＥ量が少ない時性能は低い。

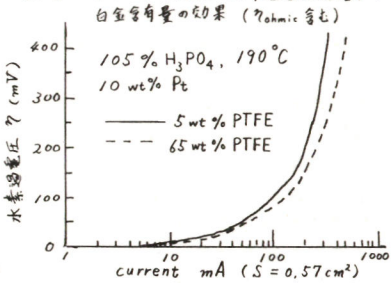


図-2　アノード性能に及ぼす電極触媒層中のPTFE量の効果（η_{ohmic} 含む）

③電極作動温度の効果　120°，160°，190℃における Ｉ-Ｖ特性を調べた。温度効果も小さく η=100 mVにおいてみかけの活性化エネルギーは約2 kcal/mole だった。

1）真岡他，'86年電気化学秋季大会 G-209，第27回電池討論会 2B-17S
2）W. Vogel et al, Electrochim. Acta 20 79 (1975)

T. Maoka, T. Kuwabara, H. Nishikawa

C130

リン酸型燃料電池 — ガス拡散電極の検討

三菱電機　中央研究所　　塩田　久，光田憲朗，村橋俊明，平田郁之

1．はじめに

リン酸型燃料電池に用いられている電極は、ガス拡散電極である。この電極の分極特性には、抵抗分極、活性化分極、拡散分極の3種の分極が関与するが、発電効率を高めるために空気や燃料の利用率を上げるとき、拡散分極の大きさが注目される。本報では、電極の拡散分極に関係する要素のうち、電極基材部分でのガス透過性について報告する。

2．実験

多孔質の電極基材に、はっ水剤としてPTFEを単位面積当りの添加重量を種々に変化させて付加したものを用意し、その上に白金を含む触媒層を形成し、電極を調製した。

基材を通過する単位時間当りの空気の量を微少差圧の下で測定し、差圧で除して、ガス透過度とした。

電極の分極特性は、190 ℃、常圧下でハーフセルおよび単電池を用いて測定した。

3．実験結果と考察

電極基材をPTFEではっ水処理をおこなうと、リン酸の侵入を防ぐことができるが、付加するPTFE量が多いと、基材のポアをうめたり、膜が形成されたりしてガス透過度がさがる。

図1に基材に付加するテフロン量と透過度の関係を示すが、ガス透過度の対数と、基材に付加したテフロン量はほぼ直線的な関係を示し、テフロン量が増すとガス透過度が減少することがわかる。水銀圧入法で測定した、基材のポア体積は付加テフロン量に応じて減少しており、ガス透過空間の減少が透過量の減少につながっている。

図2に基材のガス透過度と電極をカソードとして機能させたときの限界電流密度（I_L）との関係を示す。

ガス透過度が上昇するにつれて、I_Lが上昇することがわかる。I_Lは拡散分極に関係し、I_Lが小さいと拡散分極が大きいので、ガス透過度を上げることで、拡散分極を小さくすることができることがわかった。

基材の中にリン酸が侵入すると、ガスの透過空間が減少するので、ガス透過度が減少する。したがって基材の中にリン酸を含む場合にもI_Lは小さくなり拡散分極が増大する。

以上から電極の拡散分極の大きさには基材部分のガス透過度が関係することがわかった。

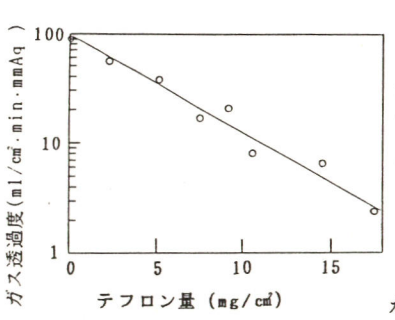


図1．テフロン量とガス透過度

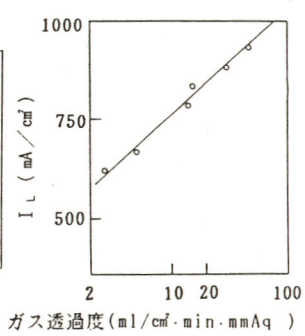


図2．ガス透過度とI_L

H.Shiota, K.Mitsuda, T.Murahashi, I.Hirata（この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。）

C131　　リン酸電解質燃料電池マトリックスに及ぼすＳｉＣ粒度の効果

（株）東芝　重電技術研究所　°小上 泰司 、上野 三司 、西川 尚男

1．目的　リン酸電解質燃料電池の電解質マトリックス層にはイオン導電性やアノード、カソードの反応ガスの隔離の働きが求められている。高特性、長寿命の燃料電池を得るには上記マトリックス層の性能を向上させること、すなはち（１）イオン抵抗の減少（２）バブルプレッシャの向上が必須である。マトリックス層のそれら諸性能は原料となるＳｉＣの粒度に依存することが推測できる。そこで本報ではＳｉＣ粒度分布とマトリックス層の性能の関係を知ることを目的として、同一のＳｉＣを基にそれぞれ異なった量のＵ．Ｆ．（平均粒径が上記ＳｉＣの１／１０程度）を添加したＳｉＣを用いてマトリックス層を形成し、その性能について検討したので報告する。

2．方法　マトリックス層の気孔分布はポロシメータを用いて測定した。リン酸含浸量、バブルプレッシャ、交流抵抗（1kHz四端子法）については１０ｃｍ² 電極を用いて測定した。

3．結果　（１）気孔分布（図１）　添加したＵ．Ｆ．量が多くなるに従い気孔半径１００００Ａ付近の気孔径は小さくなり気孔容量も小さくなる。一方気孔半径３００Ａから１０００Ａ程度の気孔容量は多くなる。また全体の気孔容量は小さくなる。Ｕ．Ｆ．を添加することによりマトリックス層の気孔分布が大きく変化した。　（２）リン酸含浸量、セルの交流抵抗（図２）　添加したＵ．Ｆ．量が多くなるに従いリン酸含浸量（マトリックス層１ｇに含浸されるリン酸重量）は少なくなる。また交流抵抗は大きくなる傾向がある。これらの諸性能は図１に示したようなマトリックス層の気孔容量変化に影響されていると思われる。　（３）バブルプレッシャ（図３）　添加したＵ．Ｆ．量が多くなるに従いバブルプレッシャは大きくなる。この性能は図１に示したようなマトリックス層の気孔径変化に影響されていると思われる。

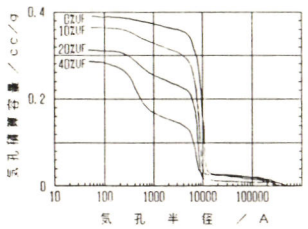


図1　U．F．添加量に伴う気孔分布の変化

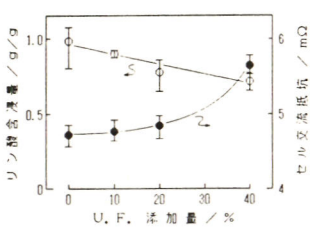


図2　U．F．添加量とリン酸含浸量、セルの交流抵抗

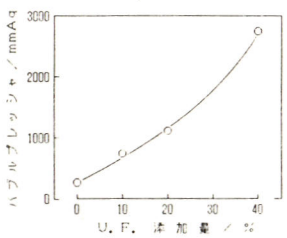


図3　U．F．添加量とバブルプレッシャ

以上の事からＵ．Ｆ．を添加することによりマトリックス層の気孔径の分布、気孔容量などが変化し、それがマトリックス層の諸性能に影響を与えると思われる。

Y．OGAMI ，M．UENO ，H．NISHIKAWA

C132　　空冷式リン酸型燃料電池の特性（XII）

［東京電力(株)開発研究所］　前林 一 ，佐藤 信夫，
［三洋電機(株)応用技術研究所］　°西沢信好 ，井出 正裕，加藤 均

1）　目的

従来から空冷式燃料電池の開発を進めているなかで、前回の電池討論会では有効電極面積を，2500cm²と大型化した電池の基本特性について述べた。今回それを基礎として多数セルの積層化を試み330セル(60kW級)の試作を行った。

本報では、この多数セルスタックにおいて模擬ガス(H_2/CO_2=77/23)下での温度分布の均一化及び電池特性等についての検討を行ったのでその結果を報告する。

2）　電池構成

積層電池は冷却板（クーリングプレート）を５セル毎に配設し、空気、燃料と直交する向きにチャンネルを有するＳＧＣ（Separated Gas Cooling）方式を採用している。表－1にこの電池の仕様を示す。

バイポーラプレート及びクーリングプレートはいずれもホットプレスにより成型された後、熱処理を行うことにより製造している。

表－1

仕様	
作用面積	2500cm²
セル数	330セル
電流	338 A
電圧	200 V
作動圧力	1 ata
作動温度	180～190°C
燃料	H_2/CO_2 =77/23

3）　結果

図１に330セルの電流－電圧特性を示す。運転条件は燃料利用率　75%、空気利用率　50%、スタック平均温度　190°Cと設定した。

定格電流338Aのとき69kWの出力を得た。

図２にスタック電流338A(135mA/cm²)におけるセル電圧と燃料利用率の関係を示す。セル電圧は燃料利用率が80%以下で安定した特性を得、これは前回の電池討論会で発表した９セルスタックと同等の特性を示した。

反応空気利用率に対しても同様に利用率55%付近まで安定した特性を得た。

以上により模擬ガス使用時においても、多数セルスタックの電池特性は安定した動作特性を得た。

現在、このスタックを用いた 200kW級の発電プラントを建設中である。

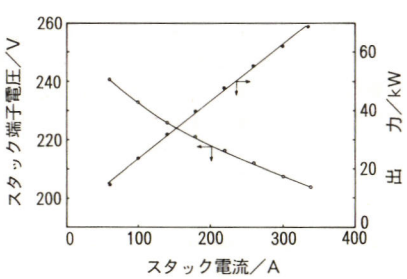


図. 1　330セルの電流－電圧特性

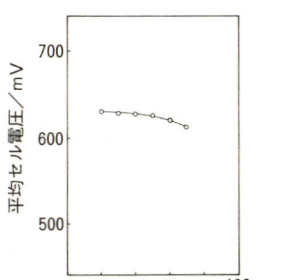


図. 2　330セルの燃料利用率特性

H．Maebayashi ，N．Satoh ，N．Nishizawa ，M．Ide ，H．Kato ，

C 201

＊＊溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究＊＊
Li－K融体中の種々の金属の電極挙動

（東北大・工）　°滝沢　孝一、仁科　辰夫、内田　勇

1．目的　溶融炭酸塩中での各種金属の電気化学的挙動を検討することは、MCFCの電極材料の研究をする上で重要である。にもかかわらず、これまでこの種の詳細な報告はなされていない。酸素極及び燃料極各々での電極反応も重要であるが、ここでは純粋に融体中での金属自身の電極挙動を検討するという観点から、ガス雰囲気として純He、純CO_2，及びその混合系を選び比較検討した。

2．方法　融体は、$(Li+K)CO_3$ (62:38 mol%)を常法によって精製を行い、温度650°Cとして用いた。ガスは、酸素の混入を抑えるために半導体グレードの高純度HeおよびCO_2を使用し、さらにガスライン中の活性化銅処理によって脱酸素を行っている。セルのガス出口側での空気の引き込みを防ぐために、流動パラフィンによるガスシールを設けた。参照極として、$O_2/CO_2=1/2$のガス電極を用いる。そのため、従来のピンホールによる液絡では参照極側から酸素の混入する恐れがある。そこでこれを防止するため、ピンホールを金線で封止して用いている。電極は、Niを中心にAu、Fe、Cu等の金属について金線のリードをつけたフラッグ電極(0.4cm²)を作製した。その電極挙動はサイクリックボルタンメトリーで、界面挙動はACインピーダンス法で検討した。

3．結果　融体精製後の純He中でのAuによるバックグランドの測定によれば、流れる電流は非常に小さく、混入酸素による還元波は全く認められず、酸素の除去は充分に達成されたといえる。Fig.1には、純He中でのNiのアノード挙動を示した。多電極についてのアノード挙動を検討した結果、Ni、Fe、Cuについては酸化被膜生成による不働態化挙動のピークがみられた。開路電位よりカソードに掃引すると、−1.2～−1.4Vでブロードの電流が流れる。(Fig.2) この掃引をくり返すと、2回め以降この電流は減少する。又、電極を浸漬し数分後にカソードに掃引してもこのピークが現れる。このことから、このカソードピークは電極表面に生成した酸化被膜が還元されていると考えられる。これは、XRDの結果からも裏づけられた。CO_2雰囲気下においても同様の挙動が得られたが、Niについては2つのアノードピークが認められる。これらのピークは、Niの2価及び3価の各酸化物層の生成によると考えられる。HeとCO_2の分圧を変化させると、CO_2分圧の増加によりアノード電流の値は大きくなる。これは、$CO_3^{2-} \rightleftarrows CO_2 + O^{2-}$の解離平衡により、$CO_2$分圧の増加で$[O^{2-}]$が低下し融体が酸性になるため、酸化被膜の酸性溶解が起り不働態化しにくくなるためである。

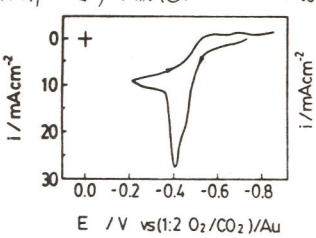


Fig.1 CV of Ni electrode under Pure He. (anode scan) v=50mV/s

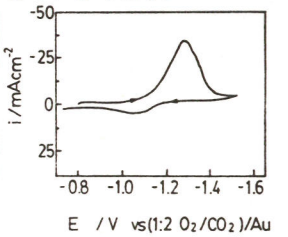


Fig.2 CV of Ni electrode under pure He. (cathode scan) v=50mV/s

K. Takizawa, T. Nishina, I. Uchida

C 202

溶融炭酸塩中におけるニッケルフェライトの溶解

横浜国大工　○光島　重徳、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用いられるNiO(lithiated NiO)の炭酸塩中への溶解、及びアノード近傍での析出が長期の安定運転に対して大きな問題となっている。本研究ではNiOに変わる新しいカソード材料とし、ニッケルフェライトに注目し、その溶融炭酸塩中への溶解度を測定した。

2．実験　用いた炭酸塩は、$Li_2CO_3:K_2CO_3=62:38$mol%共晶塩である。

試料のニッケルフェライトは、高純度のNiO及びFe_2O_3を等モル混合し1623Kで焼結し作成した$NiFe_2O_4$を、平均粒径約1mm程度に粉砕して用いた。この$NiFe_2O_4$試料を所定の温度（873～1023K）、およびCO_2雰囲気（0.1～1atm）に設定したアルミナるつぼ中の溶融炭酸塩中に投入、適当な経過時間毎に塩を分取（0.2～0.3g）し、塩酸に溶解させ、原子吸光法により、Fe及びNiの定量を行った。

3．結果及び考察　973K、CO_2雰囲気において、$NiFe_2O_4$を投入すると、溶融炭酸塩中へのFeの溶解は少なく溶解度は初期からx(mole fraction)=0.6×10^{-6}でほぼ一定値を示した。Niは初期に溶解が進み溶解度は約30時間で一定値$x=17.6\times10^{-6}$となった。このときのNiの濃度は、同一条件でのNiOの溶解度$x=41.9\times10^{-6}$と比べ半分以下の小さな値となった。

Fig.1にはCO_2雰囲気における$NiFe_2O_4$中のFe及びNiの溶融炭酸塩への溶解度の温度依存について示す。Feは温度の上昇と共に溶解度は大きくなったが、Niは温度の上昇と共に溶解度は小さくなった。ここでNiでは、NiOの場合と同様の温度依存を示している。

Fig.2には923Kにおける溶解度のCO_2分圧依存について示す。Feについては濃度が低く明確ではないが、いずれの元素も二酸化炭素分圧の上昇と共に溶解度は大きくなった。特にCO_2分圧の高い雰囲気ではNiO（Fig.2の破線）よりかなり小さな溶解度を示し、実用的には$NiFe_2O_4$はNiOより安定性が高いことが期待される。

また、CO_2分圧依存性から、$NiFe_2O_4$でFe、Niは共に陽イオンFe^{3+}、Ni^{2+}の形で溶解する酸性溶解機構によるものと推定できる。

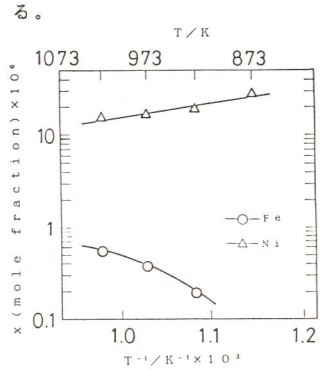


Fig.1 Temperature dependence of solubilities at Pco_2=1atm

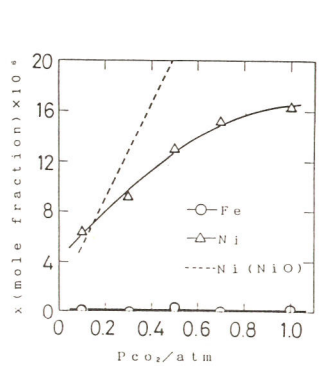


Fig.2 Pco_2 dependence of solubilities at 923K

S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota

C203

溶融炭酸塩型燃料電池の開発(7) 材料の腐食

三菱電機株式会社中央研究所　藤田洋司，漆畑広明，佐藤一直，村橋俊明

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池のカソード側で使用されるSUS316Lのスタック中での腐食形態を明らかにする。

2．方法

2000時間運転を行なった10セルスタックを分解後、それぞれのセルの空気供給チャネル，補強板（カソード側穴あき板），セパレータ板を切りだし、その断面より腐食形態を評価した。

3．結果

a．補強板

腐食形態は単セルにおけるものと同様であるが、単セルテストの結果から予想されるSUS316Lの腐食量18μm よりも小さな腐食量を示している。又、単セル内での腐食量の分布は顕著ではない。

b．セパレータ板

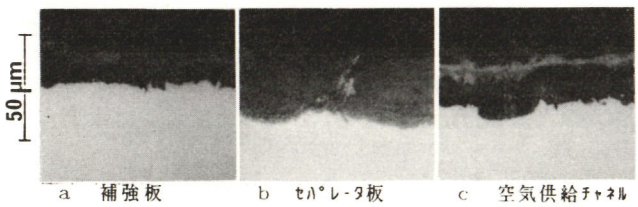
Fig1-bにセパレータ板カソード側の酸化スケールの断面を示す。表面のFe-rich 酸化物層は剥離し残っていない。Fig2-bに材料腐食厚みのセル内分布を示す。材料が同じにもかかわらず、補強板と異なる腐食形態を示し、その量も大きいことが注目される。

c．空気供給チャネル

Fig1-cに空気供給チャネルの断面を示す。穴あき板とほぼ同様な腐食形態を持つ部分が多くを占めたが、セパレータに近い腐食形態もみられた。腐食量は、補強板より大きな値であるが単セル分解の結果からの予想値に近い。

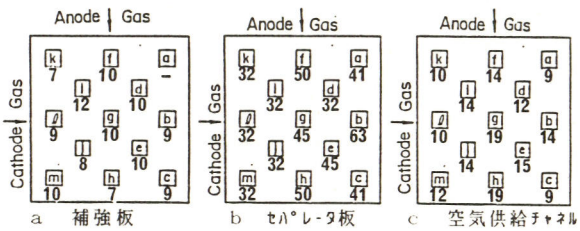
(1) 藤田ら　1985年電気化学秋季大会講演要旨集 B117

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



a　補強板　b　セパレータ板　c　空気供給チャネル

Fig 1　SUS316Lを用いたコンポーネントの腐食形態



a　補強板　b　セパレータ板　c　空気供給チャネル

Fig 2　セル内での腐食量の分布（単位ミクロン）

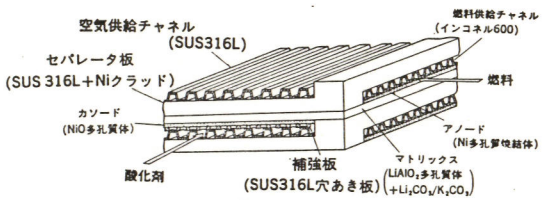


Fig 3　スタックの構造

C204

溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：Na－K組成からの電位－pO^{2-}図の作製と酸素還元反応機構の解釈

東北大学工学部　°仁科辰夫、滝沢孝一、内田　勇

緒言　我々がこれまでに発表してきた電位－pO^{2-}図では、JANAF の熱力学データ集にLi$_2$O$_2$のデータがないため、この生成自由エネルギーを、「43：57 mol% (Li+K)CO$_3$ 系にてサイクリック・ボルタンメトリー法から求めた第２波の半波電位がE°$_{O_2^-/O_2^{2-}}$ と等しい」と仮定して推算しており、不確定要素があった。そこで、この様な不確定要素がないと考えられるNa-K２成分系の融体組成をパラメータとした電位－pO^{2-}図をJANAF のデータ集より作製し、酸素還元反応の反応機構の解釈を行った。

方法　Na:Kの組成比をパラメータとし、T=750℃,Au電極上の酸素還元反応をサイクリック・ボルタンメトリー（CV）法、ACインピーダンス（AC）法を用いて測定した。電位－pO^{2-}図の作製、及びデジタル・シミュレーションの方法は既に報告したものと全く同じ手法である[1)]。また、ガス分圧に関するAC法の実測値から融体中の酸素種濃度の評価を行った。

結果と考察　表１にJANAF のデータから求めた各反応のE°値を示す。表１ではどの融体中でもE°$_{O_2^-/O_2^{2-}}$がE$^{ref}_{O_2/O^{2-}}$よりもカソード側にあり、反応活性種としてO$_2^-$が支配的であるO$_2^-$機構で反応が進行していることがわかる。また、K の組成比が大きくなるにつれてE°$_{O_2^-/O_2^{2-}}$とE$^{ref}_{O_2/O^{2-}}$との差が大きくなるから、CVにおける第１波と第２波とのスプリットが良くなり、且つピーク電流が大きくなることが予想される。図１に40：60mol% (Na+K)CO$_3$系についての実測値、及び電位－pO^{2-}図をもとにしたシミュレーションの結果を示す。Na:K=56:44の場合では両者はほぼ一致していたが[1)]、この系では第２波のピーク電位がシミュレーションから予想される電位よりも0.1Vアノード側にあり、一致した結果が得られなかった。また、Na:K=56:44の場合に対する第２波ピーク電流の増加率も、予想された値2.4に対して実測値は1.8であり、食い違いが見られた。この原因としては、JANAFのデータの信頼性、或は電位－pO^{2-}図を求める際の各種の仮定に起因する誤差等が考えられる。現在、AC法のデータから融体中の酸素種濃度を決定する作業が進行中であり、この問題についてはその結果を踏まえて報告する。

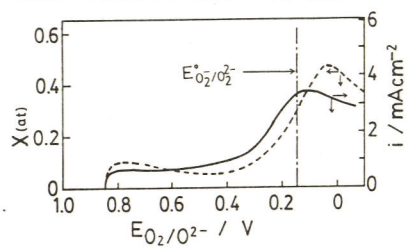


Fig.1　Theoretical current function of oxygen reduction in (60:40) Na-K/CO$_3$ melt at 750 °C.　Solid line shows the experiment I/E (v=1 V/s). $^3P_{O_2}$=0.9 atm, P_{CO_2}=0.1 atm.

Table 1. Standard electrode potentials and K$_d$ values for oxygen reduction in (Na+K)CO$_3$ melts at 750 C.

Na:K/mol%	K$_d$/atm	E°$_{O_2^-/O^{2-}}$	E°$_{O_2^{2-}/O^{2-}}$	E°$_{O_2^-/O_2^{2-}}$	E$^{ref}_{O_2/O^{2-}}$
40:60	4.9x10^{-10}	-0.077	-0.187	0.143	0.903
56:44	9.4x10^{-10}	-0.041	-0.159	0.193	0.874
60:40	1.1x10^{-9}	-0.032	-0.152	0.206	0.867

1)仁科、内田、電気化学協会第53回大会要旨集、P.8(1986)

T. Nishina, K. Takizawa, I. Uchida

C 205

溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究：酸素電極反応のキネティクパラメーターのガス分圧依存性

東北大学工学部・内田勇，仁科辰夫

1. 目的　溶融アルカリ炭酸塩中の酸素電極反応は，分子状酸素の直接還元ではなく，O_2分子の融体中への化学溶解を経て，$O_2^{=}$（パーオキサイド）又はO_2^{-}（スーパーオキサイド）を生じ進行するものと考えられている。

- パーオキサイド機構；　$O_2 + 2CO_3^{=} \overset{K_1}{\rightleftarrows} 2O_2^{=} + 2CO_2$ (1)

  $[O_2^{=}] = K_A P_{O_2}^{1/2} / P_{CO_2}$　$(K_A = 1/K_1)$ K_2

- スーパーオキサイド機構；$3O_2 + 2CO_3^{=} \rightleftarrows 4O_2^{-} + 2CO_2$ (2)

  $[O_2^{-}] = K_B P_{O_2}^{0.75} / P_{CO_2}^{0.5}$

従って，濃度項を含むキネティクパラメーターα反応次数は，

	交換電流密度に関して		CVのピーク電流値に関して	
	$\partial \log i_0 / \partial \log P_{O_2}$	$\partial \log i_0 / \partial \log P_{CO_2}$	$\partial \log i_p / \partial \log P_{O_2}$	$\partial \log i_p / \partial \log P_{CO_2}$
パーオキサイド機構	0.375	−1.25	0.5	−1
スーパーオキサイド機構	0.625	−0.75	0.75	−0.5

となることが予想されるが，実際の測定値は，これのいずれとも合致しない。研究の目的は，この不一致に合理的な説明を与えることである。

2. 方法．O_2^{-}及び$O_2^{=}$に関する電極反応は，

$$O_2^{-} + 2CO_2 + 2e = 2CO_3^{=} \quad (4)$$

$$O_2^{=} + 2CO_2 + 2e = 2CO_3^{=} \quad (5)$$

であり，CO_2の表面濃度が関与する。即ち，反応次数の解析には，$O_2^{=}$（O_2^{-}）生成に関する(1)，(2)式のCO_2分圧のみならず，(4)，(5)式の電極反応に関与するCO_2分圧（CO_2の同時拡散）も考慮する必要がある。

O_2還元の電極等価回路は図1の様に書くことができる，

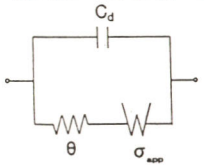


図1．酸素電極の等価回路（Randles'型）

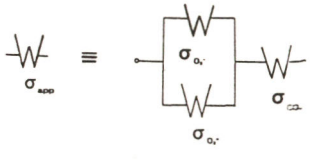


図2．O_2^{-}，O_2^{2-}，CO_2の同時拡散を考慮したワールブルグ・インピーダンス回路

ここでワルブルグインピーダンス(-W)は，見掛けのワルブルグ係数(σ_{app})で与えられるが，CO_2の同時拡散と$O_2^{=}$，O_2^{-}の混合反応を考慮すると，図のように$O_2^{=}$，O_2^{-}，CO_2の3つのワルブルグインピーダンス要素の和で表せることになるので，

$$\sigma_{app} = \frac{1}{\frac{1}{\sigma_{O_2^{=}}} + \frac{1}{\sigma_{O_2^{-}}}} + \sigma_{CO_2} = \frac{1}{A[O_2^{=}] + B[O_2^{-}]} + \frac{1}{C[CO_2]} \quad (6)$$

ここで，$\sigma \propto 1/C\sqrt{D}$ とし，A，B，Cは定数である。CO_2濃度はヘンリー則を用いて表すことができるので，σ_{app}のO_2，CO_2分圧依存性の実測値を，CO_2の同時拡散を考慮した反応次数解析から合理的に説明することができた。

I. Uchida，T. Nishina

C 206

＊＊＊溶融炭酸塩型燃料電池の基礎研究＊＊＊
水素電極反応に及ぼす電極材料の効果と電極内水素拡散

東北大学工学部，°内田　勇，高橋雅也，仁科辰夫

［目的］これまでの報告において、ニッケルやパラジウムなど溶融炭酸塩中における水素電極反応の活性が非常に高い電極では電極中の水素拡散が反応活性の向上に重要な役割を果たしている事を示してきた。ここではさらに定量的に電極反応に及ぼす水素吸蔵の影響を調べるためクロノクーロメトリー法等による測定を行い、種々の金属を電極に用いた場合の電極中への水素吸蔵の有無、融体中と電極中での水素の拡散速度の違いなどに関して比較検討を行った。

［方法］測定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-K二成分系（Li:K=62:38mol%）共晶組成融体中で行った。燃料ガスとしてはH_2：CO_2＝70：30の混合ガスを50℃に加温した65wt%硫酸水溶液中に通す事により加湿（P_{H_2O}=10.2mmHg）したものを毎分 100mlの流量で供給した。動作極には円形フラッグ型電極（面積0.4cm²）を、また参照極には（O_2/CO_2=1/2）|Auガス電極を使用した。

［結果］ Fig.1に金、銀、白金、ニッケル、パラジウム各電極上での水素極反応について電位を回路電位からステップさせた後の反応時間の 0.5乗と反応電気量との関係を示した。拡散限界電流が観測される電位で測定を行う必要から電位のステップ幅はアノード側へ 200mVとした。まず電極材料にかかわらずすべてのプロットが原点を通ることから、反応活性に対する電極表面への水素吸着の影響はほとんど無いと考えられる。次にプロットの傾きに関しては金、銀、白金では電極材料によらずプロットの傾きはほぼ一定であり、これらの電極では融体中を拡散してきた水素のみが電極反応に関与していると見なされる。これに対してニッケルおよびパラジウム電極ではプロットの傾きが金などに比べてかなり大きく、融体中を拡散してきた水素と共に電極中を拡散してきた水素が反応している事を示している。さらにニッケル電極では$t^{0.5}$＝0.8付近でプロットの傾きが変化している。この現象は$t^{0.5}$＝0.8より早い時間領域では融体中と電極中とをそれぞれ拡散してきた水素が共に反応しているのに対して、$t^{0.5}$＝0.8以降では電極中に吸蔵された水素はすべて消費され尽くされ融体中を拡散してきた水素のみが反応していることを示している。これに対してパラジウム電極においてはH_2：CO_2＝70：30のガス組成では電位をステップさせた後40秒間測定を続けてもニッケルの様なプロットの傾きの変化は見られず、パラジウム電極中に吸蔵された水素の量が非常に多い事を示している。

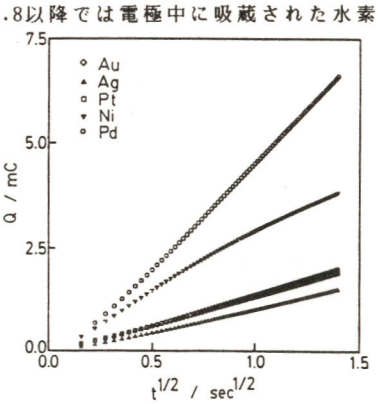


Fig.1 Au、Ag、Pt、Ni、Pd上での反応電気量の経時変化
T＝650℃、(62mol%Li-38mol%K)CO_3、H_2:CO_2=7:3

（文献）高橋、仁科、内田　電気化学協会 '86秋期大会要旨集

I.Uchida, M.Takahashi, T.Nishina

C 207

溶融炭酸塩の導電率測定(5) - 含アルカリ土類金属三成分炭酸塩系 -

大阪工業技術試験所 *棚瀬繁雄，宮崎義憲，柳田昌宏，谷本一美，児玉皓雄

1．目的

溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)の新規電解質材料の開発のため、溶融塩の導電率を精度良く迅速に測定できる装置を試作し、各種の二成分系溶融アルカリ金属炭酸塩について導電率を調べデータを蓄積してきた[1,2]。今回は電解質の諸特性改善のための候補材料の一つと考えられているアルカリ土類金属炭酸塩を含む炭酸リチウム－炭酸カリウム－炭酸カルシウムなどの三成分系に着目し導電率を測定したので報告する。

2．方法

実験では主に試薬特級の炭酸塩を用い，混合塩は500℃で乾燥した単塩を所定量秤量して得た。これらの炭酸塩は金とパラジウムの合金でできた容器に入れ，二酸化炭素を流しながら電気炉にて融解し，二本の細管を有するアルミナの焼結体から成る電導度セルを浸漬し，所定の温度にて一連の周波数でインピーダンスを測定し，複素平面上でのコール・コールプロットの高周波数側への外挿値と予め決めたセル定数から導電率を計算した。

3．結果

アルカリ土類金属炭酸塩のうち，試薬として一般に入手できる炭酸カルシウム，炭酸ストロンチウム及び炭酸バリウムについて，炭酸リチウム，炭酸カリウムとの各種二成分及び三成分混合炭酸塩を調製し導電率を測定した。表1は炭酸カリウム－炭酸カルシウム，炭酸ストロンチウム，炭酸バリウム系について共通な組成における導電率と見かけの活性化エネルギーである。アルカリ土類金属のアルカリ金属炭酸塩に対する効果は，活性化エネルギーに関してはカルシウムほど大きくなる傾向が認められるものの，導電率については大差はないと考えられる。図1は炭酸リチウム－炭酸カリウム－炭酸カルシウム系の900℃(外挿)における等導電率曲線である。この系では，おおよそ炭酸カルシウムの含有量の増加とともに導電率が低下することが認められた。これらの傾向は他の系でも認められており，MCFC用の電解質に加えるアルカリ土類金属の量に限界のあることが分った。

表1 K_2CO_3-MCO_3系の混合炭酸塩の導電特性

組成	導電率 (S/cm at 900℃)	活性化エネルギー (kJ/mol)
K_2CO_3-$CaCO_3$(65:35m/o)	1.293	29.37
K_2CO_3-$SrCO_3$(65:35m/o)	1.244	24.87
K_2CO_3-$BaCO_3$(65:35m/o)	1.318	23.07

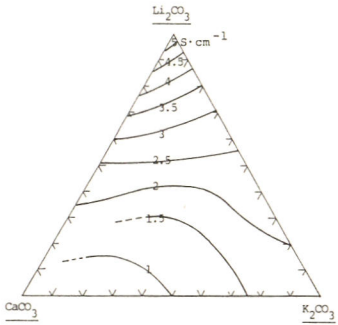


図1 Li_2CO_3-K_2CO_3-$CaCO_3$系の900℃に外挿した導電率の組成依存性

参考文献
1) Y. Miyazaki et al., J. Electrochem Soc., 133, 1402 (1986).
2) S. Tanase et al., Prog. B&S., 6, 195 (1977).

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

C 208

溶融炭酸塩型燃料電池用水素吸蔵合金アノード

大阪工業技術試験所（株）荏原製作所* 児玉皓雄 宮崎義憲 谷本一美 石川博 小黒啓介° 長坂浩志*

1．目的

金属水素化物は，その利用分野の一つとして，二次電池，アルカリ型燃料電池等の水素を負極活物質として使用する電池系への利用が，これまでに検討されている。本研究は，溶融炭酸塩に対する耐食性及びアノードガスの環境における耐酸化性に優れた Ti-Ni系の金属間化合物を選定し，この合金から成る多孔質電極を試作し，溶融炭酸塩型燃料電池用アノードへの応用について検討した。今回は，TiNi合金から成る多孔質電極について，小型電池試験による電流ー電圧曲線及びアノード分極曲線の測定を行い，試作した多孔質電極の電池性能を調べたので，その結果について報告する。

2．方法

アノードは，金属間化合物のTiNiの合金組成比になるように各金属を配合・アーク溶解し，これらを粉砕して合金粉末とし，活性化処理（水素圧力：20Kg/cm²,温度：200-450℃）して微粉砕した合金粉末にカルボニル Ni を50wt%加えて湿式混合し，成形した。その成形体を還元ガス気流中で焼成して，Ni-50wt% TiNiから構成される多孔質電極を試作した。比較用のNi多孔質電極は，カルボニルNiを同様に焼成し，作製した。電解質板は，Li_2CO_3とK_2CO_3をモル比 62:38 で混合した炭酸塩と$LiAlO_2$から成る粉末をホットプレス法により成形したものを用いた。カソードは，Imperial Clevite社製のNi多孔質体を使用した。小型電池試験は，参照極として（O_2/CO_2=33/67,Au電極）を装着した単セル（電極面積：10cm²）を構成し，それを利用して行った。650℃で燃料及び酸化剤のガス流量を電流密度:150mA/cm²におけるガス利用率:25%に調節して，燃料ガス：H_2/CO_2=80/20,酸化剤ガス：O_2/CO_2=33/67をそれぞれ流した。アノード分極特性は，カレントインタラプタ 法によりIR補正を行って求めた。

3．結果

試作したNi-50wt%TiNi，比較用のNi多孔質電極及びImperial Clevite社製（Ni-10wt%Cr）の多孔質電極について，150mA/cm²で50時間定常運転後の電池電圧と電流密度との関係及びアノード分極特性を図1に示す。この図から，水素吸蔵合金のTiNiを含有する試作電極は，比較用のNi及びImperial Clevite社製の多孔質電極に比べて良好な電池性能を示した。また，電池試験後の電極を無水酢酸ー氷酢酸で洗浄し，X線回折及びEPMA等によって分析した結果，TiNi金属間化合物は優れた耐酸化性を示すことが確認された。

No	電極材料	電流密度150 (mA/cm²) 電池電圧 (V)	アノード過電圧 (mV)
1	Ni	0.81	164
2	Ni-50wt%TiNi	0.91	65
3	Imperial Clevite 社製：Ni-10wt%Cr	0.88	84

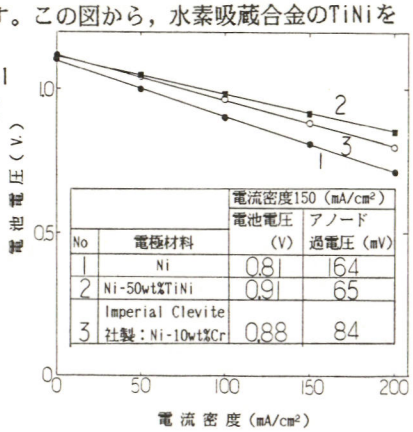


図1 各種アノード用電極材料における電池電圧と電流密度との関係

T. Kodama, Y. Miyazaki, K. Tanimoto, H. Isikawa, K. Oguro, H. Nagasaka

C209　溶融炭酸塩型燃料電池の開発（８）　ホットプレスタイルおよびテープマトリックスについて

三菱電機株式会社中央研究所　西村隆，細川純一，佐藤一直，村橋俊明

１．目的

溶融炭酸塩型燃料電池は、現在実用化に向け、出力向上および大面積化が要求されている。これにともない当社の電解質板は、従来のホットプレス法によるタイルに比べ大型化が容易でかつ製造能力の高いテープキャスティング法によるテープマトリックスに移行している。本報では、タイルとテープマトリックスの特徴とそれぞれの電池特性ついて報告する。

２．方法

ホットプレスタイルは、β相を主成分とするリチウムアルミネートと電解質の混合粉末を面圧300 ～500 kg/cm^2，温度470～475℃で30分間プレスして作る。タイルの他の部材との適合性を評価するため、電解質重量比55～61％の試料を作成し、それぞれの試料を650℃で30分間、一定面圧（0.6 kg/cm^2）をかけ、試料のスランプ率を求めた。また、これらの試料で電池運転を行なうことにより、良好な電池特性を得るためのスランプ率の最適範囲を経験的に得た。

テープマトリックスは、γリチウムアルミネート粉末に有機バインダーを加えたスラリーをキャスティングして作成する。電池運転は昇温過程で脱脂したあと、電解質をマトリックスに含浸する方法で立ち上げ、電池内部抵抗の経時変化を測定した。

表1．タイル及びテープマトリックスの仕様

	タイル	テープマトリックス
製法	ホットプレス	テープキャスティング
構成	ペースト型	マトリックス型
厚み	2㎜	0.75㎜
保持材	α,β,γ−$LiAlO_2$	γ−$LiAlO_2$
ポロシティ	60−65%	45%

３．結果

ホットプレスタイルは、図１に示したとおり、電解質重量比が大きい程、スランプ率が大きい。電池運転の結果より、３～８％のスランプ率をもつタイルが電池運転に適していることを確認した。表２には電解質重量比55％のタイルを用いた電池内部抵抗上昇率が60％のそれに比べて２倍の値であることが示されている。また、テープマトリックスを用いた電池の内部抵抗上昇率は、タイルのそれに比べかなり大きいことがわかる。これは、テープマトリックスがタイルに比べて薄くポロシティが小さいため、電解質保持量が少なく、電解質損失の影響が大きいことが理由と考えられる。さらに、スランプ性を持たないテープマトリックスは、電極との接触が悪く、接触抵抗の増大を招く可能性が考えられる。

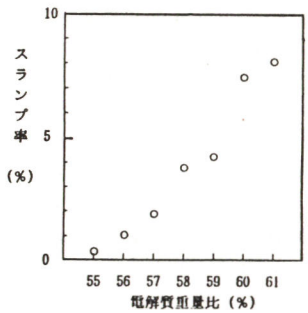


図１．タイルのスランプ率

表2．電池内部抵抗上昇率

	電解質層		電池内部抵抗上昇率
	電解質重量比	スランプ率	(Ωcm²/1000hrs)
タイル	55%	0.2%	0.10
	60%	7.5%	0.05
テープ	41%	～0%	0.30

＊スランプ率＝直径の増加率

T.NISHIMURA ,J.HOSOKAWA ,K.SATO ,T.MURAHASHI

C210　溶融炭酸塩燃料電池の電解質保持材に関する検討

松下電器産業（株）中央研究所　羽藤一仁　新倉順二　岩城　勉

１．目的

溶融炭酸塩燃料電池の電解質保持体であるアルミン酸リチウム粒子は、時間と共に成長し、保持能力が低下する。これが電池寿命を支配する一要因であると言われている[1]。そこで粒子の成長速度を種々の条件下で測定し、また成長の抑制を目的に、添加剤の効果について調べた。

２．方法

試料として、まず微量のα型を含むγ型（$\gamma+\alpha$）アルミン酸リチウムを取り上げ、溶融塩（炭酸リチウム：炭酸カリウム＝62：38mol%)に浸漬し、温度（600～700℃）、含塩量（20～80wt%）、雰囲気（空気とカソードガス）の様に変化させて、成長速度を測定した。次に、含塩量60wt%、カソードガス雰囲気、650℃のもとで、（$\gamma+\alpha$）アルミン酸リチウム、γ−アルミン酸リチウム、ジルコニア、チタン酸カリウムのそれぞれの成長速度を求めた。最後に、（$\gamma+\alpha$）アルミン酸リチウムへのジルコニア及びチタン酸カリウムの添加効果について調べた。粒子の成長速度は、電解質保持能力のめやすの一つである比表面積測定によって調べ、その経時変化を求めた。

３．結果

成長速度は、まず600～700℃の範囲では低温ほど遅く、含塩量20～80wt%の範囲では大きな差がなく、また空気中よりカソードガス雰囲気の方が遅いことが判明した。

次に、図１に示す様に、まず（$\gamma+\alpha$）アルミン酸リチウムでは、約1000時間後には結晶系が変化して大部分がα型になり、比表面積が急激に減少した。一方、γ−アルミン酸リチウムは、約3000時間後においても安定であった。ジルコニア等でも成長が大きい。

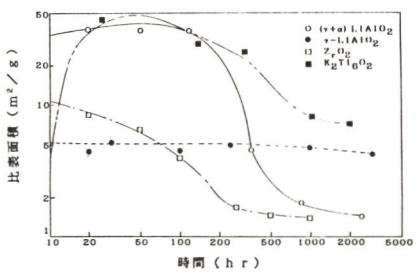


図１．（$\gamma+\alpha$）アルミン酸リチウム、γ−アルミン酸リチウム ジルコニア、チタン酸カリウム粒子の比表面積の経時変化

ところが、図２の様にジルコニア及びチタン酸カリウムを添加すると、図１で急激な比表面積の減少を示した（$\gamma+\alpha$）アルミン酸リチウムでさえ、粒子の成長が抑制されることが判明した。

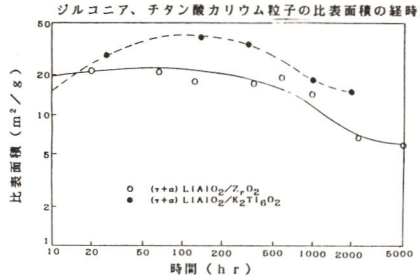


図２．アルミン酸リチウム／ジルコニア、アルミン酸リチウム／チタン酸カリウムの比表面積の経時変化

電解質保持能力は比表面積のみでなく、電解質とのなじみにも関連するので、実際の電池での寿命特性も並行して調べる予定である。

1) P.A.Lessing,The Electrochem.Soc.Fall Meeting,139('80)

K. Hatoh,　J. Niikura,　T. Iwaki

C211　　プラズマ溶射による薄膜型固体電解質燃料電池の作製と発電特性

（九大総理工*、小野田セメント㈱**）○下泉学**、八尋秀典*、江口浩一*、伊藤孜**、荒井弘通*

1．緒言　固体電解質燃料電池において高出力密度を得るには電解質層の薄膜化による内部抵抗の低減および高イオン導電率の物質の探索が課題となっている。本研究では電解質として安定化ジルコニア等の酸素イオン導電体、薄膜作製法としてプラズマスプレー法を用いて燃料電池を試作し、溶射被膜の微構造および燃料電池の発電特性について検討した。

2．実験　溶射材料は $Zr(OH)_2CO_3 \cdot 6H_2O$、Y_2O_3を出発原料として共沈法により調製し、焼成粉砕後、スプレードライヤーにより 44－10μmに造粒した。プラズマ溶射装置はPS7000（小野田セメント社製）を使用し、プラズマガスとして空気を用いた。溶射材料および溶射被膜の結晶構造はX線回折法で、微構造は走査型電子顕微鏡（SEM）により測定した。酸素水素燃料電池 H_2(1 atm), $Pt/(ZrO_2)_{0.925}(Y_2O_3)_{0.075}/Pt, O_2$(1 atm)のI-V特性を測定した。

3．結果及び考察　溶射被膜は、溶射材料と同一の蛍石型構造の安定化ジルコニア層が得られ、結晶性も高い。一般に溶射被膜は多孔質であり、燃料電池の使用中の気体の漏れが大きな問題である。しかし被膜断面の SEM観察より溶射条件を検討した結果プラズマ溶射距離120mm、母材移動速度200mm/sec.、溶射材料供給量5.5 g/min.として1pass当りの溶射膜の厚みを 20－30μmとすると最も空隙率の低い被膜が得られた。溶射被膜断面 SEM 写真をFig.1に示す。Fig.2 にプラズマ溶射で作製した固体電解質燃料電池の電流－電圧特性を示す。開回路電圧は温度によらずほぼ一定値となったが出力電流密度は温度上昇とともに増加した。ZrO_2-Y_2O_3の薄膜試料は ZrO_2-CaOディスク試料に比較して約800℃で内部抵抗が1/3に減少したため大きな電流密度が得られた。膜厚を薄くすると内部抵抗は減少する傾向にあり電流－電圧直線の傾きはより緩やかになるが溶射被膜の強度は低下する。この電流－電圧特性から電流－電力特性を計算してみると、厚さ 2 mmのディスク状安定化ジルコニア試料の約４倍の最大電力が得られた。

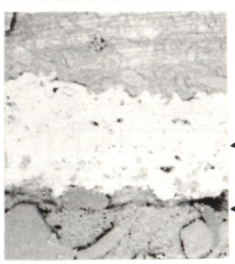


Fig.1　SEM image of the cross section of thermo-sprayed YSZ coating

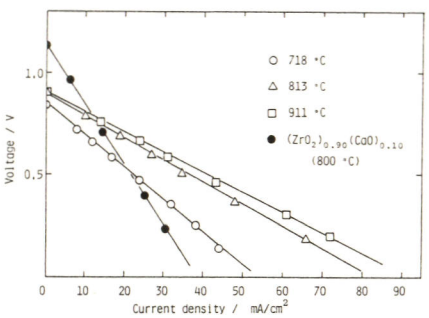


Fig.2 I-V characteristics for O_2, $Pt/(ZrO_2)_{0.925}(Y_2O_3)_{0.075}/Pt$, H_2.

Manabu SHIMOIZUMI, Hidenori YAHIRO, Koichi EGUCHI, Tsutomu ITO, Hiromichi ARAI

C3S1

新型電池研究開発の動向

京都大学工学部　竹原善一郎

1．はじめに

電池の歴史は1800年のボルタの電池の発明にさかのぼることができる。すでに、1859年には現在の二次電池の原型であるプランテの鉛蓄電池が、1864年には現在の一次電池の原型であるルクランシェのマンガン電池が発明されている。その後の100年の間に、この2つの電池は多くの改良が加えられ、性能改善がなされてきたが、今も尚、一次電池、二次電池の主軸として生産されている。これは、この2つの電池における活物質と電解質との組み合わせが、電池としての機能を十分兼ね備えており、しかも現状では、実用電池として経済的、技術的両面で有利に生産できる立場にあるためである。

一方、最近、エネルギー関連、エレクトロニクス関連の2方面で電池のニーズが急激に高まり、それらに対応した新電池の開発が望まれるようになってきた。エネルギー関連では、電力貯蔵用新型二次電池の開発が、エレクトロニクス関連では電子機器電源に使う小型あるいは薄型の高エネルギー密度電池の開発が望まれ、前者では大型化が指向され、後者では超小型化が指向されている。

電力貯蔵用電池は、電力の負荷調整を目的とするもので、夜間の余った電力を貯蔵し、昼間のピーク時に発電し、最大需要をまかなうものである。現在、この目的で揚水発電が用いられているが、それに適する場所が少なくなり、都市内または都市近傍でも設置可能な電池による貯蔵が期待されている。そのためには、揚水発電と同等以上の経済性と変電所用地と同等以下の設置面積で電力の供給ができることが必要となる。交流入出力端での総合エネルギー効率70％以上、充放電サイクル1，500以上（約10年）のサイクル寿命をもつ、出力1，000kW程度の二次電池の製作が待たれている。

燃料電池を用いると、水素と酸素とを電池の中で反応させることにより、直接電気エネルギーを得ることができるので、従来の火力発電に比べ、燃料から電気への高いエネルギー変換効率が期待できる。すなわち、燃料電池は省エネルギー型の化学力発電法ということができる。天然ガス、アルコール、石炭ガスなどを燃料に用い、10MW規模の代替電源として用いる集中発電方式や団地などの電源に用いる分散発電方式の燃料電池の開発、さらに40kW規模の学校、ホテル、病院に電力と熱を同時に供給するオンサイト発電方式の燃料電池の開発が待たれている。火力発電の燃料から電力へのエネルギー変換効率は最高40％程度であるが、前者では、50％以上、後者では、排熱も利用するので80％以上の総合エネルギー変換効率が期待できる。

科学技術の進歩は、電子機器、医用機器、コードレス家庭製品などの普及をもたらし、また、宇宙や海洋などの開発のための機器の必要性が増してきた。それらに利用する小型高エネルギー密度で保存性がよく、高度の電圧精度をもつ一次電池や、密閉化された高出力二次電池の開発が待たれている。

2．電池構成材料の新しい展開

電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置で、正極・活物質／電解質／活物質・負極の組み合せからなり、外部回路で電気的仕事をすることができる。正極、負極には電子導電性材料、電解質にはイオン導電性材料、正極活物質には酸化剤、負極活物質には還元剤が用いられ、電池反応における自由エネルギー変化、電池の中での反応性、安定性、さらに資源的な面や安全性、経済性など種々の要因を考慮してそれら相互の組み合わせが選択される。

現在実用されている電池の電解質には、ほとんど水溶液が用いられている。しかし、最近の技術の進歩は、水溶液以外の電解質を電池に用いることを可能にした。特に、水よりも難酸化還元性電解質を電池に用いることにより、活物質選択の幅を広くすることが可能となり、高沸点電解質を用いることにより、電池を高温で運転することが可能となり、電池運転時の分極低減が期待できるようになった。プロピレンカーボネートのような非プロトン性有機溶媒に$LiClO_4$などの塩類を溶かした電解質、アルカリ金属のハロゲン化物や炭酸塩などの溶融塩、イオン交換膜、β－アルミナ、安定化ジルコニアなどの高イオン導電性無機固体がこれに相当する。

電池の活物質には一般に固体が用いられ、負極活物質には還元性の強い金属が、正極活物質には酸化性が強く、電解質への溶解度が小さい金属の酸化物や硫化物が用いられている。これは電極へ活物質が保持され易く、両極活物質の接触も、目の粗い隔膜で十分防ぐことができるためである。最近では、液体や気体活物質を用いるときことも可能となった。この場合、電子導電性で、電気化学的に安定で、しかも反応に対して触媒作用を示す電極が必要となる。特に、電池を大きい電流密度で放電すると、大き

Zen-ichiro Takehara

い過電圧やオーム損のため電池電圧は低下し、その低下分は熱となって有用に利用できない。また、二次電池や燃料電池では、電池の寿命が経済性と大きく関係する。これらは、電池の活物質以外の構成材料とも大きく関係し、一般に、電池のエネルギー密度を大きくすると、電池の出力密度や寿命は低下する。このような観点からの活物質の選択が望まれる。

3．小型高エネルギー密度一次電池

経済的見地からは水溶液を電解質に用いる電池がよく、MnO_2/Zn 系が主流を占めるであろう。活物質に用いるMnO_2やZnは改良が試みられ、高活性なものが製造されるようになった。電解質も塩化アンモニウム・塩化亜鉛混合水溶液から、塩化亜鉛濃厚水溶液やアルカリ性水溶液を用い、ペースト式からペーパラインド方式へと改良され、高性能化がはかられた。経済性を問わない分野では、高出力密度電池として、AgO/Zn系や$SOCl_2$/Li系が、高エネルギー密度電池で保存性のよい電池として、MnO_2/Li 系や$(CF)_n$/Li系などのリチウム電池が、また、MnO_2/Zn 系に代用する電池としてCuO/Li系の電池の需要が増すであろう。電池構成部分がすべて固体の電池は、この分野では理想的な電池で、とくに医用電池の分野で重用されるであろう。固体電解質を用いたリチウム電池の開発が待たれる。

4．ポータブル機器の電源としての二次電池

密閉化できる二次電池が利用できる。水溶液以外の電解質を用いて、長期間の充放電サイクルを密閉状態で進めることは非常にむつかしい。NiOOH/Cd系は充電時正極で発生する酸素が負極で吸収できるので、密閉化が非常に容易である。今後もNiOOH/Cd系が主流として、その軽量化、長寿命化へ向けての開発研究が進められるであろう。経済的見地からは、鉛蓄電池の密閉化が理想である。現在、充電時発生する水素と酸素とを触媒上で反応させ、水に戻す方式の電池が開発されている。人工衛星などに搭載する機器の電源ししては長期間の信頼性が重要で、NiOOH/H_2系が期待され、開発が進められている。高エネルギー密度を得るという見地からは、非水系電解質を用いる電池が開発されねばならない。正極活物質にTiS_2, MoS_2 などの層状無機化合物や、ポリアセチレンなどの共役二重結合をもつ有機高分子化合物を用いるリチウム電池の開発が待たれる。とくに、固体電解質を用いると、薄膜型の高エネルギー密度二次電池をつくることができ、その用途の拡大が望まれる。

5．大型高出力・高エネルギー密度二次電池

二次電池をその本来の用途である、自動車などのエンジン始動用、フォークリフト、構内運搬車用などの動力源、電力機器の操作用電源などとして、また即応した電力の供給、停止が可能な電源として、すえ置きの非常用電源や予備電源として用いる場合は、経済性や電池性能など総合的にみて、鉛蓄電池にまさる電池は現われにくいと思われる。

電池を自動車の動力源として用いるときは、内燃機関と同程度の性能が、電力貯蔵用や負荷調整用として用いるときは、同じ目的で使われる揚水発電の電力から電力への変換効率７０％程度が要求される。現在実用されている電池を用いたのでは、この要求は満足できない。新しい着想の下での電池の開発が待たれる。Cl_2/Zn系、Br_2/Zn系、Fe^{3+}/Cr^{2+} 系の液体活物質を用いる液循環型の電池やFeS/LiCl•KCl/Al•Li系やC•S/β-Al_2O_3 /Na 系の高温電池の開発が待たれている。

6．燃料電池

現在、天然ガス、メタノール、ナフサ、さらには石炭を原料とした改質ガスからの水素を用い、水素中に含まれる二酸化炭素によって変質しない点より、電解質に２００$^{\circ}$C程度の濃厚リン酸水溶液を用いる燃料電池が研究され、すでにわが国でも、１０００kW出力で発電端効率４０％以上、予測寿命40,000時間の電池がつくられている。しかし、この電池は白金などの高価な電極触媒を必要とし、とくに、正極の触媒は常にカソード分極された状態でないと、溶解析出反応のくり返しにより劣化するので、電池を常に運転状態にしておかねばならない。また、一酸化炭素は触媒毒として作用するので、燃料を水蒸気改質して生成する一酸化炭素はこれを完全に水素に改質し、除去してやらねばならない。これら諸点から考え、リン酸型燃料電池による発電は、火力発電などと比べ、経済的にはかなり苦しい立場におかれる。

燃料を６００－１０００$^{\circ}$C程度の高温で運転すると、白金などの触媒を必要としない、低分極での電池作動が可能、水素以外に一酸化炭素なども燃料として用いることが可能、高温の質の高い排熱の利用などが可能となり、総合効率の向上と電池製造コストの低減が期待できる。このような観点から、溶融アルカリ炭酸塩を電解質に用いた電池や安定化ジルコニアを電解質に用いた電池の開発が今後進められていくであろう。特に、電池に直接燃料を送り、電池の中で発生する水と熱を利用して燃料を水素と一酸化炭素に改質し、電極にそのまま供給する内部改質法の適用が望まれる。溶融炭素塩型電池では、腐食性の強い電解質を用い、電池を高温で運転するので、電池構成材料の腐食や電解質のロスは避けられず、実用には、それらの解決が待たれる。また、固体電解質型電池では、電池を１０００$^{\circ}$C程度の高温で作動させるので、安定で信頼性の高い薄状固体電解質の製作や熱ショックや反応ガスに対する電池構成材料の安定性が要求され、実用には解決すべき問題点が多い。

C3S2

導電性高分子のリチウム２次電池への応用

早稲田大学理工学部応用化学科　逢坂哲弥

1、はじめに

Pennsylvania大学MacDiarmidらが1981年ポリアセチレンを用いたリチウム２次電池を提案して以来［1］、導電性高分子を利用したポリマー電池の研究が盛んになっている。これは、ポリマー電池が高密度、軽量、形状フレキシブルな２次電池として利用しうる可能性をもっているためである。しかし、最初に研究されたポリアセチレンは、材料の安定性や自己放電性が悪いため、さらにより可能性のある電導性高分子が探求されるようになっている。研究としてはまだ始まったばかりの分野であるが、小型のリチウム／ポリアニリン(PAn) ２次電池の試作が報告され［2］、今後、この分野での展開が期待できる現状である。

2、ポリマー電池の現状

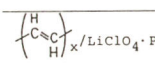
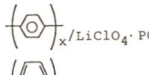
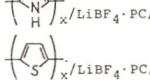
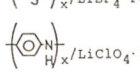
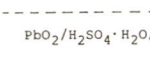
ポリマー電池の分類を表１に示す。電解質に非水系あるいは高分子固体電解質を用いる系が考えられる。高分子固体電解質としては現在イオン伝導体である PEO系が可能性として考えられているが［3］、まだ応用としての伝導性は不十分である。しかし、この電導性が室温で10^{-3}S cm^{-1}程度に改良されれば、隔膜を必要としない電池となる点で非常に魅力のある系となる。電極としては、表１に示しているＩのタイプのアノードをリチウムまたはリチウム合金としてカソードを導電性ポリマーとする組合せ（Li/有機電解質/ポリマー）が当面はもっとも可能性が高いと考えられる。ポリマーカソードとしてはポリアセチレン以外にポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等種々のものが検討されている。いくつかの例を表２に示す。ここでのエネルギー密度はカソード重量当りに注目した値でセル当りとして計算したものではない。実際のセル当りのエネルギー密度としては 1/5～1/10程度となろうが、アノード材料によってもこの値は変わってくる。しかし、この値は一応の目安となろう。いずれにしてもエネルギー密度はポリアニリンが大きい。膜の作りやすさ、安定性、安全性などを考慮すると、現時点ではいくつかの材料の中でポリピロール、ポリアニリンが最も可能性がある材料と言えそうである。最近の試作提案されているLi-Al/プロピレンカーボネート（PC）、１、２ジメトキシエタン、$LiBF_4$/PAn ２次電池はコイン型のもので、まずメモリーバックアップ用の目的に試作されている［2］。このように、はじめは低エネルギー密度のものから始まり、次に大エネルギー密度のものへと進む可能性をもっている。しかし、現時点ではサイクル特性、大容量性、耐久性等の向上についてはこれからの技術に依存しているといえる。ポリマー電池ではないが、カナダのMoli Energy Ltd.ではLi/MoS_2の組合せでNi/Cdを凌ぐものが試作され（BCタイプで 60 Wh/kg）、この分野での発展のきざしがみえている。

表１　ポリマー電池分類

1. Electrolyte		Solid Electrolyte Aqueous Electrolyte Non-aqueous Electrolyte(Li)
2. Electrode	I	Anode : Metal Cathode : Conductive Polymer
	II	Anode : Conductive Polymer Cathode : Metal
	III	Anode : Conductive Polymer Cathode : Conductive Polymer

Type I is most likely to realize.
Type II is unlikely.
Type III did not give good battery performances.

表２　各種ポリマー電池の例

Cell Construction	E.M.F. V	Energy Density Wh/kg	Power Density kW/kg
 /$LiClO_4$·PC/Li	3.7	290	36
 /$LiClO_4$·PC/Li	4.4	320	=7
 /$LiBF_4$·PC/Li	3.2	290	=10
 /$LiBF_4$·PC/Li	3.9	280	=12
 /$LiClO_4$·PC/Li-Al	3.7	400	0.4
$PbO_2/H_2SO_4·H_2O$/Pb	2.1	175	1.3
$Ni/KOH·H_2O$/Cd	1.3	210	-

Ref. K.Kaneto, Chem.Edu.(Jpn),34,22(1986)

3、ポリピロールカソードを中心とした我々の研究

導電性高分子の作製法にはいくつかの方法があるが、我々は電気化学的な電解酸化重合による高分子を主に検討している。この方法は成膜性に優れた方法で、かつ図１に示すように電解重合時の条件を変えることにより、同じものでも種々の電気化学的特性を持つ膜が作製できる。ポリピロール（PPy） を例に取り、次のようないくつかの試みを行っている。まず、“膜厚増加による特性の相違”が電池容量を上げる上で大変重要である。つぎに二つの方法で膜特性制御を行っている。“重合時のアニオンによる膜特性の制御”、“NBR （ニトリルブタジエンゴム）ホストポリマーによるポリピロール膜形状の制御”。以上の３つの点に絞ってここに報告する。

（１）高分子膜厚の電池特性に及ぼす影響［4］

ポリピロール膜を電解重合する際、重合電位をアノード側にすると、膜はドープイオンの出入りが比較的速い膜ができる［5］。図２は作製電位Ef［V(Ag/Ag^+(0.01M $AgNO_3$)］を0.32 Vと0.84 Vにした場合の重合通電量 Qf（すなわち膜厚）を変えた例である。充放電電流はQf値を１ケタさげた値のmA cm^{-2}値で、

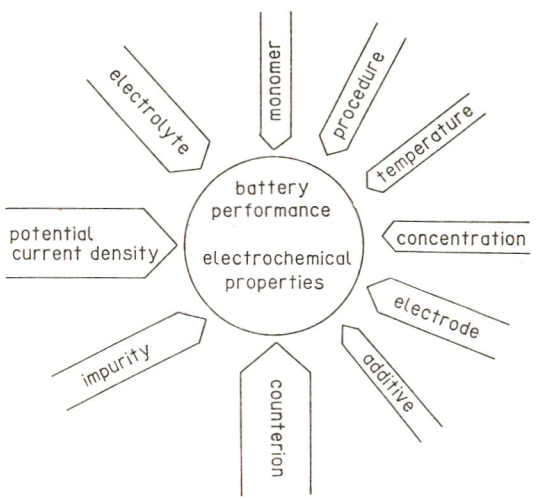


図１　電解重合導電性高分子膜特性へ及ぼす電解重合作製時の各因子

Tetsuya Osaka

0.5 C cm^{-2}膜厚で0.05 mA cm^{-2}、5.0 C cm^{-2}膜厚で0.50 mA cm^{-2}で行った。このときの特性を見ると明らかに膜厚を厚くし、充放電電流を大きくすると、Ef=0.32 VよりEf=0.84 Vの方が良好な電池となっている。従って、電池のエネルギー容量を上げる因子として膜厚を厚くしていく場合にも膜形状が重要であり、ここで示すようなイオンのドープ・脱ドーププロセスが速く起こる膜製作を行わなくてはならない。

（2）重合時のアニオンによる膜特性の制御［6］

ポリピロールの電解重合時のアニオンは作製された膜のモフォロジーを大きくコントロールしている。重合時にPF_6^-イオンを用い、電解質に$LiClO_4$/PCを用いたLi/$LiClO_4$,PC/PPy電池では非常に良好な２次電池特性を持ち、電流密度0.5 mA/cm^2でのサイクル特性も1000回以上のものが得られている。図３は重合時の各イオン種を変えたときの電池の充放電効率ηと電流密度の関係であるが、明らかにイオンの相違で大きい差がみられ、PF_6^-膜は 2.5 mA cm^{-2}までの高い電流密度をη＝100%で保っていられる。これらの差は主として膜モフォロジーの差から来ていることが明らかになっている［7］。

（3）NBRホストポリマーによるポリピロール膜形状の制御

膜のモフォロジー制御の方法として、作製プロセスを活用することが考えられるが、我々は、絶縁性 NBRプレポリマーを利用してポリピロール膜の膜形状を制御する方法を考えている。そのプロセスを図４に示すが、この方法を利用すると PPy膜は垂直方向に伸びるように成長し、イオンのドープ・脱ドーププロセスの速い膜ができる。この膜を利用した電池は図５にみられるように単に重合したPPy膜よりも2.5倍程度の高い電流密度を取り出せることが明らかで、深い充放電が可能となっている［8］。

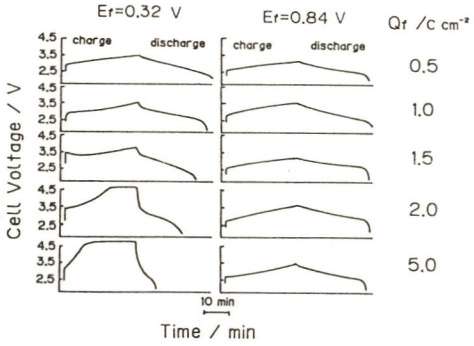


図２　ポリピロール膜厚のLi/PC，$LiClO_4$/PPy電池の特性への影響
Ef:重合電位　Qf:重合通電量

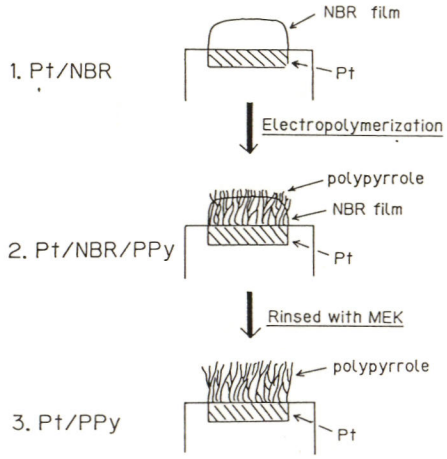


図４　ポリピロール／NBR複合膜電極作製プロセス

４、おわりに

プラスチック電池の現状と我々の研究例を紹介したが、導電性高分子膜のモフォロジー制御により、今後、良好なリチウム２次電池が設計できるであろう。導電性高分子が持つ特性を最大限引き出すには、まだまだこの分野の研究が熟成しておらず、今後の基礎および応用技術の発展により、この分野が大きく成長するであろうと期待している。

文　献

［1］M. Maxfield, S. L. Mu and A. G. MacDiarmid, J. Electrochem. Soc., 132, 838 (1985).

［2］小川雅男，布施正，喜多敏夫，川越隆博，松永孜，　第27回電池討論会要旨，p. 197(1986,11月),大阪.

［3］渡辺正義，緒方直哉，　金属表面技術，37，1(1986).

［4］T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano and S. Nakamura, J. Electrochem. Soc., in press.

［5］谷ツ田雄司，酒井浩志，逢坂哲弥，　日本化学会誌，1985，1331.

［6］T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano and S. Nakamura, J. Electrochem. Soc., 134, 285(1987).

［7］直井勝彦，酒井浩志，平林崇之，逢坂哲弥，　第26回電池討論会要旨，p. 87(1985,11月)，　京都.

［8］K. Naoi, A. Ishijima and T. Osaka, J. Electroanal. Chem, in press; 逢坂哲弥，直井勝彦，　第59回触媒討論会予稿集(1987,3月).

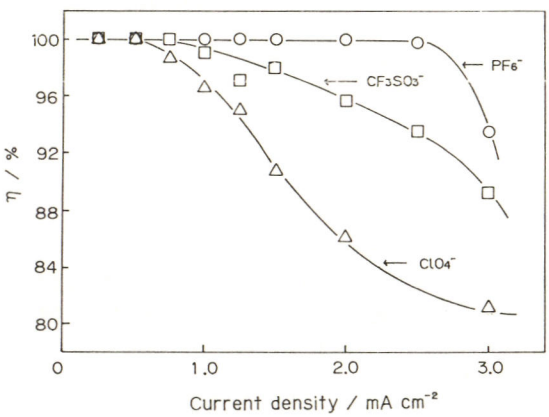


図３　ポリピロール電解重合時のアニオン種のLi/PC，$LiClO_4$/PPy電池特性への影響

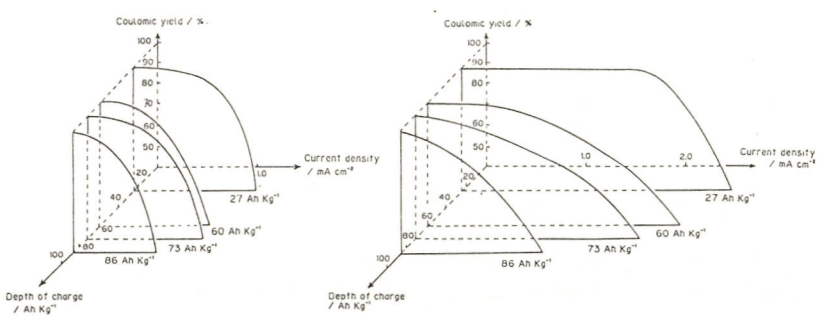


図５　PPy/NBRとPPyをカソードに用いたLi/PC，$LiClO_4$ /PPy(NBR) or PP電池の特性比較

C3S3

鉛蓄電池を変身させる密閉化技術

松下電池工業(株) 小川博通　渡辺昭夫

1. はじめに

近年，エレクトロニクスの長足な進歩につれて，各種機器の機能と信頼性が急速に向上している．それだけでなく量産により低価格化に成功し，広範かつ大量に使用されるようになつてきた．とくに，AV機器，通信機器，OA機器などのパーソナル化の動向が強まり，小型軽量化によるポータブル機器の開発，実用化が活発である。

ポータブル機器の開発に当って，重要な要素技術は，①マイクロコンピュータを含む高集積密度のCMOSを主体とする半導体回路技術，②スピーカやヘッドフォンなどの音響変換器技術，③CRT，液晶表示板などの表示ディバイス技術，④モータとその駆動機構技術などがあげられる。これらの技術を高性能化することはもち論，それらの消費電力を極力低減することがポータブル機器を小型軽量化するために極めて重要である。

機器の低消費電力化とともに，その動力源である電池の小型軽量化または高容量化（高エネルギー密度化）が，ポータブル機器の成否を握る重要な鍵となつている。電池の小型軽量化（エネルギー密度）のパラメータとしては，体積効率（Wh／l）と重量効率（Wh／kg）とがあるが，機器の小型化が進むにつれて，機器全体の体積に及ぼす電池の占有体積の影響が大きいので，体積効率がとくに重視される。ポータブル機器用電源としては，単位時間当りの負荷（W）の平均値が小さい場合には，一般に，放電終了後廃棄してしまう"一次電池"が使用される。これに対して，ヘッドフォンステレオ，CDプレーヤ，カメラ一体型VTRなどのように比較的重負荷の機器の場合には，充電により繰り返し使用できる"二次電池"（蓄電池または充電式電池とも呼ばれる。）が，経済性の点からも多く使用されるようになつた。

ここでは，小型充電式電池として密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池とともに近年発展が著しい負極吸収式の小型シール鉛蓄電池の最近の技術動向を概説する。さらに，この密閉化の波が各種鉛蓄電池に及ぼす状況について展望するとともに今後の課題についても言及したい。

2. 負極吸収式による鉛蓄電池の密閉化機構

正極充放電反応　$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftarrows}} PbSO_4 + 2H_2O$ ……(1)

負極充放電反応　$Pb + SO_4^{2-} \underset{\text{充電}}{\overset{\text{放電}}{\rightleftarrows}} PbSO_4 + 2e^-$ ……(2)

過充電時正極でのO_2発生反応

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \cdots\cdots(3)$$

↳ (4)式の負極表面へ

過充電時負極での反応

$$2Pb + O_2 \longrightarrow 2PbO \quad \cdots\cdots(4)$$

$$2PbO + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \quad \cdots\cdots(5)$$

$$2PbSO_4 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2Pb + 2H_2SO_4 \quad \cdots\cdots(6)$$

上記した(3)式から(6)式に示す酸素サイクル反応により，過充電時に正極で発生するO_2は負極で吸収消失される。

3. シール鉛蓄電池の特徴

(1) 一般にPb-Ca-Sn系合金格子を使用しているので，自己放電が少ない。

(2) 遊離の電解液がないので，機器への取付姿勢が自由で，万一電池ケースが破損しても漏液の危険性が少ない。

(3) 密閉化されているので，補水，比重測定などのメンテナンスの必要がない。

(4) 比較的安価な鉛蓄電池をベースにしているので，コスト・パフォーマンスが優れている。

4. 耐過放電・耐過充電特性に及ぼす正極格子合金中のSn含有率の効果

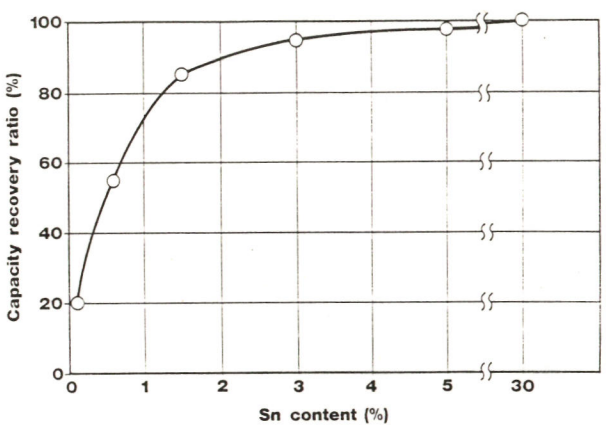


図1. 過放電・放置後の定電圧充電による容量回復率に及ぼす正極格子合金(Pb-0.08% Ca-Sn)中のSn含有率の効果

H. Ogawa, A. Watanabe

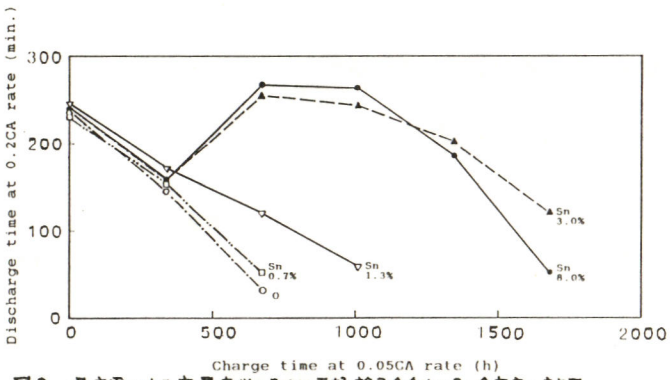


図2. 過充電による容量変化に及ぼす正極格子合金中のSn含有率の効果

5. 小型軽量(高エネルギー密度)化

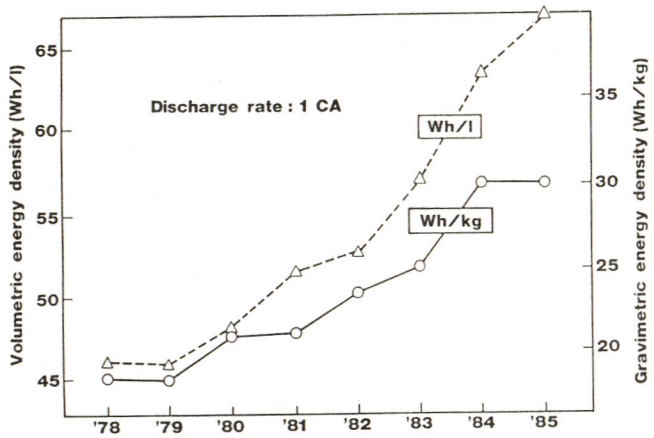


図3. ポータブルVTR用小型シール鉛蓄電池の エネルギー密度 (体積効率・重量効率)の変遷

6. 薄型化

(1) 従来型

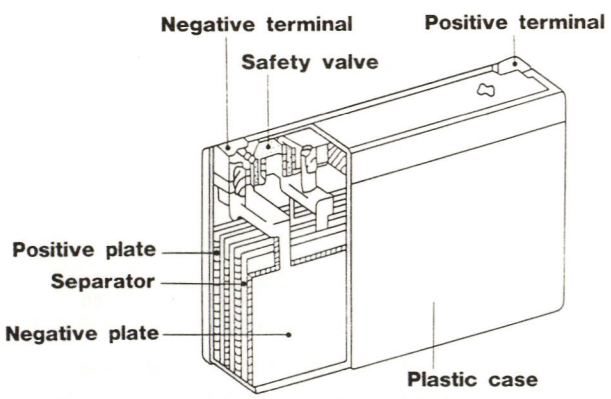


図4.

(2) ラミネートフィルム外装形 (F-Act)

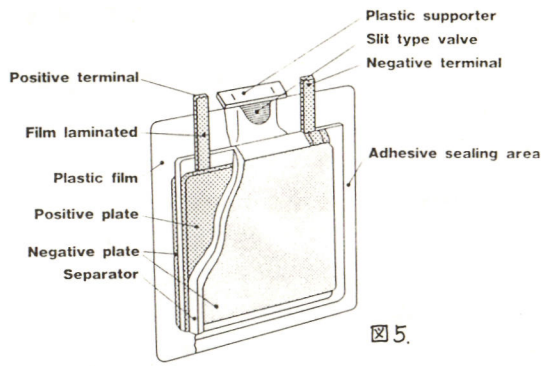


図5.

(3) 金属外装プレート形 (My-Act)

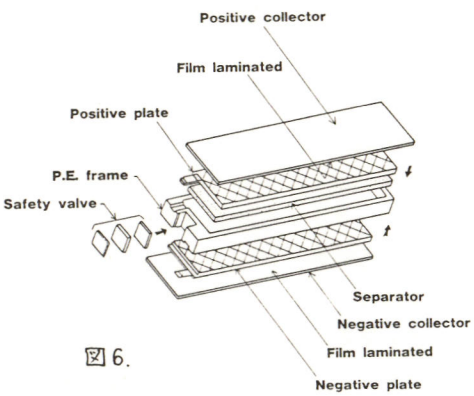


図6.

7. シールドカーバッテリー (CAREC Act)

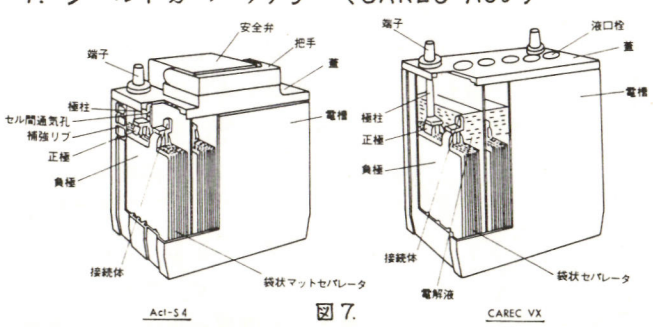


図7.

8. シールド中容量据置バッテリー

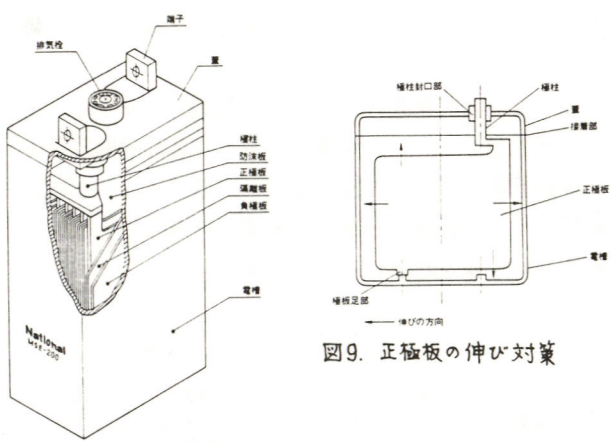


図9. 正極板の伸び対策

図8. 構 造

C3S4

水素吸蔵合金を用いる電池

大阪大学工学部　岩倉千秋

1．はじめに

近年、金属水素化物（水素吸蔵合金）が新しいエネルギー変換、貯蔵材料として注目されており、その利用開発研究が盛んに行なわれている。電池関連分野だけを見ても、これまでに次のような利用法が提案されている。

（1）　水素－酸素燃料電池や金属酸化物－水素二次電池で活物質である水素ガスの貯蔵媒体として使用し、電池を低圧で作動させるとともに体積効率を高くする。

（2）　上記の電池で可逆水素電極として使用し、その内部に水素を貯蔵するとともに表面で電極反応を進行させる。

（3）　水素－酸素燃料電池で触媒能を有するガス拡散型水素電極して使用する。

（4）　直接型燃料電池で無孔性水素透過電極として使用したり、間接型燃料電池で水素分離膜として使用し改質器からの混合ガス中の水素を分離精製する。

（5）密閉型アルカリ蓄電池で水素吸収剤あるいは水素消費電極として使用し、電池の内圧上昇を防止する。

ここでは主として利用法（1）および（2）を取り上げ、金属酸化物－水素二次電池を対象とした開発の現状と問題点を述べる。

2．水素貯蔵媒体としての利用

最も代表的な金属酸化物－水素二次電池はニッケル－水素電池である。その基本構成は通常のニッケル－カドミウム蓄電池に使われるものと同じニッケル極、セパレータおよび電解液と水素－酸素燃料電池に使われるものと類似のPt触媒付水素ガス拡散電極を組み合わせたものであり、いくつかの単電池を集積したスタックを高圧水素雰囲気下で耐圧容器内に保持してある。この種の電池は元来宇宙探索、衛星用に開発されたものであって、多くの長所を有しているが、最大の欠点は30～50 atmの高圧水素を使用することである。

そこで、金属水素化物の形で水素を化学的に貯蔵させることにより電池の内圧や体積を減少させようとする試みがEarlとDunlopの研究に始まり、その後もいくつか見られる。通信衛星用、民生用のいずれを目指した電池でも水素吸蔵合金は電解液から完全に隔離されている。このような利用における合金の選択基準としては、(1) 合金が適当な圧範囲(0.1～5 atm)で作動すること、(2) 電池環境(KOH, H_2O, O_2)下で安定であること、(3) 水素吸蔵容量が大きいこと、などが挙げられる。

このような利用法の場合における問題点の一つは、電池に使用した合金の劣化であろうが、この点については矛盾する結果が得られている。すなわち、EarlとDunlopの研究では$LaNi_5$を使用したニッケル－水素電池で合金の劣化なしに首尾よく1000回以上サイクルできたが、Holleck らの研究では20～40サイクル後に合金の激しい劣化が見い出されている。また、SchultzeとAntoine の研究では$LaNi_5$を用いた銀－水素電池が合金の明白な劣化なしに2000回以上サイクルできている。このような矛盾した結果は$LaNi_5$の試料の違いやその使用法の違いに原因があるのではないかと考え、それを明らかにする目的で、Bittner らは電池環境下における合金自体の特性を検討しており、湿潤水素中で長時間サイクルさせたときの$LaNi_5$の劣化はサイクル条件に依存し、深いサイクリングは金属相の消耗（酸化あるいは不動態化）によってかなり速やかに合金を劣化させるが、浅いサイクリングは激しい劣化をもたらさないことを報告している。

3．可逆水素電極としての利用

水素吸蔵合金を電池系の可逆水素電極として利用する試みはJusti やGutjahr らの研究に始まり、その後も比較的多くなされている。この場合には前述のような単に水素ガスの貯蔵を目的とする場合に比べて、さらに厳しい条件が要求される。すなわち、(1) 耐酸化性が大きく、電解液中で化学的に安定であること、(2) 広い温度域にわたって電気化学容量が大きいこと、(3) 触媒活性が高く、電極反応の可逆性が良いこと、(4) 長い充放電サイクルにわたって合金の劣化がないこと、などである。

Justi らやGutjahr らは$Ti_{1-x}Ni_x$あるいはTi_2Ni-TiNi混合物を取り扱っているが、充放電の可逆性、放電動力学などの点で両者の研究結果は非常に対照的である。いずれにしても、Ti-Ni 系は容量やサイクル寿命の点で有望な合金材料の一つと言えそうである。この外、チタン系では$TiMn_{1.5}$（Niを含む）なども最近の研究で取り上げられている。

可逆水素電極の合金材料として最もよく取り上げられ

C.　Iwakura

ているのは$LaNi_5$である。その場合、初期のEweらの研究では100 mAh/g程度の容量となっているが、最近の研究では300 mAh/g以上が普通である。なお、放電容量は種々の因子によって影響されるが、特に温度の影響は顕著であり、広い温度領域で高容量を保つ合金を得る目的で$LaNi_5$のNiを部分置換した研究がいくつか見られる。

Bronoelらの研究によれば、$LaNi_5$よりも安定な水素化物を形成する合金は開放セル中で温度が高くなっても大きい容量を持つ。van Rijswickは密閉セル中で測定すると$LaNi_5$極の容量は350 mAh/gであって開放セルで報告されている310 mAh/gよりも高く、また55℃でも室温の値とほぼ同じであったと述べている。放電容量に及ぼす圧力と温度の影響は筆者らが詳細に検討している。また、水素吸蔵合金電極の平衡電位は合金の平衡水素圧と密接に関係している。

正極にニッケル酸化物を用い、負極に水素化物を用いるニッケルー水素電池は、ニッケルーカドミウム電池とほぼ同じ起電力を持つが、(1)それより理論エネルギー密度が高い、(2)反応に水が関与しないので充放電時に電解液濃度が変化しない、(3)公害物質を含まない、などの利点がある。合金として$LaNi_5$を使用する一連の研究がMarkinらによって行なわれている。その中で、彼らは$LaNi_5$極の水素貯蔵容量の低下について種々検討し、その原因が充電末や過充電時にニッケル極で発生する酸素がセパレータやガス相を経て移動してくるためであることを明らかにしている。そして、$LaNi_5$と反応する前にその酸素を水素あるいは水と再結合させることを目的として、溶存酸素再結合用にPt黒、ガス状酸素再結合用に炭素電極をセットしたスタックを組み立てている。このような炭素電極の使用によって合金の劣化はかなり抑制できる。

最近、Willemsらは$LaNi_5$系合金電極の充放電サイクルに伴う容量低下の原因を詳細に検討して、水素吸蔵時における格子の膨脹率が小さいほどその劣化速度が遅いことを見出している。そして、初期容量は$LaNi_5$より低いがサイクル寿命が飛躍的に改善された多成分系合金（$La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}$, $La_{0.7}Nd_{0.2}Ti_{0.1}Ni_{2.5}-Co_{2.0}Al_{0.5}$など）を開発した。電極は、これらの合金粉末とその4倍量（重量比）の電解Cu粉末を圧縮成形して作製されているが、これを用いた密閉型ニッケルー水素電池は1000回以上のサイクル寿命を持っていると報告されている。このような多量のCu粉末の使用は電池のエネルギー密度を低下させる難点があるとは言え、これらは電池用水素吸蔵合金の開発に一つの指針を与えるきわめて注目すべき研究である。

筆者らは大工試との共同研究で水素吸蔵合金粉末の表面を1 μm厚程度（約20 wt.%）のCu薄膜で被覆する（マイクロカプセル化する）と負極の特性が向上することを見出している。このマイクロカプセル化の効果は試作した密閉型ニッケルー水素電池（単二形）において顕著であり、耐久性、充放電特性ともに大幅に改善された。これは被覆されたCu薄膜が(1)合金粉末の電気・熱伝導度を飛躍的に増大させ、合金粒子表面での電気化学反応を容易にするマイクロ集電体の役割、(2)合金表面の酸化を抑える酸素バリアーの役割、(3)微粉化した合金の電極からの脱落を防止する役割、などを果しているためと考えられる。上記試作電池の自己放電率は20℃、8日で28%程度であった。この値は高圧型ニッケルー水素電池とニッケルーカドミウム電池の中間に位置している。自己放電率の低下は今後の課題であろう。

ごく最近、毛利らは電解質としてプロトン導電性固体電解質を用いた固体電池（$TiNi:MmH_\alpha$ ($\alpha=1\sim2$) | $Sb_2O_5\cdot nH_2O$ | MnO_2）を試作し、放電は低率(0.013C)で深度も浅い(2.7%)が、500回以上のサイクルができたと報告している。固体電解質の使用によって内部抵抗は高くなるが、電池からの液漏れの心配はなくなるので、低率放電の用途には適していると思われ、今後の展開が注目される。

先日の第２７回電池討論会で、生駒らと神田らはいずれも$MmNi_{5-x}Mx$系合金を用いた完成度の高い密閉型ニッケルー水素電池（単三形）を発表し、注目された。これらの電池は３００－４００サイクル以上でも高い容量を保持している。なお、サイクル数の増加につれて充電末期の電池内圧が上昇し（ガスの大部分は水素である）、負極の充電受け入れ性の低下をもたらすことも明らかにされており、この種の電池をさらに高性能化するには酸化劣化の起こり難い合金の開発が課題となっている。

４．おわりに

水素吸蔵合金を用いる電池の実用化には、厳しい電池環境や使用条件に耐えうる性能のより優れた安価な合金の開発が最も重要な課題であり、同時に合金の劣化機構を含む基礎研究も必要である。今後、固－気相系での豊富なデータを役立てながら新しい合金を開発する方向に進むとともに、何らかの工夫をこらして現存する合金の電気化学特性を改善する方向に進むことが考えられよう。この種の電池は従来の電池にはない特長を多く有しており、かつ無公害であるため、今後の発展が大いに期待される。

C3S5　　リチウム電池の現状について

三洋電機㈱　池田宏之助，古川修弘

1．緒言

近年のエレクトロニクスの進歩により電子機器が小形，軽量化されるに伴い、その電源として小形，軽量な電池が要望されリチウム電池が誕生した。初期段階では、ＣＭＯＳを用いた電卓，腕時計等，低出力で小形の扁平形電池が大半であったが、現在に至っては、カメラなどの高出力用でユーザーによりリプレイス可能な筒形電池の開発も盛んに行なわれ、民生用電池として一つの位置を占めるところまで成長した。一次電池の発展とともに現在数多くのリチウム二次電池が提案，研究開発されており、過去における一次電池の開発初期段階と類似した状況にある。

2．リチウム電池の各種正極活物質

リチウム金属と各種正極活物質との反応の理論電圧と理論エネルギー密度を表１に示す。これらの中で現在３Ｖ系としてMnO_2,(CF)n,$SOCl_2$,CrO_3等が、１．５Ｖ系としてCuO等が実用化されており、この中でMnO_2/Li電池と(CF)n/Li電池が代表的な電池である。二次電池活物質としては遷移金属のカルコゲン化合物や非晶質材料等数多くの研究が活発に行なわれている。

表１　各種リチウム電池の理論電圧と理論エネルギー密度

Cathode	Cell reaction[b]	E (V)	Wm (Wh kg⁻¹)	Wv (Wh dm⁻³)
Gas	$2Li + F_2 \rightarrow 2LiF$	6·05	6254	6443
	$2Li + Cl_2 \rightarrow 2LiCl$	3·98	2516	2986
Liquid	$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + SO_2 + S$	3·66[a]	1477	2005
	$2Li + 2SO_2 \rightarrow S_2O_4Li_2$	2·91[a]	1098	1353
Solid	$2Li + CuF_2 \rightarrow 2LiF + Cu$	3·54	1644	3796
	$Li + V_2O_5 \rightarrow V_2O_5Li$	3·50[a]	497	1397
	$Li + MnO_2 \rightarrow MnO_2Li$	3·50[a]	1000	3097
	$2Li + Ag_2CrO_4 \rightarrow Li_2CrO_4 + 2Ag$	3·31[a]	513	2088
	$2Li + CuCl_2 \rightarrow 2LiCl + Cu$	3·07	1110	2305
	$Li + CF \rightarrow LiF + C$	2·82–3·3[a]	1992[a]	2653[a]
	$2Li + I_2 \rightarrow 2LiI$	2·77	556	1920
	$Li + MoO_3 \rightarrow MoO_3Li$	2·75[a]	488	1688
	$Li + TiS_2 \rightarrow TiS_2Li$	2·45[a]	552	1374
	$2Li + CuO \rightarrow Li_2O + Cu$	2·24	1285	3140
	$2Li + S \rightarrow Li_2S$	2·18	2550	2826
	$2Li + 2CuS \rightarrow Li_2S + Cu_2S$	2·12	557	1683
	$6Li + Bi_2O_3 \rightarrow 3Li_2O + 2Bi$	2·04	646	2478
	$10Li + Bi_2Pb_2O_5 \rightarrow 5Li_2O + 2Bi + 2Pb$	2·00	546	2318
	$2Li + PbI_2 \rightarrow 2LiI + Pb$	1·87	211	997
	$4Li + FeS_2 \rightarrow 2Li_2S + Fe$	1·75	1273	2474
	$2Li + Cu_2S \rightarrow Li_2S + Cu$	1·74	559	1714

[a]Based on open circuit voltage of experimental cells. [b]Reactants and products assumed to be condensed phases (solids according to the systems under consideration). [c]Based on a reversible cell potential of 2·42 V.

本講演では、代表的な金属酸化物を用いた一次電池の現状，さらなる伸長のための技術課題，またリチウム二次電池，リチウム固体電解質電池の最近の動向について報告する。

3．3Ｖ系電池

3-1 MnO_2/Li電池

３Ｖ系電池についてMnO_2/Li電池を例にして述べる。反応機構($Mn^{IV}O_2 + Li \rightarrow Mn^{III}O_2(Li^+)$)[1]の解明とともに各種の電池形状，構造を持つ$MnO_2$/Li電池がニーズに応じて開発されてきた。扁平形は主に時計，電卓に、筒形はカメラ，ライト，メモリーバックアップ用に、細形は電子ウキに次に示すMnO_2/Li電池の優れた特徴を生かして使用されている。①高電圧及び高エネルギー密度 ②広い温度範囲で作動 ③小さな自己放電 ④高率放電特性 ⑤安全性と安定性 ⑥経済性 ⑦種々の形状 ⑧耐漏液

3-2 MnO_2/Li電池の高出力化

MnO_2/Li電池は扁平形の低出力用として開発されてきたが、現在高出力用としても用いられるが、さらなる高出力化のためには次の研究が必要である。①電池構造 ②電荷移動反応 ③リチウムイオンの電解液中及び固相中での拡散速度

当社で行なった高出力化の一例として、ＣＲ１５４００を挙げ次に示す。[2]

この電池は２ケ直列にして全自動カメラ用電池パック２ＣＲ５としてユーザー自身で交換可能な電池として販売されている。図１にCR15400の各種温度でのパルス放電特性を示す。７０℃という高温から－２０℃の低温、さらに－５０℃でも撮影が可能である。このようにMnO_2/Li電池は高出力電源としてアルカリマンガン電池の応用分野に拡がりつつある。又(CF)n/Li電池もMnO_2/Li電池と同様な傾向にある。

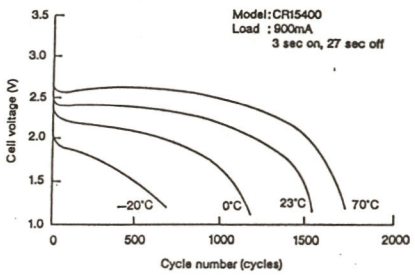


図１　ＣＲ１５４００のパルス放電特性

3-3 (CF)n/Li電池

フッ化炭素の種々化合物の反応機構の解明にともない我国で開発，実用化された電池であり、信頼性，安全性，電圧の平坦性に優れた電池として民生用機器に使用されている。

3-4 $SOCl_2$/Li電池

液体活物質である$SOCl_2$は刺激性の強い物質であるが、その放電電圧は３．６Ｖと３Ｖ系リチウム電池の中でも高く、主にメモリーバックアップ用に用いられている。

4．1.5Ｖ系電池

従来の１．５Ｖ系電池である水銀電池，アルカリマンガン電池，銀電池などは安全性及び保存性の観点より、高エネルギー密度で長期保存性に優れ、経済性が良く、しかも公害の心配のない１．５Ｖ系リチウム電池が要望されていた。正極活物質にはCuO,FeS_2,Bi_2O_3,Pb_3O_4,$Bi_2Pb_2O_5$等が考えられるが代表的な１．５Ｖ系はCuO/Li系及びFeS_2/Li系である。CuO/Li系では放電初期に電圧の低下する欠点があるが、FeS_2や$CuFeS_2$を添加し、混合正極活物質とすることによって、これらの欠点を改良した。長寿命，高信頼性のアナログウ

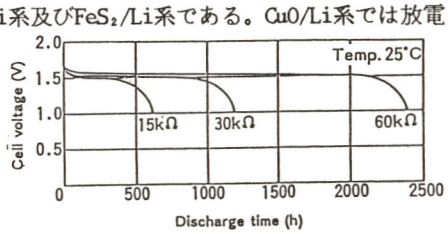


図２　CuO/Li電池(GR927)の放電特性

Hironosuke Ikeda, Nobuhiro Furukawa

オッチ用として実用化されているCuO/Li電池の放電特性を図2に示すが[3]、安定した放電曲線が得られている。

5．二次電池

5-1 開発状況

リチウム二次電池の開発状況は国外においては、初期にエクソンがTiS_2/Li-Alの扁平形電池と、最近ではモリエナジーがMoS_2/LiのＡＡ，Ｃサイズの電池をサンプル出荷、その他デュラセルのSO_2/Liなど筒形電池の開発が進んでいる。一方、国内においては松下電池がボタン形C/Li系で商品化段階にあり、その他の各社が種々の系を開発中である。図3に筒形電池の構造、図4に筒形電池のNi-Cd電池との比較を示す。二次電池の開発ポイントは、①高電圧で可逆性のよい正極活物質の選択②サイクルによるデンドライト発生の少ない可逆性のよい負極材料の開発③広い電位巾で分解重合等の副反応を起さない電解液の開発④電池構成やセパレータ材料の最適化が挙げられる。次にその詳細について述べる。

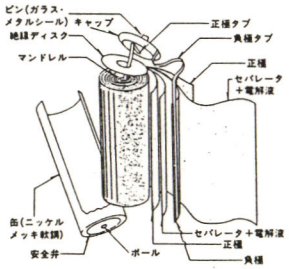


図3　モリセルの電池構造

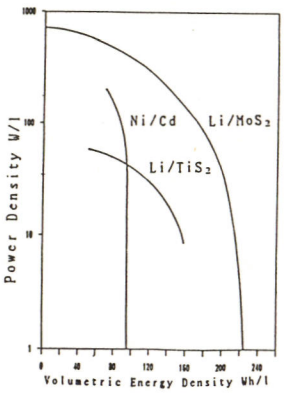


図4　筒形電池のエネルギー密度比較

5-2 負極材料

Li金属は電位，エネルギー密度の点では、負極材料として最適なものであるが充放電によりデンドライトの発生による内部短絡がサイクル寿命の限界となるため、その対策として、Li合金や比較的電位の卑な金属酸化物にLi^+のドープされた材料、例えば、Li_xMoO_2, Li_xWO_2, $Li_xFe_2O_3$を用いたRocking chair cell（図5）[4]やLi^+をドープしたカーボン材料など種々の検討がなされている。負極材料の開発ポイントは、①電位が卑で重量，体積当りのエネルギー密度が大な材料の選択 ②デンドライト発生や微粉化等のサイクルによる形状変化の少ない材料の開発が挙げられる。

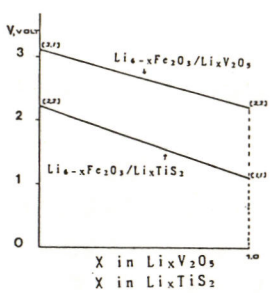


図5　Roking chair cell

いずれにせよ、負極材料は電解液との組み合わせにより、その特性も大きく変わり得るので、最適電解液の探索と併合して進められるべきと考えられる。

5-3 正極材料

リチウム二次電池の正極活物質として多くの物質が検討されているが、その代表的なものに層状構造或いはチャンネル構造を持つ無機化合物がある。これには、TiS_2，MoS_2，MnO_2，MoO_3，V_2O_5等が属し、充放電反応はリチウムイオンのドープ、脱ドープ反応に依っている。また最近、MoS_2，MoS_3，V_6O_{13}，Cr_3O_8，V_2O_5[5]等が非晶質材料として検討されている。この他に、前述したようなカーボン材料を用いた例もある．我々は更に高電圧，経済性の点からMnO_2の検討を行なっている。図6に各種結晶構造のMnO_2のサイクル特性を示す。この図から結晶構造によりサイクル特性に大きな差異がある事がわかる。正極材料の開発ポイントは、①高電圧で可逆性のよい材料の開発 ②電解液に対し、溶解のない安定な活物質の選択が挙げられる。

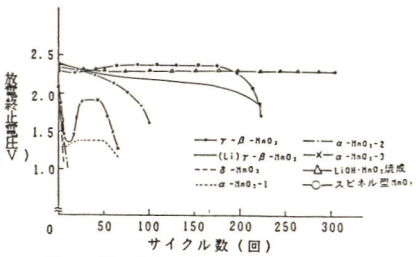


図6　種々結晶構造のMnO_2のサイクル特性

現在、各社により種々の正極材料が研究されているが、リチウム電池の高電圧，高エネルギー密度という特長を生かした正極材料の選択がポイントで、そのためには、貴な電位で安定な電解液の探索が必要となろう。

5－4 電解液

電解液は一次電池において放電特性、二次電池については充電効率の観点から種々の非水溶媒と種々の電解質を組み合わせた多くの系が検討されている。また最近では、ＰＥＯやＰＰＯなどの高分子にリチウム塩を複合したリチウムイオン導電性固体電解質の研究も活発化している。一次電池，二次電池の性能向上は負極，正極の開発とともに、新しい電解液の開発によるところが大きいと考えられる。電解液の開発ポイントは①負極正極材料に対し、安定な材料 ②充放電時に分解，重合の副反応を起こさない、広い電位巾を有する電解液の選択が挙げられる。

6．結論

リチウム電池の正極活物質として一次電池では２～３の活物質に絞られ今後は、より広範囲な応用に展開されるべく電池構成面や、電荷移動反応，固相拡散の基礎的な問題に戻った研究が必要となる。また二次電池では、現在は電極材料の選択段階であり、この段階では、正極活物質の結晶構造や、負極皮膜といったミクロな視点に立った研究が重要で、近い将来この成果が一次電池にもフィードバックされることにより本格的なリチウム電池時代が到来することを確信している。

参考文献

1）H. Ikeda et al., "Manganese Dioxide Symposium" Vol. 1. 384 (1975).

2）H. Ikeda et al., Extended Abstracts of the Electrochem. Soc. Meeting (1986).

3）古川修弘，電池技術委員会資料61-2 (1986).

4）B. Scrosati et al., J. Power Sources, 8, 289 (1982).

5）A. J. Jacobsen etal., J. Electrochem. Soc., 126, 2277 (1979).

C3S6

電力貯蔵用電池

大阪工業技術試験所　高橋祥夫

1．はじめに

電力は貯蔵が困難なため，需給の同時性が特徴とされてきた．そのため年間のピーク負荷に見合う発電設備が必要となるが，近年，負荷率（平均電力と最大電力の比）が低下し続けており，今後もこの傾向が続くものと予想されている．一方，電源構成は従来の石油火力を中心としたものから，原子力を主力としたものに移行しつつある．このことは，経済性と高効率維持の両面から一定の出力を保っての発電が必要とされる設備が増えてきたことを意味する．

このようなことから，電力貯蔵設備を電力系統に導入することによって，発電設備の効率的使用ならびに全発電システムの運用効率の向上を図ることが要請されるようになってきた．

工業技術院ではこのようなニーズに応えて，昭和55年度から65年度（実際は66年度まで延長の見込み）までの予定で『新型電池電力貯蔵システム』プロジェクトを実施している．61年度は10kW級新型電池の開発が終了し，1000kW級パイロットプラントの試作運転研究へと開発ステージが移行する時期に当たる．そのため，プロジェクト全体について第二次中間評価が行われることになった．この中でとくに新型電池の研究開発に関しては，現在開発が進められている4方式について評価試験を行うことにより，スケールアップや開発目標達成の可能性を評価することが必要となった．そのため，各10kW級新型電池の評価試験が，61年9月から12月にかけて当所で実施された（寿命試験は現在も電池開発先で継続中）．本稿ではこの試験結果を中心に本プロジェクトの進捗状況を述べ，また海外での開発状況についても紹介する．

2．新型電池の第二次中間評価試験結果

評価試験結果をプロジェクトの最終開発目標性能と対比して表1に，電池効率，総合エネルギー効率及び体積当たりエネルギー密度と負荷率との関係を図1～3示した．これらにみられるように試験結果は各電池とも概ね良好であり，現在までの開発が順調に推移していることを示している．これらの試験結果，経済性及び1000kWパイロットプラントの概念設計案等を工業技術院で慎重に評価した結果，各電池ともスケールアップならびに開発目標の達成可能性が充分にあるものと結論された．その結果，62年度からさらに4方式並行して大規模電力貯蔵システムの基本構成単位となる60kW級モジュール電池の開発に進むことになった

表1．『新型電池電力貯蔵システム』プロジェクトの目標性能と第二次中間評価試験結果との対比表

試験評価項目	目標性能	第二次中間評価試験結果			
		ナトリウム－硫黄電池	亜鉛－塩素電池	亜鉛－臭素電池	レドックスフロー電池
1．容量 基準充放電時間	各8時間	充電　8時間 放電　8時間26分	充電　8時間 放電　8時間1分	充電　8時間 放電　8時間22分	充電　8時間 放電　8時間21分
2．総合エネルギー効率η_T	70%以上	77．1%	65．7%	71．1%	69．4%
3．エネルギー密度*1 設置面積当たり（kWh/m²） 体積当たり（kWh/m³） 重量当たり（Wh/kg）	一次・配電用変電所等において設置可能なこと	 52．4 26．8 42．6	 33．6 14．9 29．1	 37．5 22．4 28．0	 5．0 3．3 6．3
4．寿命特性 充放電サイクル数 充放電サイクル数*2 （1kW級電池）	1500サイクル以上 500サイクル以上	75サイクルにおいて η_T＝77．5% 956サイクル（継続中）	75サイクルにおいて η_T＝65．8% 671サイクル	75サイクルにおいて η_T＝68．8% 540サイクル	75サイクルにおいて η_T＝66．5% 760サイクル（継続中）
5．自己放電率（容量減少率）	1週間放置後5%以下	0．0%	4．5%	7．4%	5．4%
6．起動・停止時間	各5分以内	各1秒以内	起動2分以内，停止1秒以内	各1秒以内	各1秒以内
7．充放電切り換え時間	10分以内	充電→放電　1秒以内 放電→充電　1秒以内	充電→放電　2分以内 放電→充電77分以内	充電→放電　1秒以内 放電→充電　1秒以内	充電→放電　1秒以内 放電→充電　1秒以内
8．負荷応答性*3（暖機状態で）	10%／秒以上	10%／1．2ms以上	10%／0．9ms以上	10%／0．9ms以上	10%／1．1ms以上
9．絶縁性（直流絶縁耐力）	DC3000V，1分間の印加に耐えること	DC3000V，1分間の印加で断熱材部に絶縁破壊を生じた。	DC3000V，1分間の印加に耐えた。	DC3000V，1分間の印加に耐えた。	DC3000V，1分間の印加に耐えた。
10．負荷率 6時間率 4時間率	対応可能なこと 対応可能なこと	対応可能（η_T＝76．3%） 対応可能（η_T＝73．5%）	対応可能（η_T＝60．5%） 対応可能（η_T＝60．5%）	対応可能（η_T＝68．3%） 対応可能（η_T＝66．5%）	対応可能（η_T＝61．6%） 対応可能（η_T＝52．3%）
11．電圧変動幅 充電時 放電時	30%以下 30%以下	11．8% 14．2%	7．5% 24．5%	19．9% 15．5%	18．7% 24．8%
12．待機エネルギー 暖待機時 冷待機時	定格容量の 5%／日以下 1%／日以下	 19．4% 0．0%	 0．7% 0．0%	 0．0% 0．0%	 25．1% 0．0%
13．安全性，環境適合性	すべての環境基準（法令）を満足すること	SO_2検出されず（電池室の内外とも）	Cl_2検出されず（電池室の外において）	Br_2検出されず（電池室の外において）	HCl検出されず（電池室の内外とも）

注　＊1：基準となる容量＝放電容量－放電時の補機動力量，　＊2：2台の試験電池のうち，良い方のデータ
＊3：出力が定格の10%から90%に到達する時間の8分の1の値（放電時の充放電試験装置の応答時間を含む値）

S．Takahashi

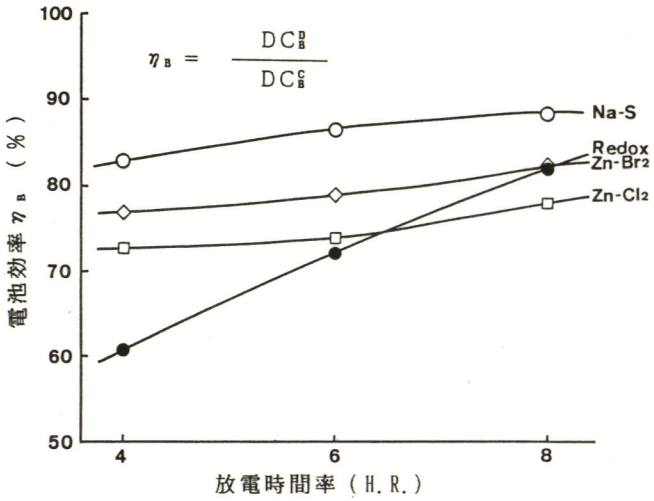


図1．電池効率と放電時間率との関係

DC_B^D：直流放電電力量，DC_B^C：直流充電電力量

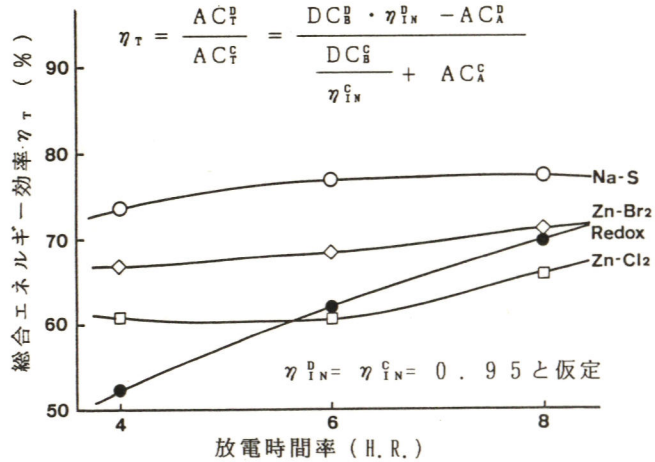


図2．総合エネルギー効率と放電時間率との関係

AC_T^D：交流放電電力量，AC_T^C：交流充電電力量

AC_A^D：放電時補機用電力量，AC_A^C：充電時補機用電力量

η_{IN}^D：放電時インバータ効率，η_{IN}^C：充電時インバータ効率

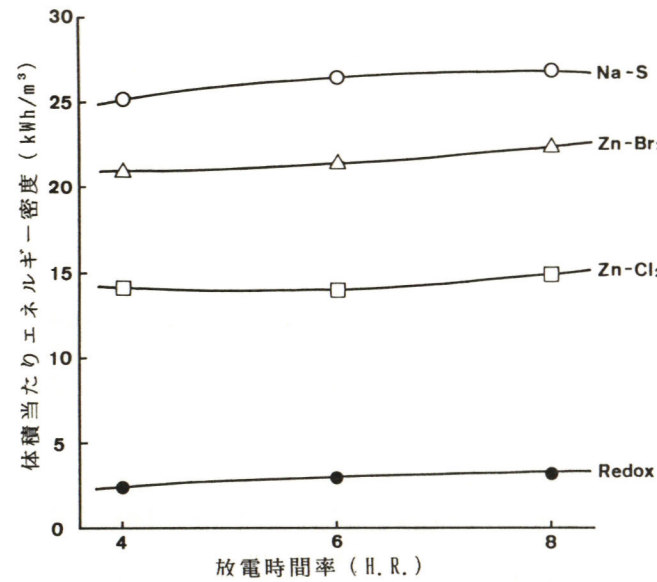


図3．体積当たりエネルギー密度と放電時間率との関係

3．システム試験

本プロジェクトの中で，電池を電力貯蔵用に使用する場合の運転制御特性の検証や保守管理手法の確立を目的として，システム技術の研究開発が実施されている．そのためのシステム試験施設が関西電力㈱の巽変電所に設置され，61年10月から1000kW（4000kWh）の鉛蓄電池を用いた交流系統との連系試験が行われている．すでに基本性能，定常運転特性，高調波特性などのデータが順調に出つつある．これらは65年度から予定されている新型電池のパイロットプラントの試作運転研究を円滑に実施する上で大いに役立つことが期待される．

4．海外における開発状況

電力貯蔵用を目指して開発されている新型電池には，ナトリウム－硫黄（Beta Power社―米，Chloride Silent Power 社―英，Beta R & D―英），亜鉛－塩素（Energy Development Associates社―米），亜鉛－臭素（Energy Research Corp.―米，GEL 社―米）及びレドックス・フロー型(Siemens社―西独）などがある．開発された電池の規模としては，Energy Development Associates 社で製作され，1984 年にBEST(Battery Energy Storage Test) 施設で試験された500kWhの亜鉛－塩素が最大であり，Beta Power 社（Ford社とCeramatec 社）の100kWhのナトリウム－硫黄(675サイクルの寿命試験実施）や GEL社で製作されDuke Powers社で試験された80kWh の亜鉛－臭素（約200 サイクルの寿命試験実施）がそれに次ぐ．その他の電池はまだ開発が小規模の段階に止まっている．

一方，鉛蓄電池を使用した研究用ないしは実用電力貯蔵設備に関しては，次のような状況にある．米国では500kWhの鉛蓄電池が1986年からBEST施設で試験されている．またEPRI（電力研究所）のプロジェクトの一つとして，現在南カリフォルニアエジソン電力会社の変電所構内に10MW(50MWh)の電力貯蔵設備が建設されており，1987年12月から実系統連系試験が開始される予定になっている．また西ベルリン電力会社では17MW(14.4MWh）の電力貯蔵設備を建設した．これは西ベルリンの電力系統が孤立した状態にあるため，電源脱落時の瞬動予備力及び周波数制御用として実用を目指したものであり，現在試運転が行われている模様である．

5．おわりに

米国からかなり遅れて始まった我が国の電力貯蔵用を目指した新型電池の開発もすでに６年半を経過した．米国では技術政策の変更による開発の停滞があったとはいえ，我が国の電力貯蔵用新型電池の開発技術水準はすでに米国のそれを上回ったように見受けられる．

これら新型電池の開発が順調に進み，信頼性，環境安全性及び経済性が確立されれば，本来の電力貯蔵用として実用化されるだけではなく，電気自動車の動力源，無停電電源などへの適用も可能となろう．

C3S7

燃料電池発電

大阪工業技術試験所　無機機能材料部　燃料電池研究室　児玉皓雄

１．はじめに

燃料電池は、１８３９年にイギリスのＧｒｏｖｅが行ったガス電池の実験に始まるとされている。しかし、その研究が活発に行われるようになったのは、アメリカの宇宙船用電源として燃料電池が利用されるようになった１９６０年代である。そして、燃料電池を民生用に利用しようとした研究が１９７０年代半ばから始まり現在に至っている。

燃料電池は連続的に供給される燃料のもつ化学エネルギーを電気化学反応によって直接電気エネルギーに変換する装置である。だが、しばしばその名称から乾電池や、鉛蓄電池にのような“電気の溜池”としての電池と混同される。その意味では“燃料電池発電”の代わりに、水力、火力、原子力に続く新しい第４の電源として“化学力発電”と呼ぶのがよいのかも知れない。この燃料電池による発電は、従来の火力発電や原子力発電とは全く異なった原理により発電するため、新しい発電方式として従来では考えられない多くの特徴を示す。ここでは燃料電池の種類、発電システムの特徴について紹介すると共に開発の現状について述べる。

２．燃料電池の種類

燃料電池の分類の方法には幾通り（作動温度、燃料種等）かあるが、ここでは使用する電解質の種類による分類方法に従って以下に説明する。

（１）リン酸型燃料電池（ Phosphoric Acid Fuel Cell ： ＰＡＦＣ ）

電解質としてリン酸（H_3PO_4）を用いるもので、運転温度は２００℃前後である。比較的低温であることから、電極反応を促進するために白金系の電極触媒が必要となる。燃料ガス、酸化剤ガス中のCO_2は問題とならない。その開発レベルから第Ｉ世代の燃料電池と呼ばれる。

（２）溶融炭酸塩型燃料電池（ Molten Carbonate Fuel Cell ： ＭＣＦＣ ）

電解質として、リチウム、カリウム等の炭酸塩を用いるもので、運転温度は６００～７００℃程度である。この温度では電極反応がスムーズに進行するので、白金等の電極触媒を必要としない。また、燃料ガスとしてＣＯ等の使用が可能である。さらに、高品位の排熱の利用が可能である。その開発レベルから第Ⅱ世代の燃料電池と呼ばれる。

（３）固体電解質型燃料電池（ Solid Oxide Fuel Cell ： ＳＯＦＣ ）

酸化物イオン導電性固体電解質（安定化ジルコニア）を用いる場合には、１，０００℃位が作動温度として好都合となる。米国と我が国で過去１０年以上、地道な研究開発が進んでいるが、実用化に至るまでには数多くの課題が残っている。その開発レベルから第Ⅲ世代の燃料電池と呼ばれる。

（４）アルカリ型燃料電池

電解質として水酸化カリウムを用いる場合の作動温度は５０～１５０℃である。この系の最大の欠点は燃料及び酸化剤の中に微量でも二酸化炭素を含んではならないことである。二酸化炭素は水酸化カリウムと反応して炭酸カリウムを生成し、これが電池の特性を大幅に劣化させるからである。しかしアポロ宇宙船やスペースシャトル用の電源として、この系の燃料電池は既に実用されている。しかし、純粋な水素と酸素が得られる宇宙船以外にその用途を求めるためには、徹底したコスト低減を図り、副生水素などの適当な燃料供給源を有するサイトを探す必要がある。

（５）その他

その他これまで提案された電解質として、硫酸、固体高分子膜電解質、超強酸などが列挙できるが、それぞれ問題を抱えており、特殊用途以外はそれほど関心が持たれていない。

３．燃料電池発電システムとその特徴

燃料電池を発電装置として用いるためには、燃料電池本体の他に、水素或いは一酸化炭素を原燃料（ナフサ、ＬＮＧ、メタノール、石炭等）から製造するための改質装置、直流を使いやすい交流に変換するためのインバータ、排熱の高次利用を図るための熱交換器、その他循環ポンプ等の補機システム、更にこれら全てを監視し正常に作動させるための制御システムを備えておく必要がある。図１に発電システムの構成を示す。電解工業などの直流で利用できる用途には、インバータは不必要であることはもちろんである。この場合、コスト低減が図れ、システムが簡略化され、電力変換効率も向上する。また電池の種類（例えばＭＣＦＣ等の高温作動の燃料電池）によっては、排熱レベルが非常に高いため、通常のタービン発電機によるボトミング・サイクルを付加して、電力変換効率の向上を図る。

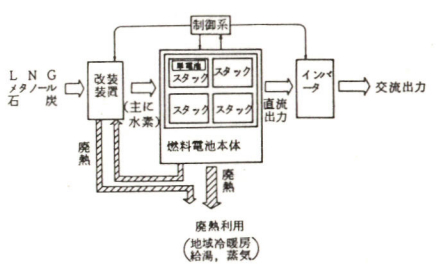


図１　燃料電池発電システムの構成

以下に燃料電池発電システムの特徴を列記する。

①　発電効率が高い：従来の火力による発電方式はカルノー・サイクルによるため発電効率の上限が抑えられ、せいぜい４０％の効率であるが、燃料電池の場合、電気化学過程による発電のため、理論的にはほぼ１００％の効率が導かれる。実際の効率はリン酸型燃料電池の場合４０～４５％であるが、効率を向上させる余地が十分にある。

②　熱併給システムである：一般に高温の良質な水蒸気が得られ、地域の冷暖房や給湯用として、電力のほかに熱も供給可

Teruo Kodama

能ないわゆる熱併給発電ができる。

③　環境保全性が良好である：燃料電池から排出される物質は、電池本体からの水と空気のほかには、燃料改質装置からのものだけである。また、機械的部分が少ないため、騒音も低く抑えることができる。このため、都市近郊や都市内へ分散して配置することが可能であり、送配電設備が軽減され、送配電ロスも減少できるなどの種々の利点（クレジット）を生む。

④　モジュール構成である：燃料電池は単電池を単位として、繰り返し積み上げてゆく構造（モジュール構造）を持つので、従来の発電設備のように設置場所で建設する必要はなく、工場で量産することが可能となる。例えば、スタック段階で工場生産して、後はトラック輸送により現地で組み立てを行うだけでよい。これにより、建設期間も短くてすむという利点が生ずる。更に、まずその時点で必要な発電容量のものを設置しておき、後に必要とあらば電力需要に見合ったスタック数を増設することもできる。これにより過剰な予備力を持つことなく、最も効率のよい電源計画を立てることができる。

⑤　効率が設備の規模に影響されない：効率が単電池の電圧あるいはせいぜいスタック規模で決定されることの結果であり、いわゆるスケール・メリットがないことが逆に電池の特徴である。このことは、１０万～１００万kWの大規模な発電所でも、数万kWの分散設置（都市内設置）型ひいては１００kW規模のオンサイト設置型としても高い効率を保ったまま利用できることになり、従来の発電設備にない新しい利点を得ることになる。

⑥　効率が部分的な負荷運転によって変化しない：従来の発電設備はそれが持つ最大容量付近の運転（１００％）で最大の効率となり、部分運転では効率が減少するのが一般的である。例えばガスタービン複合発電の場合は、５０％の部分負荷時の効率は１００％負荷運転時の効率の約８５％の効率にしかならない。一方、燃料電池の場合は２５～１００％の部分負荷運転に対してほぼ一定の効率を示す。この事は、中間負荷やピーク負荷時に燃料電池を用いることが可能であることを意味している。

⑦　燃料多様化が可能である：燃料電池は主に水素を燃料とするが、この水素を製造するため、種々の原燃料が候補に挙がっている。すなわち、ナフサ、天然ガス、メタノールなどは改質装置を通して、水素リッチな燃料に改質される。また、石炭は石炭ガス化装置を通して水素と一酸化炭素とからなる燃料に改質される。

このように水素源と適当な改質装置があれば発電できるため、燃料の多様化が可能な発電設備の一つとして注目されている。

燃料電池は、上述のように従来の発電設備では考えられない特徴を持っているため、多種多様な用途への適用が考えられている。すなわち、

①　電気事業用として、数万kWの分散設置用電源・数十万kW規模の火力代替用電源への適用が考えられる。

②　業務用又は産業用のオンサイト型として、数十～数百kWの自家発電への適用が考えられる。

分散設置、オンサイト用の場合、地域また業務用の給湯・冷暖房用として、燃料電池の高品位な排熱が利用できるとすれば、８０％以上の総合熱効率が得られることになる。

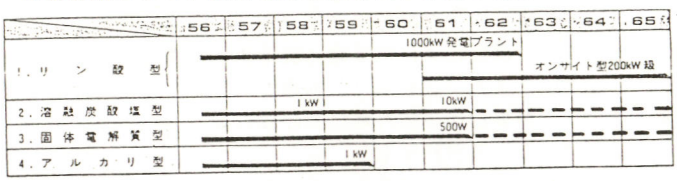


図　２．ムーンライト計画における燃料電池の開発スケジュール

４．燃料電池の開発状況

燃料電池の開発は、主に米国において主導的に進められてきた。開発はＰＡＦＣを中心に進められてきた。現在、ＧＲＩ（Gas Research Institute)を中心にＩＦＣ社（International Fuel Cell社）が４０kWのオンサイト用実証機を４９基製造し、この内２台は東京ガス、大阪ガスに供与されて、それぞれ科学万博会場（現在、池袋のホテル）及び堺市内のレストランに設置されフィールド・テストを行っているところである。（ＧＲＩ計画）

また、ＤＯＥ（Department of Energy）とＥＰＲＩ（Electric Power Research Institute）が中心となり、やはりＩＦＣ社が４.５ＭＷのＰＡＦＣプラントを作り、１つはニューヨークのコンソリテーティッド・エジソン社、他の１つは改良型で東京電力の五井火力発電所に併設され、実証試験を行った。更にＷＨ社（Westinghouse社)ではの空冷式ＰＡＦＣプラントの設計を行っており、ＩＦＣ社では引続き１１ＭＷの水冷式ＰＡＦＣプラントの設計を行っている。ＭＣＦＣについては、ＤＯＥ、ＥＰＲＩを中心にＩＦＣ社で2kWスタックを製作、試験を行い、現在２０kW級スタックの開発を鋭意進めている。ＳＯＦＣはＤＯＥとＷＨが数百Ｗ規模で要素開発を行っている。

一方、我が国においても自主技術を目指して、昭和５６年度からムーンライト計画の一環として「燃料電池発電技術の研究開発」に着手し、６ヵ年計画で約１１０億円の資金を投入、官民共同で開発を進めている。表３に開発スケジュールを示す。ＰＡＦＣについては、６１年度に１ＭＷ発電プラントを製作、６２年度までにその実証試験を行うことになっている。また６１年度から新たに２００kW級のオンサイト用ＰＡＦＣを２基開発し、１つは離島用、他の１つは業務用として、６５年度に実証試験を行う予定である。開発に参加している機関は日立、東芝、富士、三菱、電力中央研究所（電中研）で工業技術院・ムーンライト計画推進室が全体を統御し、計画の進行管理は新エネルギー総合開発機構（New Energy Development Organization：ＮＥＤＯ）が行っている。

ＭＣＦＣについては、５９年度1kW級、６１年度に１０kW級スタックの評価を行い、その結果により、６２年度以後石炭の有効利用を目指したＭＣＦＣを中心とした計画を展開することになる。開発には日立・東芝・三菱・富士・石川島播磨重工業が参画してＮＥＤＯが進行管理を行っている。また材料開発と評価技術の一部は大阪工業技術試験所（大工試）が、システム解析と評価技術は電中研が担当している。ＳＯＦＣは基礎技術の蓄積を行っており、電子技術総合研究所が担当している。

いずれにしても、米国と我が国の技術格差は約５年位あると言われているが、現在、その差を埋めるためのあらゆる努力が払われている。

D 会 場

D 102～D 132
D 201～D 213
D 301～D 324

D 102

層状粘土化合物のイオン伝導性

化学技術研究所　○川田達也、横川晴美、土器屋正之

【目的】　モンモリロナイト等の層状粘土化合物は、層間に陽イオンを含み、これが水溶液中でイオン交換することが知られている。我々はこれら層状粘土化合物とその誘導体、及びアルカリ金属塩との混合物のイオン伝導性について検討を行った。

【方法】　試料には、出発原料として層間にNa^+を含む合成モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製）・合成雲母（トピー工業（株）製）を使用し、これらをLi^+、NH_4^+の水溶液でイオン交換処理してそれぞれの誘導体を得た。また、Na、Li、NH_4 塩の水溶液中にこれらの粘土化合物を懸濁、乾燥して混合物試料を得た。測定においては、試料を5 ton/cm² でペレット状（径 1.0 cm）に加圧成型し、両面にPt／Pd電極を蒸着したものを用い、インピーダンス・アナライザによって導電率を測定した。

【結果】　図1にLi-モンモリロナイトについて得られた複素インピーダンス・プロットの一例を示す。低周波数側でみられる直線部分は電極界面でのインピーダンスを示すと考えられるので図中の矢印の点をこの試料の抵抗値とした。図2にはLi 型モンモリロナイト及びLiI/モンモリロナイト混合物についての導電率の測定結果を示した。モンモリロナイト自体の導電率は低く、層間陽イオンの動きは、β－アルミナのようには速くないと考えられる。しかしLiIとの混合物においては比較的高い導電率を得ることができた。

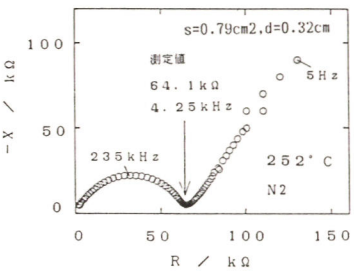


図1　Li－モンモリロナイト・ペレットの複素インピーダンスプロット

Liang[1]らによるとLiI/γ-Al_2O_3混合物ではLiI単独の場合に較べ導電率が増大するとしているが、本系でもこれと同様の現象がおきているものと考えられる。Na^+、NH_4^+イオンについても同様に、粘土化合物単体での導電率は低く、それぞれの塩との混合物において粒界促進効果がみとめられた。但し、NH_4^+イオンの場合、乾燥雰囲気中では水分の蒸発に伴って導電率が急激に減少するため、実用上は問題があると思われる。

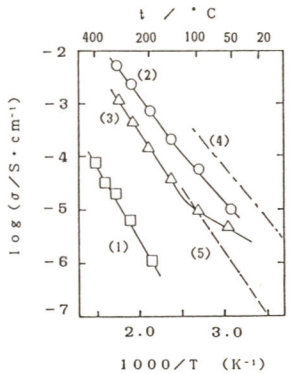


図2

Li／モンモリロナイト系の導電率

(1) Li-モンモリロナイト
(2) LiI(50wt%)/モンモリロナイト 混合物
(3) LiI(50wt%)/γ-Al_2O_3 混合物
(4) LiI(60mol%)/γ-Al_2O_3 混合物[1]
(5) LiI多結晶[2]

1) C.C.Liang,J.Electrochem.Soc.,**120**,1289,(1973)
2) C.R.Schlaikjer and C.C.Liang,ibid.,**118**,1447(1971)

T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya

D 103

CeO_2-希土類金属酸化物系酸素イオン導電体における添加物の効果

（九大総理工）　○八尋秀典、江口ゆかり、江口浩一、荒井弘通

1．緒言　我々は以前に蛍石型構造を持つCeO_2にアルカリ土類酸化物を添加した系における酸素イオン導電性について報告した。本研究はCeO_2に$SmO_{1.5}$をはじめ希土類酸化物を添加した試料の結晶構造、酸素イオン導電性を測定し添加物の効果について検討し、アルカリ土類酸化物添加系と比較を行なった。

2．実験　原料酸化物を混合後 1300 °Cで焼成し、ディスク状に成形したものを 1650 °Cで15時間焼結して試料を得た。試料の結晶構造は粉末X線回折法により、欠陥構造は電子天秤により測定した。また濃淡電池法により酸素イオン輸率を、直流四端子法により導電率の温度及び酸素分圧依存性を求めた。

3．結果及び考察　CeO_2に各種希土類酸化物を添加し、固溶にともなう格子定数の変化を測定した。Ce^{4+}とのイオン半径の差が小さな希土類を添加するほど格子定数はCeO_2単独試料に近く、また固溶量は多かった。Fig.1に CeO_2-希土類酸化物系の空気中における酸素イオン導電率のアレニウスプロットを示す。各試料ともCeO_2の蛍石型構造への置換固溶により、CeO_2単独試料や安定化ジルコニアに比べσiははるかに高く、特に、Sm_2O_3添加系はCeO_2系酸化物固溶体中で最も高い σiを示すことがわかった。希土類添加系は一般にアルカリ土類添加系よりも固溶量は大きい。しかし固溶限界内においてもは添加量 5-15atm%でσiは最高となり、より多く固溶してもσiは徐々に低下した。Fig.2にCeO_2-Sm_2O_3及びCeO_2-CaO系の導電率の酸素分圧依存性を示した。高酸素分圧下ではイオン伝導領域にあり導電率は一定となるが、低酸素分圧下では格子酸素の脱離に伴いn型半導性が現われ導電率は増加した。希土類酸化物添加系はアルカリ土類酸化物添加系に比べてイオン伝導領域が低酸素分圧まで拡大した。低酸素分圧下における重量分析よりCeO_2-Sm_2O_3系はCeO_2-CaO系に比べ格子酸素の脱離に伴う重量減少は小さいため難還元性であることが明らかになった。Sm_2O_3は 3価のイオンでしかもCeO_2と類似の希土類C型の結晶構造をとるのに対し、CaOは 2価のイオンで岩塩型構造をとるため、CeO_2格子への安定な固溶は希土類添加系の方が大きく、セリウムの還元による酸素の脱離を抑制する要因となると考えられる。

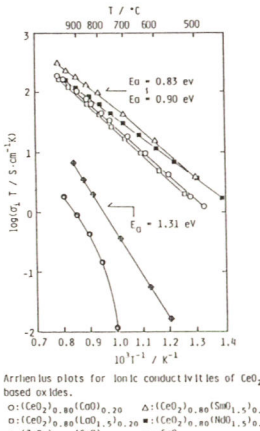


Fig. 1 Arrhenius plots for ionic conductivities of CeO_2-based oxides.
○:$(CeO_2)_{0.80}(CaO)_{0.20}$　△:$(CeO_2)_{0.80}(SmO_{1.5})_{0.20}$
□:$(CeO_2)_{0.80}(LaO_{1.5})_{0.20}$　■:$(CeO_2)_{0.80}(NdO_{1.5})_{0.20}$
◆:$(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$　●: CeO_2

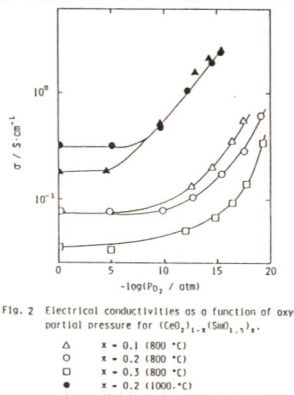


Fig. 2 Electrical conductivities as a function of oxygen partial pressure for $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$.
△　x = 0.1 (800 °C)
○　x = 0.2 (800 °C)
□　x = 0.3 (800 °C)
●　x = 0.2 (1000 °C)
▲　$(CeO_2)_{0.80}(CaO)_{0.20}$ (1000 °C)

Hidenori YAHIRO, Yukari EGUCHI, Koichi EGUCHI, Hiromichi ARAI

D104

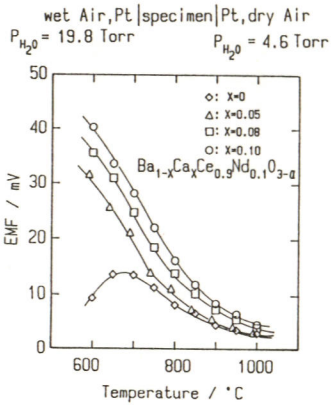
$BaCeO_3$ 系セラミックスのプロトン導電性におよぼす添加物の影響

鳥取大学　工学部　○矢嶋　保　岩原弘育　内田裕之

1．緒言　先に、当研究室では$BaCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ (M-Nd,La,Y)系焼結体が、高温、水素または水蒸気の存在下でかなりのプロトン導電性を示すことを報告した[1]。その導電機構は、$SrCeO_3$系プロトン導電体の導電機構よりも複雑で、この焼結体のおかれた雰囲気や温度によってはプロトン以外に酸化物イオンも導電にあずかることが明らかになっている[2]。本研究では、格子に歪みをもたせ、酸化物イオン導電性を低下させる目的で$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$の一部を$Ca^{2+}$で置換し、そのプロトン導電性と酸化物イオン導電性がどのように変化するかを検討した。

2．実験　試料には、1520 ℃、10時間、空気中で焼成した$Ba_{1-x}Ca_xCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$ (X=0 - 0.1)なる組成の緻密な焼結体を用いた。導電率の測定は電極としては白金を用い、10kHz交流二端子法で行った。試料焼結体を電解質とした水蒸気濃淡電池および酸素濃淡電池の起電力応答より各導電種の輸率を決定した。また、電子式湿度センサを用いて、水素燃料電池の両極での水蒸気発生量を測定し、イオン導電のうちプロトンと酸化物イオン伝導の割合を検討した。

3．結果　X線回折の結果、少なくとも、X=0.1まではCa^{2+}が固溶することが明らかになった。図に示したように水蒸気濃淡電池ではCa^{2+}のドープ量の増加に伴い起電力の増加が見られ、X=0 のものが600℃で約12mV であるのに対し、X=0.1のものは40mV近い起電力を示した。また、酸素濃淡電池ではCa^{2+}のドープ量の増加に伴い起電力の低下が見られた。これらの結果は、$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$ のBa^{2+} の一部をCa^{2+}で置換すると、試料中のプロトン輸率は増大し、酸化物イオン輸率は低下することを示唆するものである。そこで、このことをより直接的に証明するために水素燃料電池の放電時に生じる両極の水蒸気発生量を測定した。この電池において、純粋なプロトン導電体の場合には、カソードにのみ水蒸気が発生し、純粋な酸化物イオン導電体の場合には、アノードにのみ水蒸気が発生するが、プロトンと酸化物イオンが同時に導電にあずかると両極に水蒸気が発生するはずである。実験の結果、各温度における水蒸気発生量はCa^{2+}のドープ量が多くなるにつれてアノードでは減少し、カソードでは増大した。この結果は、先の濃淡電池の結果と良く一致し、$BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\alpha}$の$Ba^{2+}$の一部を$Ca^{2+}$で置換して結晶の対称性を低下させようとすると、酸化物イオン導電性がかなり低下しプロトン導電性を増大させ得ることが明らかになった。



図、水蒸気濃淡電池の起電力

1）岩原、内田ら、第52回電気化学会予稿集　P.213
2）内田、岩原ら、第26回電池討論会予稿集　P.157

T．YAJIMA　H．IWAHARA　H．UCHIDA

D105

リン酸塩及びバナジン酸塩を母体とした焼結体の二価カチオン導電性

鳥取大学工学部　江坂享男、小幡仁、岩原弘育

1．目的　これまで各種のカチオン導電性固体の研究が行われてきているが、二価以上のカチオンの導電体については、β－アルミナ型以外には良好なものは知られていない。本研究ではジルコン型の比較的疎な結晶構造を持つYPO_4やYVO_4を母体として、これに各種の二価金属イオンを添加した焼結体を調製しこれらが二価カチオン導電性を示すか否かを検討した。

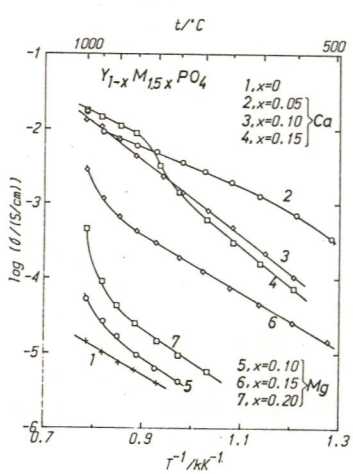
2．実験　母体物質のYPO_4とYVO_4は、それぞれY_2O_3とリン酸、及びY_2O_3とV_2O_5から合成した。これらにMg,Zn,Caなどのリン酸塩、バナジン酸塩を組成比を変えて混合したのち、600℃～800℃で5時間焼成した。これを粉砕して2 ton/cm² でペレット状に加工し、再度 900℃～1100℃で10時間焼成した。試料の結晶相はX線回折により同定した。また、白金を電極とした試料について、2端子複素インピーダンス法により導電率を測定すると共に、電解法によりイオン導電性についての検討を行った。

3．結果　得られた試料のうち、バナジン酸塩を母体としたものは、一般的に軟らかく、多くのものが混合相を示した。これに対しリン酸塩を母体としたものでは、Ca,Mg を添加した場合堅くて母体と同じ結晶構造の焼結体試料が得られた。

図には、YPO_4を母体とした焼結体($Y_{1-x}M_{1.5x}PO_4$)の導電率をアレニウスプロットの形で示した。YPO_4単独では、1000℃でも10^{-5} Scm^{-1}程度の低い導電率しか示さないが、添加物を加えると導電率は増大し、特にCaを添加した場合には X= 0.05 で約3桁上昇した。

これらの導電体中の導電種としては、その固体を構成する各種のカチオン、酸化物イオン及び電子が考えられる。Caを含む試料焼結体について、Tubandt の電解法を試みた結果、カソード側では白い固体の析出が認められた。X線回折により、これはCaO であることが分かった。また、カソード側試料とアノード側試料では、それぞれCa^{2+}イオンが移動したと仮定した場合の通電電気量に、ほぼ対応した重量増加と重量減少が観測された。このような変化は、試料中の導電が主として添加したカルシウムイオンによって行われていることを示すものである。図に示したように$Y_{0.95}Ca_{0.075}PO_4$は800℃で 5×10^{-3} Scm^{-1}という比較的高いカルシウムイオン導電率をもっている。

Mg を含む試料についても同様に検討したところ、これらがマグネシウムイオンの導電体であることがわかった。



T．Esaka，　H．Obata，　H．Iwahara

D 106

$Na_{1+2x}Zr_{2-x}Mg_xP_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$) の導電率

大阪工業技術試験所　○浅井　孝，中村　治

1．目的　NASICON ($Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$) は、$NaZr_2(PO_4)_3$ と $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ をそれぞれ端成分とする固溶系 ($0 \leq x \leq 3$) で表わされ、$x=2$ のとき最大の Na^+ 導電率を示す。$NaZr_2(PO_4)_3$ の導電率は低いが、Zr^{4+} のサイトを他の3価あるいは2価金属イオンで置換して、可動 Na^+ を増加させることにより導電率を向上させることが試みられている。本報告は Mg^{2+} を導入した $Na_{1+x}Zr_{2-x}Mg_x(PO_4)_3$ の系における結晶相と導電率の関連性を調べることを目的とした。

2．方法　試料の調製は Na_2CO_3、$NH_4H_2PO_4$、$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$、$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の各水溶液を所定の組成に混合し、80°C で1昼夜乾燥後粉砕したものを出発原料とした。仮焼は500°C、1hr行いDTA測定を行った。950°C、5hr焼成したものについてX線回折による結晶相の同定、格子定数の測定を行った。導電率の測定は電極として金蒸着を行い、インピーダンスメータ HP4800Aにより5Hz～500KHz、室温から400°Cまで行った。

3．結果　$NaZr_2(PO_4)_3$ タイプの結晶構造には Na^+ の占め得るサイトが4つ存在することが知られている。そこで $Na_{1+2x}Zr_{2-x}Mg_x(PO_4)_3$ の組成で x を0～1.5まで変えて試料を調製した。500°C 仮焼試料のDTA曲線を図1に示した。$0 \leq x \leq 1$ の試料では発熱ピークが認められ、x の増加と共に低温側に移行していくことが認められた。ピーク前後の温度でのX線回折図形から、$NaZr_2(PO_4)_3$ タイプへの結晶化によることが認められた。$x>1$ の試料では発熱ピークが認められず、800°C付近に小さい吸熱ピークが現われ、部分的な分解あるいは融解によると推定される。これらの試料では $NaZr_2(PO_4)_3$ の単一相が得られなかった。単一相が得られた $0 \leq x \leq 1$ の950°C・5hr加熱試料の格子定数、導電率測定結果を図2、図3に示した。六方晶の a 軸方向は x の増加と共に直線的にゆるやかに増加し、c 軸方向は減少することが認められた。導電率は x の増加と共に増加するが、$0.4 \leq x \leq 1$ ではほぼ一定であった。

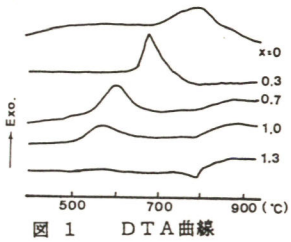


図 1　DTA曲線

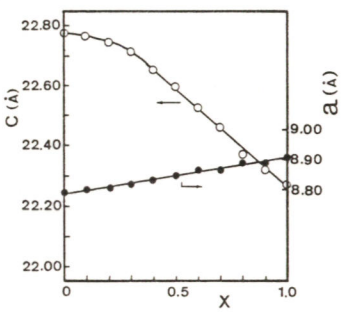


図 2　格子定数

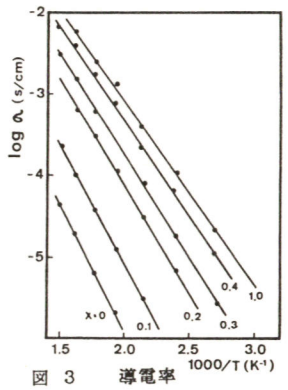


図 3　導電率

T. ASAI　O. NAKAMURA

D 107

LiV_3O_8 ガラス中におけるリチウムイオンの移動度

慶応義塾大学理工学部　○宮下　武博，村主　欣久，美浦　隆，岸　富也

1．目的　近年，リチウム二次電池用正極活物質としてガラスなどの無定型遷移金属化合物が検討されている．本研究では LiV_3O_8 ガラスをとりあげ，薄板試料を用いて，正極としての動的特性を支配すると考えられるリチウムイオンの移動度を調べた．

2．実験方法　所定比の V_2O_5 および Li_2O 試薬を混合，溶融したのち急冷し，厚さ約 200 μm の LiV_3O_8 ガラス薄板を作成した．これらはX線的に無定型で，化学分析の結果，約 4 % のバナジウムが +4 の原子価にあることが分かった．炭酸プロピレンを溶媒とする 1 $mol \cdot dm^{-3}$ $LiClO_4$ 溶液を電解質とし，対極と参照極にはいずれもリチウムを用いて，定電流下の分極特性などの測定を 25 ℃ で行った．

3．結果および検討　1 kHz の交流ブリッジで測定した試料の電気伝導率と温度の関係は 25～54 ℃ の範囲でモットらの提案した式（活性化エネルギー 0.30 eV）に従った．また，直流法では分極が認められず，リチウムイオンは伝導にほとんど寄与しないことが分かった．

試料－電解質溶液間でリチウムイオンを電気化学的に移行させ，試料中のリチウム濃度を増減させると，試料極の開回路電位は可逆的な変化を示すことが明らかとなり，少なくとも $\delta = 4.0 \times 10^{-3}$ 程度の範囲までは可逆的な放充電が可能であることが確認できた．（ここで，δ : $Li_{1+\delta}V_3O_8$）．この結果から，ガラス中でのリチウムの活量に対する補正係数の $K_t = (d\ln a / d\ln c)$ を求めたところ，10^2 のオーダーに達した．

カソードあるいはアノード定電流印加時には，図1にその一例を示したように，時間の (1/2) 乗に対して電位が直線的に変化し，固相内での1次元半無限拡散を前提とする速度式にしたがった．また，電流遮断後の回復電位の経時変化も類似の速度式で表すことができた．

これらの解析から，試料中におけるリチウムの化学拡散係数は 10^{-9} $cm^2 \cdot s^{-1}$ 程度であることが分かった．さらに K_t の値から，リチウムイオンの成分拡散係数を算出したところ，10^{-11} $cm^2 \cdot s^{-1}$ 程度となり，ネルンストーアインシュタインの関係式を用いると，この値はほぼ 10^{-9} $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ の移動度に相当した．これより，試料ガラスの部分イオン伝導率は約 10^{-6} $S \cdot cm^{-1}$ と推定された．

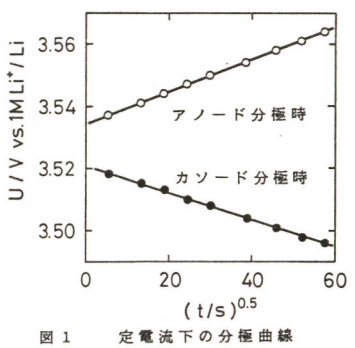


図 1　定電流下の分極曲線

$|j| = 5\ \mu A/cm^2$

$\delta = 1.6 \times 10^{-3}$

T. Miyashita, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

D108　結晶質，非晶質メタタングステン酸塩の合成と導電率

（神戸大工）○出来成人、大村浩之、嶋田幸雄、梶並昭彦、金治幸雄

1）タングステンのイソポリ酸塩であるメタタングステン酸の一価カチオン塩は、$M_6[H_2W_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$の組成式で表され、酸に比較して安定である。Keggin構造を有し、その空隙の多い構造に多くの結晶水を含み、ヘテロポリ酸と同様にプロトン導電性が期待できる。

演者らは、アンモニウム塩およびアルカリ金属塩が高い電気伝導度を示すことを見出し、既に報告した。[1),2)]今回は、アモルファス、および結晶性Li,Na,K塩をイオン交換法、Freedmanらの方法[3)]により合成し、結晶(c-)、非晶質(a-)試料の電気伝導度を比較検討した。

2）非晶質試料の合成は、1Nの水酸化アルカリ水溶液にオルトタングステン酸を加熱溶解し、その溶液にカチオン交換樹脂を加え所定のPHとした。樹脂を分離した後、減圧脱水、凍結乾燥し、所定の含水量の非晶質試料を得た。最終PH値は、前もって予備実験を行い、生成物の$[M^+]/[WO_3]$比が0.5となるPH値を選んだ。

結晶性試料は、Freedmanらの方法に従い、0.05mol/lのオルトタングステン酸アルカリ溶液にオルトタングステン酸を加えて、煮沸調製した溶液を減圧濃縮後、2週間以上放置し晶析させた。得られた試料は、組成分析、X線回折、IR、熱分析を行った。電気伝導度の測定は、試料の含水量、測定温度を変化させて、インピーダンスブリッジ、LFインピーダンスアナライザーを用いて行った。

3）得られた結晶性試料は、分析の結果ほぼ、$[M^+]/[WO_3]$：0.5となった。非晶質試料については、組成分析により管理した。結晶、非晶質試料とも、IRスペクトルに大きな差異は認められなかった。Fig.1にメタタングステン酸ナトリウム(SMT)の熱分析の結果を示した。c-SMTには、脱水温度の異なる種々の結晶水が存在しており、含水量の変化により低温側の水が消滅している。一方、a-SMTでは、自由水に近い状態にあると思われる。結晶に比べ非晶質は導電率は大きく、LMTでは、10^2～10^3倍程度の値を示した。これらの差異は、上述の含有される水の束縛状態と対応するものと考えられる。

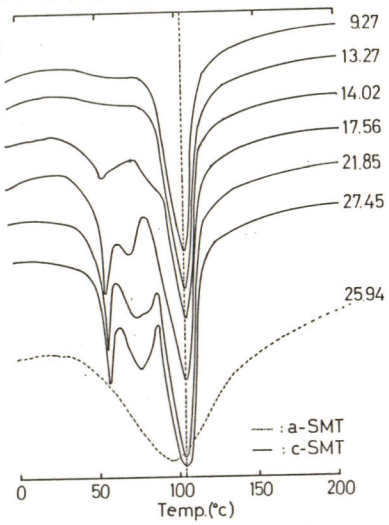


Fig.1 DSC charts of sodium metatungstates.

1),2)出来、他日化第45春季年会(1982)、第12回固体イオニクス討論会(1985)
3)M.L.Freedman,J.Am.Chem.Soc.,81,3834(1959)

S. Deki, H. Oomura, Y. Shimada, A. Kajinami, Y. Kanaji

D109　高温型プロトン導電性固体を用いた水素抽出セルのアノード特性

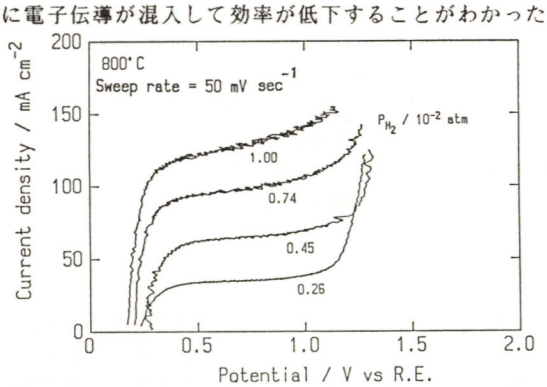
鳥取大学工学部・○内田裕之，木村秀樹，岩原弘育

1．高温型プロトン導電体は混合気体から水素を電気化学的に抽出する水素ポンプに応用できる。当研究室では先に$SrCeO_3$を母体とした焼結体が高温でかなりのプロトン導電性を示すことを見出し[1)]、このような水素ポンプが構成できることを実証した。[2)] この場合、水素濃度が低いと水素の拡散の遅れが原因となりポンプ効率が低下する。本研究では、電位走査法を用いて、水素ポンプにおける水素の拡散限界電流を迅速に測定する方法を確立するとともに、ポンプの水素抽出特性を調べた。

2．プロトン導電体には$SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$組成の緻密な焼結体を用いた。両面に多孔性白金電極を焼きつけた円盤状試料を電解質隔壁とした ⊕Ar + $H_2(P_{H_2})$ // H_2(1 atm)⊖なるセルを構成した。電解質側面には白金線をまきつけ、これを参照電極として希釈水素から純水素側へ水素を抽出する方向に電位を走査した。その際、微小な交流電圧を重畳し、電流応答の中の交流成分のみをロックインアンプで増幅してオーム抵抗を算出した。これらの測定信号はA－D変換したのちパソコンで処理してオーム損を除去した電流－電位曲線をX－Yプロッターに出力した。

3．図に水素抽出セルのアノード電流－電位曲線を示した。この測定装置でオーム損を除去すると、0.4 －1 V 付近に飽和電流が観測され、その電流値は水素分圧に比例して増加したことから、水素ガスの拡散律速による限界電流と考えられた。また、限界電流に達するまでの電流と電位の間には

$E = E_{1/2} + RT/2F \ln (i/i_{lim}-i)$　の関係が成り立っていたことから、この水素ポンプのアノードにおける電荷移動速度は速く、水素ガスの拡散支配になっていることが確認できた。次に、水素ポンプに定常電流を流して、水素を抽出してその電流効率を求めた。このとき、カソード室にはキャリアガスとしてArを流して、抽出された水素濃度をガスクロで定量した。その結果、この電位走査法によって求めた限界電流以下では約90％の電流効率で水素を抽出できるが、それ以上の電流域では電解質中に電子伝導が混入して効率が低下することがわかった。



図．水素抽出セルのアノード電流－電位曲線（オーム損を除く）

1) H.Iwahara, T.Esaka, H.Uchida and N.Maeda, Solid State Ionics, 3/4, 359 (1981)
2) H.Iwahara, T.Esaka, H.Uchida, T.Yamauchi and K.Ogaki, ibid, 18/19, 1003 (1986)

H. Uchida, H. Kimura, H. Iwahara

D110　正方晶安定化ジルコニア上の酸素電極特性

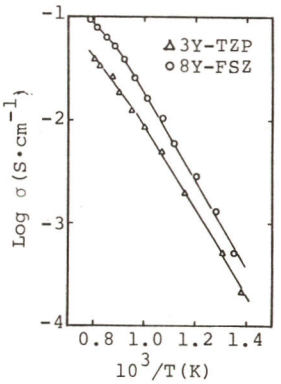
（三重大工）○富田善之，菅野了次・武田保雄・山本治

目的　高温固体電解質燃料電池は、第三世代燃料電池と呼ばれイットリア安定化ジルコニアを電解質とする方法で開発が進められている。今回までの研究で、酸素極としてペロブスカイト（$La_{1-x}Sr_xMO_3$：M=Co,Mn）電極が極めて優れた特性を示すことがわかった。電解質には8mol% Y_2O_3安定化ジルコニア（８Ｙ－ＦＳＺ）を用いていたが、今回は機械的強度など、特性がはるかにすぐれていると言われる3mol% Y_2O_3正方晶ジルコニア（３Ｙ－ＴＺＰ）に注目した。そこで，３Ｙ－ＴＺＰと８Ｙ－ＦＳＺの導電率の比較と，Ｃｏ系ペロブスカイトを酸素極に用いた分極特性を調べた。

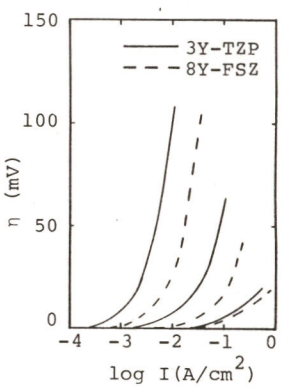
実験方法　種々の方法により作成された３Ｙ－ＴＺＰ及び８Ｙ－ＦＳＺを交流インピーダンス法により約１０００℃ぐらいまで導電率測定を行った。また，３Ｙ－ＴＺＰ，８Ｙ－ＦＳＺを電解質としスパッタ法により$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$を薄膜化して酸素極とし，その分極特性を調べた。

結果　左図に東洋ソーダ製の原料を１４００℃で焼結させた試料の導電率を示す。８Ｙ－ＦＳＺの酸素イオン導電率は１０００℃において約$7.9\cdot10^{-2}S\cdot cm^{-1}$，８００℃で$3.2\cdot10^{-2}S\cdot cm^{-1}$であった。これは今までに報告されている８Ｙ－ＦＳＺとちかい値を示した。一方３Ｙ－ＴＺＰでは１０００℃で$4.3\cdot10^{-2}S\cdot cm^{-1}$，８００℃で$1.6\cdot10^{-2}S\cdot cm^{-1}$という値をえた。これらの値から８Ｙ－ＦＳＺの方が少し導電率がよかったが，大きな差はみられない。右図は，$La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$電極を用いた場合の分極特性を示す。８００℃～６００℃の範囲で測定を行った。８Ｙ－ＦＳＺ，３Ｙ－ＴＺＰとともにカソード分極特性は，ほとんど変わらなく，また酸素分圧と測定温度６００℃～８００℃の関係から得られた結果，電荷移動が律速であると思われる。

これらのことから３Ｙ－ＴＺＰの方が８Ｙ－ＦＳＺに比べて酸化物導電性はじゃっかん劣っているが８Ｙ－ＦＳＺにくらべて３Ｙ－ＴＺＰの方が高靭性であると報告されており，これからも実用的観点から３Ｙ－ＴＺＰが燃料電池用の電解質として研究が広げられていくであろう。



Electrical conductivity for 3Y-TZP and 8Y-FSZ



Cathodic overpotential for $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO3$

Y. Tomida · R. Kanno · Y. Takeda · O. Yamamoto

D111　銅イオン導電性固体電解質薄膜の分極特性

松下電器　中央研究所　　外邨　正、高田和典、神原輝寿、近藤繁雄

１．目的

常温で$10^{-2}S/cm^2$の高Cu^+イオン導電性を示す RbCl-CuCl-CuI系固体電解質[1]について、真空蒸着法により薄膜化を試みた。この膜を固体の薄膜電気化学デバイスに応用する際に必要となる：（１）銅電極、金電極、ＩＴＯ電極上での、銅に対する電位領域±７５ｍＶでのCu^+イオンの析出溶解特性：（２）金電極、ＩＴＯ電極上での、０～７００ｍＶ内でのアノード分極特性を調べた。

２．実験

薄膜の作製方法：RbCl、CuCl、CuI の混合物３００ｍｇを直径７ｍｍに成形して蒸発源とした。これを真空中（3×10^{-3} Pa）、銅ボート上で加熱して、3×3 mmの電極を形成したガラス基板上に蒸着した。この膜を、アルゴン気流中で３時間アニールして厚さ約２μｍの固体電解質膜とした。アニール前後のＳＥＭ観察像を図１に示す。アニールすることで粉体とほぼ同じ結晶性の膜となる。

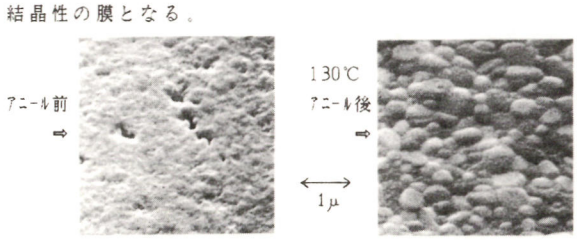


図１　アニール前後の固体電解質薄膜のＳＥＭ像(10000倍)

３．結果

（１）Cu^+の析出溶解：掃引速度２mV/secでのサイクリックボルダモグラムを図２に示す。析出は０Voltより始まらず銅(-25mV)、金(-50mV)、ITO(-125 mV)の順に卑になる。di/dVは、金≒銅≫ITO。溶解は、銅、ITOでは０voltより始まるが、金では -25mVより溶解電流が流れ始める。di/dVは、金≒銅≫ITO。

（２）アノード分極：掃引速度２０mV/secのサイクリックボルタモグラムを図３に示す。 600mVからアノード電流が流れ始め、これに対応するカソード電流が観測される。また、金電極を用いたWagner法による定常分極測定では、粉体とほぼ同じ分解電圧、０．６voltを得ている。アノード分極下での反応として、固体電解質を形成するI^-等のハロゲンイオンの反応が考えられる。

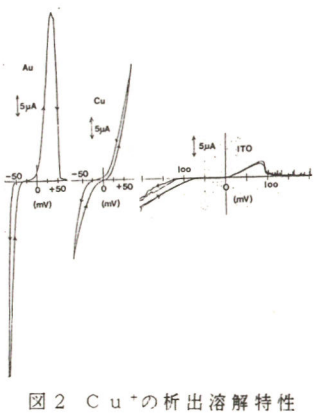


図２　Cu^+の析出溶解特性

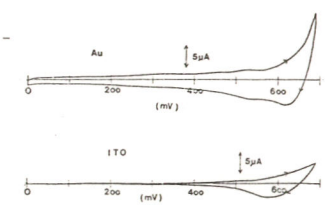


図３　アノード分極特性

(1) T.Takahasi et.al.,J.Electrochem.Soc.,126,1654(1979)

T．SOTOMURA,　K．TAKADA,　T．KAMBARA,　S．KONDO

D112

銅イオン導電性固体電解質の複素インピーダンス解析

松下電器　中央研究所　　神原輝寿　高田和典　外郁正　近藤繁雄

1．目的

Cu⁺イオン導電性を示す、RbCl－CuCl－CuI系固体電解質と金属銅電極界面における銅の溶解析出反応を解析するため複素インピーダンス測定を行った。固体電解質系での銅電極反応の等価回路及びその定数を求め興味ある結果を得たので報告する。

2．実験

測定には図1に示した素子を用いた。薄膜の作製は我々が本大会で報告した方法に従った。測定には、SOLARTRON社1186、1170インピーダンス測定装置を用い、測定極の電位を－100（mV）から＋100（mV vs．Cu参照極）の間で変化させ、各々の電位における複素インピーダンス測定をおこなった。

3．結果

図2は、0mVから＋100mV（vs　Cu参照極）の貴な電位領域で測定した際に得られたものであり、100kHzから1kHzの範囲で第1の半円（θ1）が観察され、それより低周波数側で第2の半円（θ2）が観察された。半円（θ2）の半径は電位が高くなるに従い小さくなるが、半円（θ1）の半径はほとんど変化しなかった。　一方、図3は、－12．5（mV）から－100（mV）の卑な電位領域で測定した際に得られた挙動を示したものである。貴な電位領域での測定結果と同様、低周波数側の半円の大きさが電位依存性を示す2つの円が観測された。　解析結果および等価回路を図4に示す。

以上の結果により、銅電極と固体電解質界面における銅の溶解析出反応には、1msec以下の過程と1msec以上の過程の2つの反応律速過程が存在するものと考えられる。

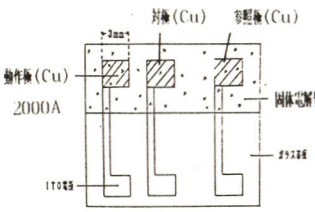


図1　測定素子の構成

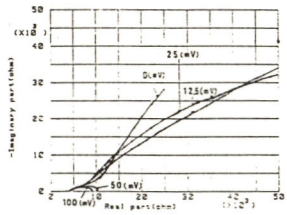


図2　貴な電位領域での複素インピーダンス

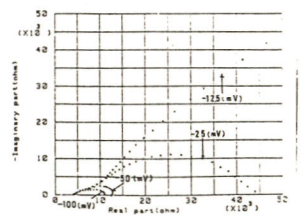


図3　卑な電位領域での複素インピーダンス

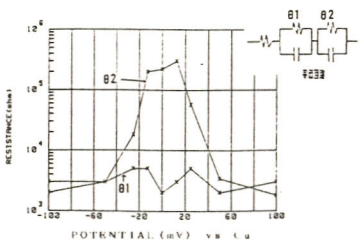


図4　電極電位と等価回路定数との関係

T．KANBARA　T．SOTOMURA　K．TAKADA　S．KONDO

D117

リチウム電池用エーテル系電解液の反応性に関する考察

NTT電気通信研究所　○荒川　正泰，　蔦島　真一，　山木　準一

1.目的　リチウム二次電池の開発において、電解液の安定性は電池特性を決める重要な因子である。　これは、リチウム金属と電解液との反応によりリチウム負極が不活性化し、サイクル特性が劣化するためと考えられている[1]。　電解液の安定性とリチウム二次電池のサイクル特性の関係に関する研究は、Kochらが電子誘起性の置換基をテトラヒドロフラン（THF）へ導入して安定化するという経験的な方法で行っている[1]。　しかしながら、この方法では同一系列の化合物における関係しか得られず、例えば、THFとジオキソラン（DOL）における特性の違いがその安定性によるものであるかどうかといった議論はできない。

本報告は分子軌道法により軌道エネルギーおよび電子密度を計算し、電解液溶媒の安定性をエーテル系溶媒一般に拡張して議論する事を目的とする。

2.方法　飽和化合物の分子軌道法的取扱は幾つか知られているが、G．del Reによって提案された、飽和化合物を各結合に分離した分子軌道を考えることによってσ電子の局在性を表現し、その非局在性をクーロン積分の変化に繰り込む方法[2]は、大きな分子についても二次の永年方程式を解くことによってその電子状態の議論ができるため、簡便で有用な方法である。

原子p,qから成る結合の分子軌道は、各々の原子軌道をχ_p，χ_qとすると(1)式のように表され、永年方程式は(2)式になる。

$$\psi = c_p\chi_p + c_q\chi_q \qquad (1)$$

$$\begin{vmatrix} H_{pp}-\varepsilon & H_{pq} \\ H_{pq} & H_{qq}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

ここで、クーロン積分H_{pp}，H_{qq}および共鳴積分H_{pq}は、$H_{pp}=\alpha+\delta_p\beta$，$H_{qq}=\alpha+\delta_q\beta$，$H_{pq}=\varepsilon_{pq}\beta$で表され、$\alpha$，$\beta$は一定のパラメータ、$\varepsilon_{pq}$はp,qの対によって決まる量、$\delta_p$，$\delta_q$は、電気陰性度と隣接する原子の誘起効果によって決まる量である。　G．del Reの与えるパラメータによって$\delta_p$$\delta_q$を求め、(2)式とそれを導く方程式から軌道エネルギーおよび各原子の電子密度を求めた。

3.結果　これまでエーテル系溶媒のリチウム金属に対する安定性は、還元電位の測定が困難なため、酸化され易い化合物ほど還元され難い[1]という仮定にたち、酸化電位から予測することが行われていた。　図1は、計算によって求めた各エーテル系溶媒の最低空軌道エネルギーと、実験によって求められた酸化電位の関係を示した図である。　THF系及びDME系の溶媒については直線関係が成りたっているものの、DOLでは成りたっておらず、上記仮定は、エーテル系溶媒一般には拡張出来ないものと思われる。

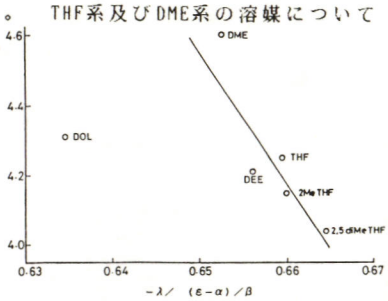


図1．LUMOと酸化電位との関係

[1] V．R．Koch, et al.,
J．Electrochem．Soc.,
127，1461（1980）
[2] G．del Re, J．Chem.
Soc.，4031（1958）

Masayasu Arakawa, Shin-ichi Tobishima, and Jun-ichi Yamaki

D118　MoS_2の放電反応に伴う構造変化に及ぼす溶媒の影響

京都大学工学部　竹原　善一郎、金村　聖志、今西　誠之

1．緒言　層状化合物はリチウム2次電池の正極活物質として注目されている。遷移金属のダイカルコゲナイドは層状化合物を形成するものが多く、TiS_2やMoS_2はその代表的な化合物である。特にMoS_2は鉱物として産出し、合成の必要がない点で有利であるので、2次電池正極活物質として有望である。本研究では1M $LiBF_4$を溶解したプロピレンカーボネート（PC）中におけるMoS_2の放電挙動を調べ、その放電特性に及ぼすPCの影響及び構造の変化について検討した。

2．実験方法　MoS_2は2H型の物を用い、電解質として1M $LiBF_4$／PCを用いた。0.2 mA cm^{-2}で定電流放電を行った。放電後3日間開回路にした後、X線回折法により構造解析を行った。開回路電位（O. C. V.）は所定の利用率まで放電した後で3日間電位を回復させ測定した。

3．結果と考察　図1に定電流放電の結果を示した。PC中で放電した場合には初期の分極が非常に大きく、その後1.1V付近に平坦部を示すことが分かる。またO. C. V.も利用率20%に到達するまでは急激に下がるが、その後は2V付近に平坦部を示すことが分かる。次に100%放電した場合の構造の変化をX線回折法により調べた結果を図2に示す。14.3°にあるピークは層間に相当するメインピークであるが、放電前にはこれより低角度にピークは存在しない。しかし放電後7.8°に小さなピークが現れる。これはリチウムがインターカレートしたことにより広がった層間に相当すると考えられる。その層間の伸びよりリチウムは溶媒和したままインターカレートしていると考えられる。この低角度のピークは利用率25%以降の放電生成物にみられることから、放電電位の降下は層間の大きな伸びと何らかの関係があることが示唆される。

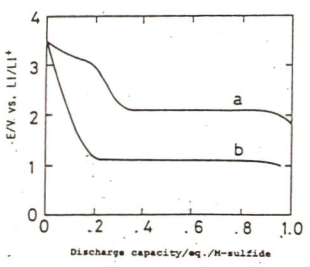


図1　MoS_2の1M $LiBF_4$／PC中における放電曲線及び開回路電位
a：開回路電位
b：閉回路電位

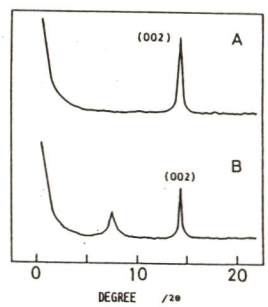


図2　100%放電後の生成物の構造
A：放電前
B：放電後

Z.Takehara, K.Kanamura, N.Imanishi

D119　$Li/Cu_2V_2O_7$電池特性の電解液依存性

NTT電気通信研究所　○櫻井庸司、山木準一

1．目的　我々は$Cu_2V_2O_7$が非水溶媒系リチウム電池用正極として適用可能である事を示し、その電池特性及びリチウム挿入に伴う銅金属析出現象について先に報告した(1,2)。本報告では、$Li/Cu_2V_2O_7$電池の電池特性(rate特性、充放電特性)に及ぼす電解液特性の影響を明らかにする事を目的としている。

2．方法　電池作製は既報(1)に準じて行い、φ23mm、t2mmのコイン型電池を作製して定電流で電池特性を評価した。

3．結果　(i) 放電profileの電解液依存性…若干の過電圧差を除けば放電profileに電解液依存性は見られず、$Cu_2V_2O_7$の場合放電に際して脱溶媒和した状態でLi^+イオンが結晶内に挿入される事を示している。この事は、結晶構造中の空隙の大きさを考えた場合、溶媒和イオンが入り得ない事とも符合する。(ii)rate特性の電解液依存性……図1から明らかな様にrate特性には溶質依存性があまりなく、ほぼ溶媒の特性で決まる事が明らかとなった。rate特性の支配要因に関しては、S.Atlung等(3,4)が考察しており、a)電解液の限界電流、b)正極活物質中のLi^+イオン拡散速度、c)正極pore内のLi^+イオンの枯渇をその要因として挙げている。我々の結果はb)の観点に立った理論曲線にfitし(図2)、その電解液依存性はc)て説明された。

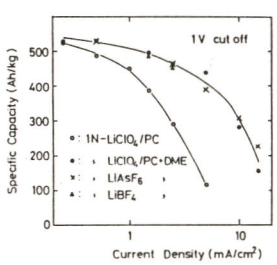


図1 rate特性の電解液依存性

(iii) 充放電特性の電解液依存性…電池の充放電寿命と電解液特性との相関を充放電効率(E)の観点から検討した。電池特性及びLi単極特性から求めた両者の1/1-E値の相関(図3)から、高E電解液程充放電寿命が長い事がわかる。理論関係との相違は溶出銅イオンによるLi極不活性化に起因すると考えられた。

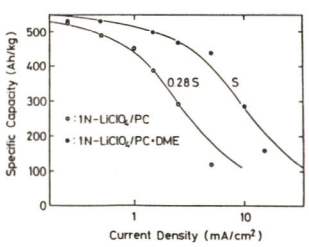


図2 rate特性のcurve fitting

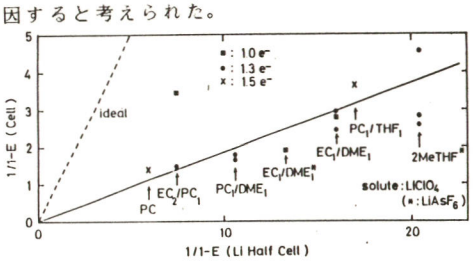


図3
充放電特性から求めた1/1-Eと Li極の1/1-Eとの関係

Yoji Sakurai and Jun-ichi Yamaki

参考文献
(1) 櫻井、山路、第23回電池討論会講演要旨集、p.57 (1982).
(2) 櫻井、山木、1986年電気化学秋季大会講演要旨集、p.146 (1986).
(3) S.Atlung et al.,J.Electrochem.Soc.,126,1311 (1979).
(4) k.West et al.,ibid.,129,1480 (1982).

D120　　混合溶媒を用いた電解液中でのリチウム極の充放電特性

山口大学工学部　○末次和正，森田昌行，松田好晴

1．目的　常温作動型リチウム二次電池の充放電特性向上のために，種々の電池系が提案されてきた。しかしながら，電極，特にLi負極の充放電可逆性を決定する溶媒あるいは電解液の特性については未だ明らかにされていない。本研究では，種々の高誘電率溶媒－低粘度溶媒混合系電解液の充放電挙動を調べ，その物理化学的性質との相関を検討した。

2．実験　電解液には，プロピレンカーボネート(PC)や3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン(MO)などの高誘電率溶媒に，1,2-ジメトキシエタン(DME)などの低粘度溶媒を混合した系に，電解質として$LiBF_4$および$LiPF_6$を溶解させたものを用いた。電解液の伝導度および混合溶媒の誘電率は，25℃で交流(1kHz)ブリッジ法により測定した。Li負極の充放電特性の測定には内容量50cm^{3}のビーカー型セルを用い，試験極基板にはNi板，対極にはNi網に圧着したLi箔，参照極にはLi片を付けたNi線を使用した。充放電効率測定には，電流密度2mA cm^{-2}でLiを析出－溶解させるサイクルを繰返す方法[1]によって評価した。実験は，Ar雰囲気下のドライボックス中，室温で行った。

3．結果　Fig.1に種々の電解質塩を含むMO/DMEまたはMO／テトラヒドロフラン(THF)の電気伝導度κをMO含有量に対して示す。いずれの系においても溶媒混合によって伝導度は向上した。電解質塩の違いにより伝導度の最大値を示すMO濃度に差があるのは，アニオンの大きさが異なることによりイオン対形成の程度やイオン移動度に違いが生じるためと考えられる。Fig.2に1M(mol dm^{-3})$LiPF_6$-MO/DMEを電解液とする場合のLi充放電効率(E_{ff})を示す。MO濃度が低い場合，E_{ff}のサイクルを繰返すことによる変化は小さい。このことから高い電気伝導度を有する系では，Li析出－溶解過程はサイクルを繰返してもそれほど変化しないものと考えられる。Li^+イオンに対する溶媒の配位力を示す目安としてドナー数(D_N)が提案されている[2]。比較的高いD_NをもつMOは，Li^+イオンに対する配位力が強く，DME中においてもLi^+イオンと配位しやすい[3]。他の電解液系についても同様の検討を行ない，電解液中のイオン構造と充放電特性との関係について考察した。

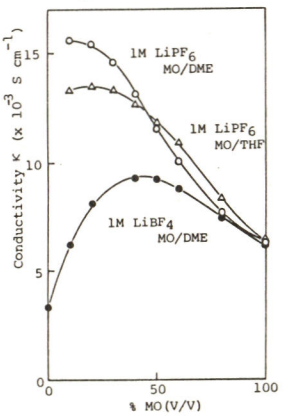


Fig. 1 Conductivity κ of $LiPF_6$ and $LiBF_4$ in MO/ether.

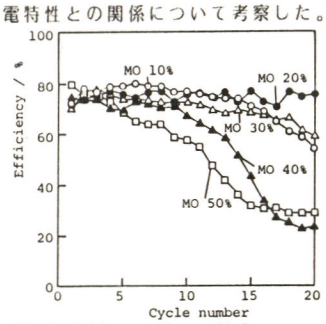


Fig.2 Lithium cycling efficiency in the mixed MO-DME containing 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$

1)V.R.Koch and S.B.Brummer,Electrochim.Acta,23,55(1978).
2)U.Mayer,Proceedings of "Lithium Nonaqueous Electrochemistry", The Electrochemical Society Inc.,New York(1980),P.13.
3)斎島真一，山木準一，電気化学，53,995(1985).

K. Suetsugu, M. Morita, Y. Matsuda

D121　　充放電に伴うリチウム析出形態の変化

ＮＴＴ電気通信研究所　○吉松　勇、平井　敏郎、山木　準一

1．目的　リチウム（Li）充放電効率には負極上へのLi析出形態が大きく影響しているにもかかわらず、その詳細は不明である。そこで充放電サイクルに伴うLi析出形態を観察し、析出形態が充放電効率に及ぼす影響について検討した。

2．方法　負極観察用のコインセルは既報(1)に従って作成した。負極には30mAh Li、正極には非晶質V_2O_5を用いた。充放電は2.0～3.5Vの電圧規制0.5mA/cm^{2}で行い、所定の充放電終了の後、Ar雰囲気下でセルケースを分解し、溶質、溶媒を十分除去し減圧乾燥を行った後、Li負極表面のＳＥＭ観察を行った。

3．結果　最初の充電により基体金属Li上にLiを析出させた時のＳＥＭ写真を図１に、それに続く放電後のＳＥＭ写真を図２に示した。電解液には1.5MLiAsF$_6$-エチレンカーボネート/2メチルテトラヒドロフラン(EC/2MeTHF)を用いた。図１においては、後述するような針状Liの析出はほとんど見られず、直径1～10μmの粒子状Liが団塊を形成して析出していた。しかしながら、図２に示すようにこの粒子状Liは放電によりほとんど溶出していたのに対し、直径１μm程度、長さ20～30μmの針状Liが多量に残存していることが認められた。これは放電時のLiの溶出の際に、針状Liが矮小化していく途中で切断などにより不活性化、蓄積されたものと推察された。

この針状Liは充放電を繰り返すごとに増加していったのに対して、粒子状Liは減少していったことが認められた（図３）。

また、1.5MLiAsF$_6$-2MeTHFを用いても図４に示すように針状Liが見られ、この析出量は1.5MLiAsF$_6$-EC/2MeTHF使用時に比べ多かった。電解液溶媒にEC/2MeTHFを用いた系での充放電サイクル寿命が、2MeTHFだけの系に比べ優れている(2)原因は、ここにあるものと推察される。



図１　１回目の充電後

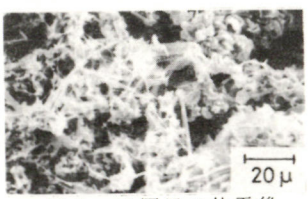


図２　２回目の放電後

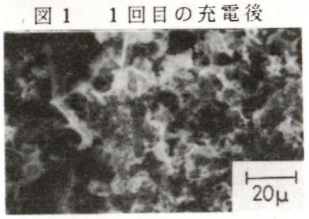


図３　１０回目の充電後



図４　2MeTHF系での１回目の充電後

参考文献
(1)Y.Sakurai and J.Yamaki, J.Electrochem.Soc.,132,152 (1985).
(2)M.Arakawa,S.Tobishima,T.Hirai and J.Yamaki, J.Electrochem.Soc., 133,1527(1986).

Isamu YOSHIMATSU　Toshiro HIRAI　and Jun-ichi YAMAKI

D122

熱分解炭素膜のリチウム電池負極特性

シャープ(株)エネルギー変換研究所,中央研究所* 毛利元男　柳沢伸浩　田島善光　田中英明　笠原三千世
鈴木友成*　和田　弘*　好本芳和*　吉田　勝*　中島重夫*

1．目的　リチウム二次電池の負極材料は、リチウム、リチウム合金、導電性有機化合物等数多く提案されているが、未だ実用的なものは数少ない。我々はベンゼンより熱ＣＶＤ法で熱分解炭素膜を合成し、これをリチウムを活物質とする電極として適用可能かどうか検討した。そして電極特性を評価した。

2．実験方法　熱分解炭素膜は、以前に報告[1]したものと同様の方法で合成し、これを作用極として、対極、参照極に金属リチウムを用い、電解セルを作製した。比較用として、高配向性熱分解黒鉛を作用極とした電解セルを作製した。電解液は、1モル過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートを用いた。温度は２０℃で行なった。

3．結果　本法により得られた炭素膜は、Ｘ線回折の結果、ブロードな黒鉛の(002)反射を示し、平均面間隔d_{002}の値より、ある程度黒鉛化度の進んだものであると考えられる。[2] 得られた炭素膜は基板と水平方向に層状構造を形成していた。この炭素膜を電極として最初カソード方向に、次にアノード方向に定電流電解を行なった。カソード極として電解後、炭素膜は金色に変色し、その時のＸ線回折の結果より、(002)反射は低角側へシフトし、これは報告されているリチウム黒鉛層間化合物の第一ステージの面間隔とかなりよい一致を得た。[3] 次に炭素膜をアノード極として電解した結果、炭素重量当り３４０mAh/gの電気量が得られた。これはリチウム黒鉛層間化合物C_6Liの理論容量３７２mAh/gにほぼ近い。以上のことから本炭素膜にＬｉがインターカレートした層間化合物を形成していると考えられる。この電極をリチウムに対し０Ｖ↔1.5Ｖで充放電した結果、充放電効率は約９９％であった。この結果より、電解液中において、黒鉛に電気化学的にリチウムをドープしようとした場合、溶媒の分解を伴うとされているが[4][5] 本法による炭素膜はこれらの副反応を起こすことなく、リチウムのドープ，脱ドープが可能なことがわかった。又このリチウム黒鉛層間化合物におけるＬｉの拡散係数を電流パルス法で求めた。この結果１０$^{-8}$cm^2/secのオーダーであった。

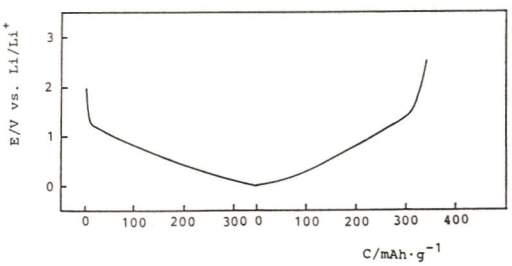


図１．炭素膜の充放電曲線

参考文献
1) 鈴木ら;第33回応用物理学関係連合講演会要旨集，P－300.
2) 稲垣ら;炭素，No.118,165,(1984).
3) M.S.Dresselhaus and G.Dresselhaus;Adv.Phys.30,2(1981).
4) A.N.Deys;J.Electrochem.Soc.,117,222(1970).
5) G.Eichiger;J.Electroanal.chem.,53,329(1974).

M.Mohri, N.Yanagisawa, Y.Tajima, H.Tanaka, M.Kasahara, T.Suzuki, H.Wada, Y.Yoshimoto, M.Yoshida, S.Nakajima

D123

五酸化バナジウム単結晶中におけるリチウムイオンの移動度

慶応義塾大学理工学部　○河村　浩孝，村主　欣久，美浦　隆，岸　富也

1．目的　リチウム電池用正極活物質の評価にあたって，活物質内でのリチウムイオンの移動度を明らかにすることは重要と考えられる．層状構造をもつV_2O_5中における層面に垂直方向の移動度を前報[1]に示したが，本研究ではその異方性を明らかにしようとした．

2．実験方法　α相－$Li_{2x}V_2O_5$単結晶はV_2O_5とメタバナジン酸リチウムとを混合，溶融，徐冷して得た．これらの(100)，(010)および(001)面を用いて試料電極を作成した．炭酸プロピレン（ＰＣ）を溶媒とする１mol·dm^{-3} $LiClO_4$溶液を電解液に用い，アノードあるいはカソード定電流を印加し，このときの電位経時変化を解析してリチウムの化学拡散係数を求めた．対極，参照極はいずれもリチウムとし，２５℃で測定した．

3．結果および検討　試料中のリチウム濃度と開回路電位の関係からリチウムの活量に関する補正項の$(d\ln a/d\ln c)=K$を求めたところ，この値は１程度であることが分かった．

アノードあるいはカソード定電流を印加した場合，図１に一例を示したように，時間の(1/2)乗に対して電位が直線的に変化し，固相内での１次元半無限拡散を前提とする速度式にしたがった．また，電流遮断後の回復電位の経時変化も類似の速度式で表すことができた．これらの解析から求めたリチウムの化学拡散係数は〈100〉，〈010〉および〈001〉方向に対して，それぞれ１x１０$^{-13}$，２x１０$^{-14}$，１x１０$^{-11}$ cm^2·s^{-1}程度となり，層面に垂直な方向に動きにくい異方性が認められた．

また，α相－$Li_{2x}V_2O_5$中ではリチウムイオンの成分拡散係数はリチウムの化学拡散係数にほぼ等しく，同様の異方性をもつことが分かった．さらに，〈010〉移動方向に対する拡散係数のリチウム濃度依存性を調べたところ，０＜ｘ≦０．０２の範囲で１０$^{-14}$～１０$^{-12}$ cm^2·s^{-1}の範囲にあることは分かったが，明確な関係は見いだされなかった．

以上，本研究では，α相－$Li_{2x}V_2O_5$層状結晶中でのリチウムイオンの移動度に関する異方性を明らかにするとともに，化学拡散係数が成分拡散係数と同程度であることを示した．

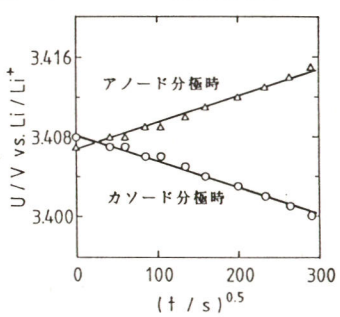


図１．　定電流下の分極曲線

|j|=0.2 μA·cm^{-2}
X=0.02 (001)

1) T. Miura et al., Denki Kagaku 54, 1004 (1986).

Hirotaka KAWAMURA, Yoshihisa MURANUSHI, Takashi MIURA, Tomiya KISHI

D124　リチウムのインターカレーションに伴うFeOClの構造変化

京都大学工学部　　金村　聖志、竹原　善一郎

1．緒言　　FeOClは層状の化合物で、その層間にピリジン等の有機分子やアルカリ金属をインターカレートし取り込むことのできる物質である。従って、リチウム電池の正極活物質として用いることができる。既に報告している様に、　FeOClは、放電初期においては、リチウムと層間化合物を生成する。しかし、この生成物は不安定で分解する。結果として、3電子反応が進行し非常に大きなエネルギー密度を示す。本研究においては、放電初期に生成するリチウムと FeOClの層間化合物の生成過程について詳細に検討したので報告する。

2．実験　　FeOClは、 α-Fe_2O_3と $FeCl_3$を 3:4の割合で混合しガラス管中に真空封入し、 370℃で約２日間加熱することにより作成した。そして、これに導電剤を15重量％、高分子粘結剤を 5重量％混合した後加圧成形し電極とした。この電極を、1.0M $LiBF_4$を溶解したプロピレンカーボネート中で放電し、所定の量のリチウムをFeOClの層間にインターカレートさせた。所定の時間放置後これらの化合物の構造をＸ線回折法によって調べた。

3．結果と考察　　FeOClとリチウムの層間化合物は、リチウムの量がFe 1個に対して Li 0.2個までは安定に存在するが、これ以上リチウムが侵入すると徐々に分解する。そこで、安定と考えられる$Li_{0.2}FeOCl$についてＸ線回折法により調べた。図１は、放電直後と放電後２日経過した後にこの物質をＸ線回折によって調べた結果を示している。放電直後においては、低角度側のピークは明瞭には観測されなかった。しかしながら、 6本ないし 7本程度の小さなピークが観測されており、その層間にリチウムがインターカレートしていることが分かる。放電２日後の物質は非常に明瞭な３本のピークを示した。そして、このピークは１週間を経過したのちにも明瞭に観測され、放電により生成したリチウムと FeOClの層間化合物が非常に安定に存在することが分かった。また、これらのＸ線ピークの比較より、リチウムの侵入によって FeOClはランダムな構造を経たのち、安定な層間化合物になることが分かった。

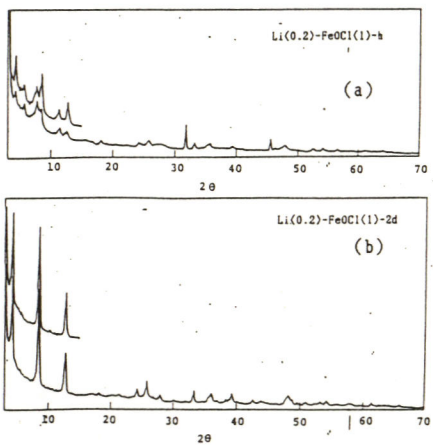


図１　$Li_{0.2}FeOCl$のＸ線回折図　(a)放電直後　(b)放電２日後

K.Kanamura, Z.Takehara

D125　二酸化バナジウムを主体とする複合酸化物へのリチウムの挿入

慶応義塾大学理工学部　　°岡田　大信、 村主　欣久、 美浦　隆、 岸　富也

１．緒言　　非水系リチウム２次電池の正極材料として注目されている酸化数が４から５の一連のバナジウム酸化物の中で比較的導電率の高いVO_2を選び、さらにそれに他の遷移金属を置換固溶させることによってリチウム挿入反応がどのように影響されるかを調べることを目的とし、$Mo_yV_{1-y}O_2$(y=0,0.1,0.2,0.3)なる複合酸化物を取り上げた。

２．方法　　酸化物試料は、V_2O_5、V_2O_3、MoO_3を所定モルになるように混合し、これを真空封管中で900℃、7日間加熱後急冷することによって得[1]、それに膨張化黒鉛を20wt％混合し、加圧成型してペレットとしたものを試料電極とした。対極および参照極には金属リチウムを、電解液には、1M $LiClO_4$-PC溶液に乾燥剤としてモレキュラー・シーブを加えたものを用いた。電気化学的測定としては定電流カソード分極(26.5 μA/cm²)および10 μA/cm²で約24時間放電後、開回路として6日から7日間回復させるサイクルで定電流断続電量滴定を行なった。

３．結果　　合成した$Mo_yV_{1-y}O_2$はＸ線回折測定の結果、ルチル型構造を持ち、y値の増加と共に単位胞体積の値が増大することがわかった。

次に電気化学的測定について、まず開回路電位の値はFig.1に示したようにMoの固溶値が大きくなるほど全体的に高くなり、すべての試料に関してx=0.030～0.035の領域に開回路電位のｘ値に対する依存性の変化が見られた。そこで、その値を第一段階のリチウム挿入過程における固溶限界とし、(1)式を用いて解析を行なった。

$$U = U_o + Kx - (RT/F)\ln\{x/(x_L-x)\} \qquad (1)$$

その結果、第一段階のリチウム挿入過程において、固溶限界および拡散定数の値はｙ値によって特に変化は見られなかったが、Fig.2に示したように単極電位の値がｙ値の増加に伴う単位胞体積の増大に対応して貴な方向に移行した。また相互作用エネルギーKの値はy=0.01では0なのに対し、y=0.2,0.3では負の値を取り、ｙ値が大きくなると見かけ上リチウム同志の間に反発力が働くと考えられた。放電特性においては、ｙ値が増すとプラトー域が短くなり、分極が大きくなる傾向を示し、これはリチウムの挿入がMo原子近傍よりもV原子近傍のサイトに起こりやすいことによるものと推定された。これらの結果を$Mo_yV_{1-y}O_2$母格子の結晶構造と関連させて検討した。

1) T.Hörlin et al.　Mat. Res. Bull. 8　179(1973)

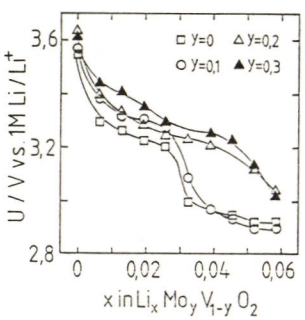


Fig.1 Dependence of U on x in $Li_xMo_yV_{1-y}O_2$

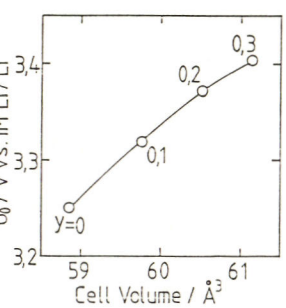


Fig.2 Dependence of U_o on cell vollume

D. Okada, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

D 126

Feを含むV_6O_{13}のPC中の電極挙動

慶応義塾大学理工学部　°神山　明、村主 欣久、美浦　隆、岸　富也

1．緒言　13酸化6バナジウムV_6O_{13}は、構造が層状であることから、リチウムとの間で層間化合物を形成する。また、充放電の繰り返し特性に優れていることから、二次電池の正極材料として、他のバナジウム酸化物と共に注目されている。本研究では、V_6O_{13}に遷移金属である鉄を置換固溶させた$Fe_yV_{6-y}O_{13}$について、n-BuLiを還元剤に用いて化学的にリチウムバナジウムブロンズを合成し、そのリチウム挿入反応の特性について検討した。

2．方法　試料に用いた$Fe_yV_{6-y}O_{13}$($0 \leqq y \leqq 1$)はGreenblattらの方法[1]により以下のように合成した。すなわち、V_2O_5、Fe_2O_3、V粉末を目的のy値になるような組成で混合し、石英封管中(10^{-4} torr)で500℃、20時間、続いて650℃、48時間加熱することで合成した。

$Fe_yV_{6-y}O_{13}$に対するリチウムの挿入は、1.5M n-BuLiヘキサン溶液の適当量を試料に滴下し、乾燥N_2雰囲気下で、室温5時間反応させることで化学的に行なった。リチウムの挿入量は、未反応のn-BuLiをエタノール中でLiOHにし、これを中和滴定して決定した。また各試料は、粉末X線回折測定により結晶構造を解析した。

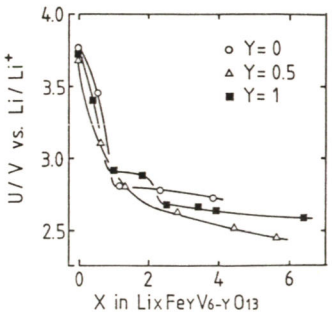


Fig.1 Dependence of U on x in $Li_xFe_yV_{6-y}O_{13}$

3．結果　種々のx、y値を持つ$Li_xFe_yV_{6-y}O_{13}$に、膨張化黒鉛を混合し加圧成型したものについての、PC中での開回路時の電極電位をFig.1に示した。Liの固溶限界x_{max}は、y=0のときはx_{max}=3.8、y=0.5でx_{max}=5.6、y=1でx_{max}=6.4であった。粉末X線回折測定の結果をFig.2,3に示したが、V_6O_{13}では、$x \geqq 2.3$でb軸、c軸両方向にそれぞれ層間距離の増大を示すピークが2本現われた。一方、y=0.5では$1.3 \leqq x \leqq 2.8$で二相を形成するが、それ以外の部分では単一相であり、これらの結果は電極電位の挙動と関連づけられた。以上のように化学的に合成した$Li_xFe_yV_{6-y}O_{13}$の電極電位と結晶構造の関係について調べると共に、G.I.T.T.により$Fe_yV_{6-y}O_{13}$の初期における開回路電位、拡散定数を求め、電気化学的見地からも検討を加えた。

1) M.Greenblatt et al.　J. Solid. State. Chem.42,212(1982)

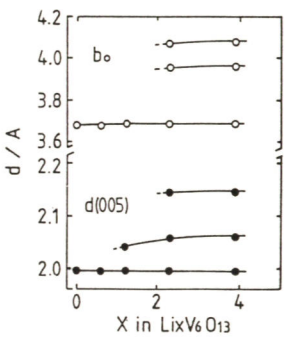


Fig.2 Dependence of interplanar spacings of $Li_xV_6O_{13}$ on x

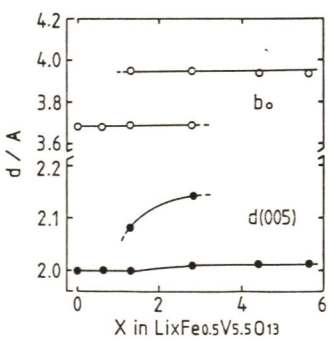


Fig.3 Dependence of interplanar spacings of $Li_xFe_{0.5}V_{5.5}O_{13}$ on x

A. Kamiyama, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

D 127

Nb_2O_5-V_2O_5系複合酸化物のPC中の電極挙動

慶応義塾大学理工学部　°石井　均、村主 欣久、美浦　隆、岸　富也

1．緒言　リチウム2次電池正極として注目されているバナジウムとニオブの酸化物の中で、V_2O_5は高い電位とその電位の組成依存性の小さいことから[1]、またNb_2O_5はリチウム挿入に伴う格子の歪みが少なく、良好な充放電特性が期待出来ることから[2]、いくつかの報告例がある。本研究では、H-Nb_2O_5およびH-Nb_2O_5と類似の結晶構造を持つNb_2O_5-V_2O_5固溶体に注目し、これらの酸化物へのリチウムの挿入過程をT-Nb_2O_5、V_2O_5と比較して究明することを目的とした。

2．方法　H-Nb_2O_5はT-Nb_2O_5を1000℃、24hr、大気開放下で加熱することにより得た。また$Nb_{1-y}V_yO_{2.5}$(y=0.1, 0.25)は所定の混合比のH-Nb_2O_5とV_2O_5を同様の条件下で合成した。そしてこれらの酸化物に黒鉛などを混合し、加圧成型してペレット状にしたものを試料電極とした。参照極、対極に金属リチウム、電解液に1M $LiClO_4$-PC溶液を用いてセルを構成し、定電流カソード分極法により放電特性、開回路電位の測定を行なった。またn-BuLiを用いた有機化学的な還元反応によりリチウムを挿入し、それに伴う電極電位および結晶構造の変化を測定した。

3．結果　各試料電極のリチウム挿入率（Li／Me）増加に伴う開回路電位の変化をFig.1に示した。これによるとH-およびT-Nb_2O_5はいずれも挿入率の小さい領域で高い電位でのプラトーが現われ、続いて低い電位でのプラトーへと変化した。一方固溶体は初期段階でのプラトーが消え2つのプラトーが平均化した曲線になった。これは、母格子中のV原子の存在によって挿入されたリチウムの配列の規則性に変化が生じたことによるものと考えられた。

次にFig.2に示す放電特性を見ると、H-およびT-Nb_2O_5において開回路電位に見られた高い電位でのプラトーが消え、低い電位でのプラトー域まで急激な分極が見られた。これに対し固溶体では開回路電位に比べそのU－x曲線の形に大きな変化はなくV_2O_5の固溶率の大きいものほど高い電位を保った分極となった。V_2O_5の固溶率の増加に伴うこのような放電特性の向上は、主として固溶体中のV_2O_5成分による拡散速度の増加によるものと考えられた。また、Nb_2O_5および固溶体共に、n-BuLiによるリチウムの挿入反応、およびヨウ素によるリチウムの脱離反応に伴い層間距離が可逆的に変化した。これらの結果から、V_2O_5-Nb_2O_5固溶体の特性を明らかにした。

1)高須ら，電化，51,427(1983).
2)N.Kumagai et al.,Electrochim. Acta.,28,17(1983).

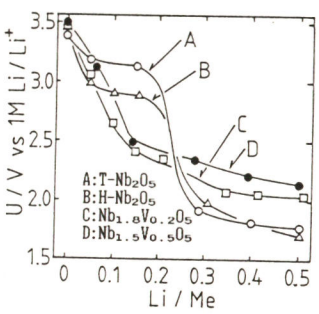


Fig.1 Dependence of U on Li/Me

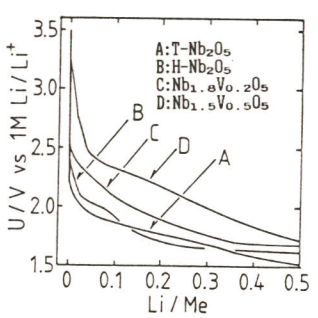


Fig.2 Galvanostatic discharge curves: C.D.=50 μA/cm^2

H. Ishii, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

D128

V_2O_5系複合酸化物へのリチウムの挿入

慶応義塾大学理工学部　　°村主 欣久、美浦 隆、岸 富也

1．緒言　5酸化バナジウムV_2O_5は、高い電位と、その電位の組成依存性が小さい部分があることによって、リチウム二次電池の正極材料として注目されている。また、ヨウ化リチウムLiIを用いたリチウムの挿入速度の測定[1]においても、V_2O_5は他のバナジウム酸化物に比べて大きな反応速度を示す。本研究では、V_2O_5に見られるこれらの特徴が何に起因するかを明らかにするために、V_2O_5およびV_2O_5にMoO_3あるいはWO_3を置換固溶させた複合酸化物へのリチウムの挿入反応の特性を追究した。

2．方法　V_2O_5を主体とした複合酸化物として、$9V_2O_5 \cdot WO_3$、$9V_2O_5 \cdot MoO_3$、MoV_2O_8を取り上げ、いずれの酸化物もV_2O_5にMoO_3あるいはWO_3を化学量論比に混合したものを、大気開放下で650℃～800℃に加熱することによって得た。種々のx値を持つリチウムブロンズLi_xMeO_yは、Murphyらの方法[2]により(1)式の反応を用いて以下のように合成した。

$$xLiI + MeO_y \longrightarrow Li_xMeO_y + (x/2)I_2 \qquad (1)$$

電極電位の測定は下記のセルで行なった。

$$Li_{0.54}V_2O_5 / 1M\ LiClO_4\ in\ PC / Li_xMeO_y \qquad (2)$$

3．結果　Fig.1に$Li_xV_2O_5$[3]、$Li_x〔9V_2O_5 \cdot WO_3〕$、$Li_x〔9V_2O_5 \cdot MoO_3〕$、$Li_xMoV_2O_8$[3]の電極電位Uの値を、Li/V に対してプロットしたものを示した。$Li_xV_2O_5$、$Li_x〔9V_2O_5 \cdot WO_3〕$、$Li_x〔9V_2O_5 \cdot MoO_3〕$においては、二段階にわたる挿入過程が示唆されたが、$Li_xMoV_2O_8$ではこのような現象は観測されなかった。Fig.1で示したUのLi/Vに対する依存性を、Uと組成の熱力学的な関係式(3)を用いて検討した。

$$U = U_o - (RT/F)\ln\{z/(z_{max}-z)\} \qquad (3)$$

ここで、zと$(z_{max}-z)$は、ゲストによる占有サイトの数と、非占有サイトの数に対応する。$Li_xV_2O_5$、$Li_x〔9V_2O_5 \cdot WO_3〕$、$Li_x〔9V_2O_5 \cdot MoO_3〕$、$Li_xMoV_2O_8$のそれぞれに関して、第1段階のリチウムの挿入過程について$U+(RT/F)\ln[(Li/V)/\{(Li/V)_{max,1}-(Li/V)\}]$の Li/Vに対する依存性をFig.2に示した。$Li_x〔9V_2O_5 \cdot WO_3〕$と$Li_x〔9V_2O_5 \cdot MoO_3〕$の場合には、$U+(RT/F)\ln[(Li/V)/\{(Li/V)_{max,1}-(Li/V)\}]$の値がほぼ一定になり、(3)式が成立するが、$Li_xV_2O_5$と$Li_xMoV_2O_8$では、Li/Vに対してそれぞれ正、負の傾きを持つ直線となった。そこで、電極電位の組成依存性を表現する式として占有サイト数に比例する補正項Kzを(3) 式に加えた(4)式を仮定し、Kとホストの複合酸化物の層間距離との関係を検討し、リチウムの挿入に関するV_2O_5などの特徴を明らかにした。

$$U = U_o - (RT/F)\ln\{z/(z_{max}-z)\} + Kz \qquad (4)$$

1)村主ら,電化,54,691(1986) 2)D.W.Murphy et al.,Inorg.Chem.,18,2800 (1979) 3)Y.Muranushi et al.,3rd IMLB Extended Abstracts(1986)p.277

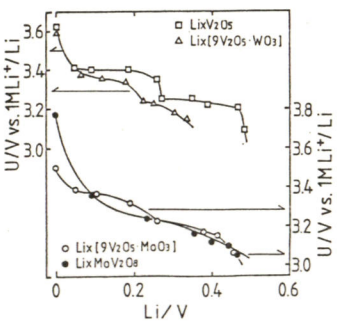


Fig.1 Dependence of U on Li/V

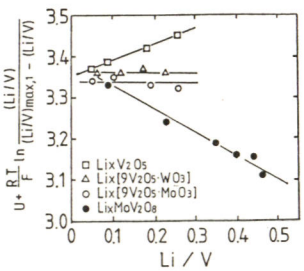


Fig.2 Dependence of U+(RT/F)・ ln[(Li/V)/{(Li/V)max,1-(Li/V)}] on Li/V

Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

D129

リチウム二次電池用MnO_2正極

松下電器産業(株) 中央研究所　　○松井 徹，山浦純一，豊口吉徳

1. 目的　MnO_2 正極を用いる二次電池では、充放電サイクルでの容量劣化が大きい[1]。本研究では、この原因を検討するとともにMnO_2 極の改良を行った結果について報告する。

2. 方法　MnO_2 として、EMDをγ型～β型（熱処理温度250～450℃）にして用いた。充放電でのMnO_2 極の結晶，形態の変化についてはX線回折，SEM観察を行った。また、極板組成のサイクル特性への影響を調べるため、導電剤（カーボン），結着剤（PTFE）の量について検討した。さらに、CrO_3 を添加，焼成したMnO_2 を検討した。電解液には、1M $LiClO_4$ ／PC・DME（1：1）を用いた。

3. 結果　γ型～β型の構造を有するMnO_2 のサイクル劣化はγ型が最も小さかった（図1）。γ型の方がLi^+挿入による結晶格子の膨張が小さく、充放電でのMnO_2 粒子の膨張，収縮によるMnO_2 粒子と導電剤の分離がサイクル劣化に影響すると考えられる。また、充電後では、報告されている様な新しい相のピーク[1]は認められなかった。

極板組成のサイクル特性への影響では、導電剤量をMnO_2 と等重量まで増やすこと、さらに、結着剤量を増加することにより容量劣化が低減することが認められた。充放電サイクルでの極板の膨張による極板内の導電性の低下がサイクル劣化に影響すると考えられる。

CrO_3 を添加したMnO_2 では、無添加のMnO_2 と結晶構造は同等であり、充放電曲線も無添加のものと同様であった（図2）。一方、サイクル劣化は300～ 後でも小さかった（図3）。このCrO_3 を添加したMnO_2 では無添加のものに比べ、充放電による各粒子のひび割れの度合が大きく、反応表面積の増大がサイクル特性向上に寄与すると推定した。

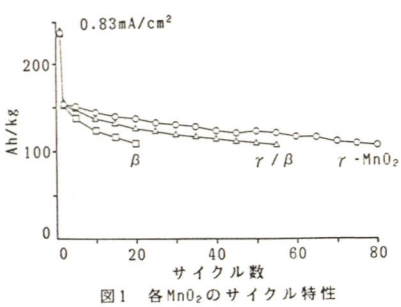


図1　各MnO_2のサイクル特性

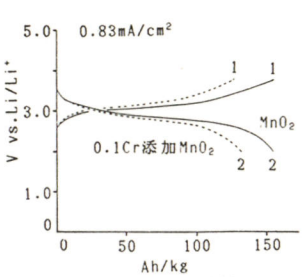


図2　充放電曲線

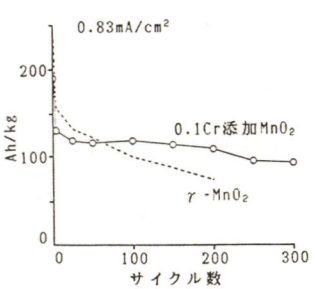


図3　Cr添加MnO_2のサイクル特性

1). G. Pistoia : J. Electrochem. Soc., 129, 1861

T. MATSUI, J. YAMAURA, Y. TOYOGUCHI

D 130

コイン形二酸化マンガン／Li電池系における加速評価条件と自己劣化率の相関解析

東芝電池株式会社　○稲田圀昭、佐藤　勇、宮本明宣、佐藤祐一

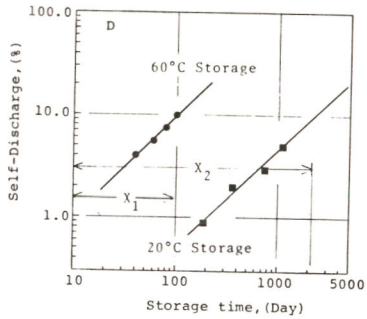
1．緒言

コイン形リチウム／二酸化マンガン電池（ＣＲ系電池）の高温貯蔵における自己放電率と20℃の自己放電率の相関を解析、高温加速評価の実用性の確認を行った結果につき報告する。

2．データ解析手順

2-1.源データの収録

CR電池系につき10品種（記号A～J)を、各々20℃貯蔵、初度～36カ月、ならびに60℃貯蔵加速評価、20～120日後の放電データを複数ロットランダムに抽出、貯蔵期間別に自己放電率を算出、その平均値を求めた。



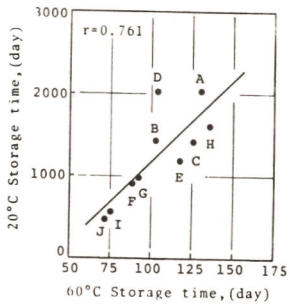
Ｆｉｇ・１・温度別自己放電率と貯蔵期間の関係

ついで上記データをｙ軸を自己放電率、ｘ軸を貯蔵期間とした両対数グラフに品種ごとに打点、60℃貯蔵、20℃貯蔵での貯蔵期間と自己放電率の関係を求めた（図-1参照）。

2-2.相関図の作成と相関解析

自己放電率10％点を例とすると、60℃評価で10％の自己放電に至るまでの期間（X1）と、その物が20℃で10％自己放電に至るまでの期間（X2）の値を10品種につき算出、10％自己放電点での、X1=x,X2=y 間の相関解析を行った（図-2参照）。

更に相関解析は実用性を考慮し、自己放電率として2.5％～15％の範囲で行い、最後に自己放電率の変動に対しての相関係数の変化の有無等を確認した（図-3参照）。

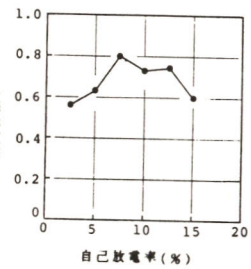


Ｆｉｇ・２・２０℃貯蔵自己放電と６０℃貯蔵自己放電の関係　ｒ：相関係数

3．結果

◇自己放電加速評価と長期貯蔵の関係は、自己放電率の程度により両者間の相関の強さ（ｒ）が変動をする。

◇自己放電率が7.5％～12.5％の範囲では、加速評価結果と長期貯蔵結果の間には相関係数が0.75～0.79、検定５％有意の直線関係が存在、加速評価により長期貯蔵後の自己放電の平均的品質水準の予測が出来る。



Ｆｉｇ・３・相関係数と自己放電率の関係

4．まとめ

ＣＲ電池系における加速評価条件と自己劣化率の相関解析の概要を紹介した。今後はこの手法の他品種への展開、他特性への応用を図っていく所存である。

K.Inada , I.Sato , A.Miyamoto , Y.Sato

D 131

V_2O_5-TeO_2-Li_2O 三元系ガラスの電池正極としての性質

慶応義塾大学理工学部　○牧島　徹，村主　欣久，美浦　隆，岸　富也

１．目的　近年，リチウム二次電池用正極活物質としてガラスなどの無定型遷移金属化合物が検討されている．本研究では V_2O_5－TeO_2－Li_2O 系ガラスをとりあげ，その正極特性に関する基礎的知見を得るため，薄膜試料を用いて検討した．

２．実験方法　金属線リングに融液の膜を張らせたのち，これをドライアイスで冷却することによって，V_2O_5－TeO_2（８０－２０ mol%）系に Li_2O を（Li/V）の原子比が０．０５となるよう添加したガラスの薄膜（ca.３０μm）を作成し，試料極とした．これらはＸ線的に非晶質であることを確認した．電解質には１ $mol \cdot dm^{-3}$ $LiClO_4$ の炭酸プロピレン溶液，また対極と参照極にはいずれもリチウムを用いて，定電流下の分極特性などの測定を２５℃でおこなった．

３．結果および検討　交流ブリッジ法で測定した試料の電気伝導率は 2.6×10^{-6} $S \cdot cm^{-1}$（２５℃，１ kHz）で，その温度依存性は Mott らの提案した式（活性化エネルギー ０．４６ eV）に従った．また，直流法ではわずかに分極が認められ，リチウムイオンの輸率は約 ０．０３ と推定された．

試料極の開回路電位は ３．６４±0.04 V で，正極として充分高い値であった．カソード定電流を印加した場合，図１にその一例を示したように，電位は時間の（1/2）乗に対して直線的に低下し，固溶体の形成と固相内での１次元半無限拡散とを前提とする速度式に従った．これらの解析から，ガラス中でのリチウムの活量を濃度で近似した場合の見かけの化学拡散係数は 10^{-18}～10^{-16} $cm^2 \cdot s^{-1}$ 程度であることが分かった．

一方，アノード定電流印加時には図２に見られるように電位が途中から急上昇し，リチウムの脱離が起こらなくなるものと考えられた．またカソード分極後の回復電位が途中から降下するなど，単純な固溶体電極モデルでは説明できない現象がいくつか見いだされた．これらのことから，放充電反応にともなう結晶性物質の生成が示唆されたが，現時点ではこれを確認するには至っていない．

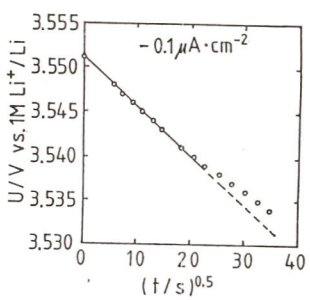


図１　定電流分極電位（カソード）

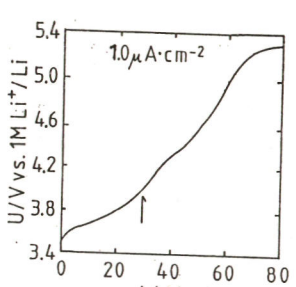


図２　定電流分極電位（アノード）

T. Makishima, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

D132

Li／フタロシアニン電池の充放電寿命

NTT電気通信研究所　°岡田重人、蔦島真一、山木準一

1．目的　フタロシアニン(MPc)は、近年Li2次電池用正極材料への応用研究の活発な種々の有機ポリマーの中でもプラナー分子の積層構造を持ち、インターカレーション電池反応が実験的に確認されている数少ない有機カソードである(1)。しかし、その一方で副反応として放電過程におけるMPc自身の還元に伴う溶出反応(2)や電解液溶媒プロピレンカーボネイト(PC)の分解によるプロピレンガス発生(3)、また充電過程におけるMPc自身の酸化に伴うカルバニオン生成、もしくは電解液溶質アニオンClO_4^-のインターカレーション反応(4)が指摘されている。ここでは、MPcの溶出成分がLi極上に作ると思われる不働態被膜に注目し、ヘキサメチルホスホリックトリアミド(HMPA)添加によるLi極活性化を検討した(5)。

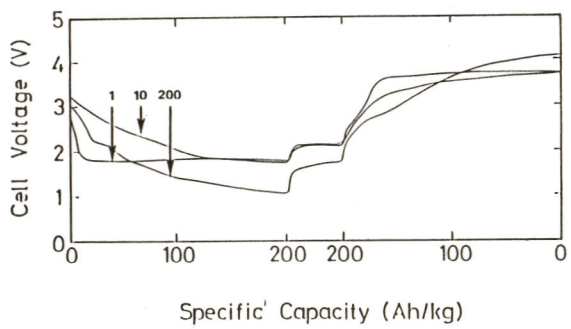


図1　HMPA 0.5 vol%添加Li/FePcテストセルのサイクル特性

2．実験　電解液及びその添加剤はAr雰囲気下、モレキュラーシーブスで処理して用いた。正極活物質のFePcと導電剤のABは130℃で1昼夜減圧乾燥後、Arドライボックス中で重量比1:1に混合し、前記電解液でペースト正極化した。

3．結果　Li極を1M $LiClO_4$/THF中及びFePcを溶かした同一電解液に浸し、抵抗(R_f)及び容量(C_{dc})成分の時間変化をクーロスタット法により追跡した。その結果、FePc中のLi極の方が不活性であると考えられた。そこでこの不働態膜を除去するためLi金属と反応するHMPAの添加を検討した(6)。Li単極の充放電効率は2M $LiClO_4$/PC系でHMPA 0.5 vol%の添加により67.0%から86.6%に向上しており、HMPAの添加はLi極に悪影響を及ぼさないようである。FePcカソードセルでは、0.3mA/cm^2, 200Ah/kg (4.3Li/FePc)の放電深度で無添加系が55サイクルなのに対し、HMPA 0.5 vol%添加で240サイクル（放電終止電圧が1Vになるまでのサイクル数）、1 vol%添加で220サイクル、10 vol%添加で80サイクルが可能となった（図1）。

参考文献
(1) J.Yamaki et al, J.Electrochem.Soc., 129 5 (1982)
(2) H.Djellab et al, J.Power Sources, 16 45 (1985)
(3) M.Arakawa et al, J.Electrochem.Soc., 131 2605(1984)
(4) S.Okada et al, 第25回電池討論会予稿集, 308 (1984)
(5) 蔦島ら、特願昭56-185338
(6) 篠田耕三,“合成と溶解のための溶媒”,丸善,(1969)

Shigeto OKADA, Shin-ichi TOBISHIMA, Jun-ichi YAMAKI

D201

γ型CMD 合成時の粒度と物理化学特性の調整

長岡技術科学大学、有明工業高等専門学校*、ソニー・エナジ・テック開発部**
田辺伊佐雄 、○宮本信明*、永浦享** 、林範行

1.目的: 今までのCMD の主な合成法は$MnCO_3$ を乾式酸化することをベースとしたものである(例、IC-5、8、12、22)。しかし、これらは明確なγ型の結晶構造を示さず、その強放電特性についてもEMD に比べ劣っている。前報[1]では実用的なγ型CMD 合成法ならびにその放電特性について報告した。本報ではγ型CMD の出発物質である$MnCO_3$ の粒度の調整方法ならびにその湿式酸化物を重質化処理で見掛け密度、表面積、細孔容積、細孔径等を調整したγ型CMD を得ることについて報告する。

2.実験: $MnCO_3$ は前報[1]と同様$MnSO_4$ と$(NH_4)_2CO_3$ の同濃度溶液を撹拌下でパラレルチャージして得た。このものの粒度の調整は反応温度(10～70℃)を変えることによって行った。粒度を段階的に変えた$MnCO_3$ 試料について水酸化反応ならびに空気酸化、Cl_2 ガス含有空気による追加酸化を前報に準じて行った。さらにこの処理物についてHNO_3酸性下でクロレート反応による重質化処理を同反応によるMnO_2量の全MnO_2量に対する生成比率0～40%について行った。またこれら生成物の結晶構造の同定はX線回折法により、組成分析は前報に準じJIS 法によった。また表面積はBET 法により、平均細孔径ならびに細孔容積はInkely法に従い、平均粒径はSEM 写真により頻度分布曲線を求める方法によった。

3.結果: 得られた重質化CMD と出発物質である$MnCO_3$ の粒度にはほとんど変化はなく、$MnCO_3$ の合成時の反応温度を変えることによりこのCMD の粒度を簡単に調整できることが明らかになった(例、60℃で70～80μm、15℃ 20～30μm)。Fig.1 に平均粒径約80μmの$MnCO_3$を出発物質として、HNO_3(0.5 N) 酸性下でクロレート反応によるMnO_2量の全MnO_2量に対する比率0～30%の範囲について、同比率とタップ密度、表面積、細孔容積および平均細孔径の関係を示した。クロレート反応によるMnO_2の生成比率の上昇と共にタップ密度は上昇し、生成比率約30% で2.45 g cm^{-3} に達した。また表面積ならびに細孔容積、細孔径も、この反応によるMnO_2の比率により調節可能なことも明らかになった。

本法γ型CMD の場合、電池の種類に応じて最適サイズで適切な見掛け密度、細孔容積および表面積をもったγ型MnO_2の合成が、条件によっては可能となると判断される。

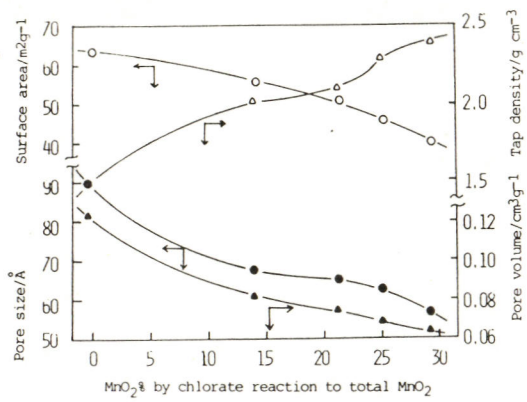


Fig.1 Effect of surface area, tap density, pore size and pore volume of the product, on MnO_2 % by the chlorate reaction to total MnO_2 (at 80℃ for 3h).

文献: 1. 田辺伊佐雄、宮本信明、第27回電池討論会講演要旨集, 25 (1986).

Isao Tanabe, Nobuaki Miyamoto, Toru Nagaura and Noriuki Hayashi

D 202

MnO_2／MnOOH系ベルトライド化合物に関する研究(I) MnO_2の還元過程

（岡大工・阪市大工）小槻　勉・○藤原小百合・平井竹次

研究目的

- “均一固相”(homogeneous solid phase)酸化還元反応の無機構造化学的束縛条件の提示
- MnO_2／MnOOH系ベルトライド化合物の分類
  - (I) Pyrolusite－manganite 系列
  - (II) Ramsdellite－Groutite 系列
  - (III) 層構造MnO_2－層構造MnOOH系列

方法及び解析

- 試料の調製――MnO_2の化学還元法(ヒドラジン法，シナミルアルコール法)[1]
- 化学分析――Mn wt%，MnO_2 wt%並びにMnO_xで表した時のx値
- X線結晶構造解析――化学還元に伴なう粉末X線シグナルの連続変化の追跡並びにその解析
- 赤外吸収スペクトル――試料中のOHの存在の有無並びに格子振動モードのFTIR(400～4000 cm^{-1})による追跡(Fig.1参照)
- 形態観察(SEM)　化学還元に伴なうMnO_2結晶粒子の形態をSEMで観察

上述の実験結果を基に“均一固相”反応の無機構造化学的束縛条件について考察すると共に，Pyrolusite－Manganite系列，Ramsdellite－Groutite系列，更に層構造MnO_2－MnOOH系列の各々のベルトライド化合物について論述する。

Ohzuku Tsutomu, Fujiwara Sayuri, Hirai Taketsugu

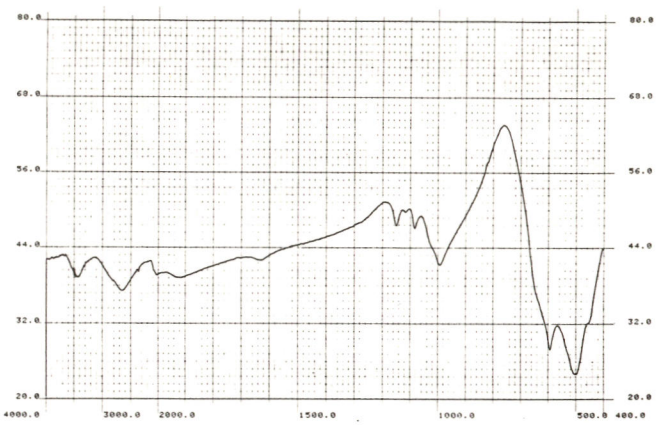


Fig.1 FTIR spectrum of groutite contaminated by small amount of manganite.

参考文献

(1) T.Ohzuku and T.Hirai, in "Manganese Dioxide Electrode Theory and Practice for Electrochemical Applications" p.141, B.Schumm,Jr., R.L.Middaugh, M.P.Grotheer, and J.C.Hunter, Editors, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ(1984).

D 203

MnO_2／MnOOH系ベルトライド化合物に関する研究(II) MnOOHの酸化過程

（岡大工・阪市大工）○小槻　勉・藤原小百合・平井竹次

二酸化マンガン電極に関する2，3の問題点

- 二酸化マンガン電極に特徴的な“S字曲線”の意味を考察する場合，系の可逆電極電位として実測可能な電極系であるか否か(可逆性)
- 二酸化マンガン電極がなぜpH応答するのか(電位応答)
- Pyrolusite－Manganite系，Ramsdellite－Groutite系の2種の二酸化マンガン電極における構造感受性の有無(金属酸化物電気化学反応)

研究目的

- 二酸化マンガンを化学還元することにより得たManganite,Groutiteを酸化することにより各々Pyrolusite,Ramsdelliteとなることを確認し，その反応機構を解明することにより可逆性について考察を加えると共に，当該電極系の表現法について考察を加える。

実験方法

- MnOOH試料の調製――Manganite，Groutite共MnO_2のヒドラジン還元法にて作成
- 化学分析
- 粉末X線回折(XRD)
- 赤外吸収スペクトル(FTIR)
- 形態観察(SEM)
- 示差熱・熱重量分析(DTA－TG)――Manganite,Groutiteを空気中及び窒素流中で種々の昇温速度で測定した。

実験結果

- Manganite，Groutiteを空気中で昇温することによりその熱分析結果は各々特徴的なTG－DTA曲線を示し，空気中の酸素により酸化(発熱反応)が進行することが分かった。
- 200～250°CでManganite,Groutiteを空気酸化をすることにより各々Pyrolusite,Ramsdellite類似結晶へと変化することがXRDより分かった。
- 試料を酸化するに従ってOHに相当するFTIRシグナルが消失した。
- SEMによる形態観察を行ったところ酸化することによる粒子形状の変化はなかった。
- 酸化反応によってManganite,Groutite試料共MnO_xで表わした場合のx値は，1.52～1.55から，1.90～1.94へと変化した。
- 上述の結果は，O_2が，MnOOH結晶よりエレクトロン，プロトンを引き抜いて(結晶中のプロトン輸送の間接的証拠)試料を酸化すると共にO_2は，H_2Oとなって系外に放出していることがわかる。

これらの実験結果，解析結果は，Pyrolusite－Manganite系，Ramsdellite－Groutite系について結晶の基本形を乱すことなく組成を連続的かつ可逆的に変化させることができるベルトライド相であるとの結論を得た。従って，これを電極系として取り扱った場合，特定の条件下では系の可逆電極電位の存在が示唆される。

Ohzuku Tsutomu, Fujiwara Sayuri, Hirai Taketsugu

D 204

アルカリ・マンガン電池亜鉛負極の溶出反応過程

（関東学院大工，三井金属電池研） ○山下嗣人，羽賀　昇，笠原暢順，西浜秀樹

1．目的

一次電池の負極には主にアマルガム化亜鉛が使用されているため、水銀が使用済み乾電池の廃棄面で環境汚染を生じ問題となっている。したがって、現在水銀の含有量を低下させた新亜鉛合金が使用されているが溶出反応過程については明らかにされていない。そこで本研究では乾電池用新亜鉛合金の一つであるZn-Pb-In合金の溶出特性を主に界面インピーダンス法より調査した。

2．方法

電解液として40%KOHおよび40%KOH + sat.ZnOを用い、液温は25℃とした。電極には圧延亜鉛板，Zn-Pb-In合金およびアマルガム化Zn-Pb-In合金（1%、3%、6%Hg）を使用した。以上の条件下でZn-Pb-In合金の溶出特性を電位走査法および界面インピーダンス法より調査した。

3．結果

電位走査法より解析した合金の腐食速度(i_{corr})は亜鉛よりも著しく小であり、アマルガム化合金はその含有量が増加するに従いさらに小となることが認められた。このことは合金およびアマルガム化により水素過電圧が高められることに起因するものであった。界面インピーダンス法より解析した溶解側の軌跡形態は圧延亜鉛の場合、電荷移動過程＋吸着過程，合金およびアマルガム化合金では電荷移動過程＋拡散過程の形態を示した。また、水素析出側の軌跡は溶解側と逆の形態であった。したがって合金化により律速のパターンには変化が生じている。これらの軌跡より解析した水素析出および亜鉛溶解の電荷移動抵抗（Rc）は各電極ともに過電圧の増加により減少し、電位依存性が認められた。図1は過電圧-375mV（水素析出）および10mV（亜鉛溶解）における合金のRcとアマルガム量の関係を示した。水素析出のRcは水銀含有量の増加に伴い大となり水素発生速度は抑制される。一方、溶解におけるRcはHg1%以上で著しく小となり、Hg含有量による差はほとんど認められなかった。なお、これらの傾向は過電圧を変化させても同様であり、乾電池用亜鉛アノードとしてのすぐれた特性が実証された。ただし、自己放電の抑制効果を考慮すると、3%程度のアマルガム量が必要であり、この点はさらに詳細な検討が必要であろう。

以上の結果より、Zn-Pb-In合金の溶出過程および溶出速度は、圧延亜鉛と異なることが確認された。

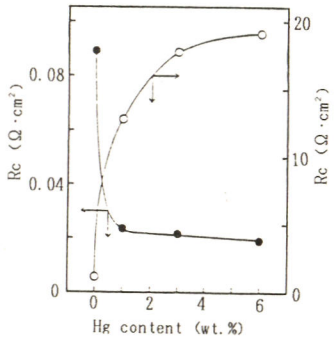


Fig. 1 Effect of Hg content on Rc of Zn-Pb-In alloy.
○ cathode ,　● anode

T. Yamashita, N. Haga, N. Kasahara, H. Nishihama

D 205

アルカリ電池用亜鉛材料の耐食性に関する電気化学的評価

（三井金属・電池材研）山口富子，○植村豊秀，笠原暢順
（松下電池・技研）　三浦　晃，高田寛治，岡崎良二

1．はじめに

アルカリ電池用負極亜鉛粉の水銀量を低減するために，各種元素を添加した亜鉛合金の検討を行った。その結果，Pb－Al－Inを添加した合金系の耐食性が優れていることを見い出した。（別報D206）　本報では，上記合金系の各添加元素の添加量と耐食性との関連について，電気化学的測定およびH_2ガス発生測定を行い，最適組成を求めたので報告する。

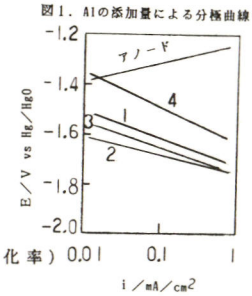
2．方法

試料は表1の組成のものを用いた。分極曲線測定では，直径2㎜の端部を汞化した棒状試料を用いた。一方，H_2ガス発生測定においては，夫々の組成の溶融物を高圧ガスでアトマイズした後汞化した粉末を用いた。なお，各試料とも汞化率1wt%とした。（棒状試料では粉末相当汞化率）

表1．試料の化学組成（wt%）

No	Al	Pb	In
1	0.005	0.05	0.02
2	0.05	0.05	0.02
3	0.5	0.05	0.02
4	1	0.05	0.02
5	0.05	0.005	0.02
6	0.05	0.5	0.02
7	0.05	1	0.02
8	0.05	0.05	0.005
9	0.05	0.05	0.5
10	0.05	0.05	1

図1．Alの添加量による分極曲線の変化



3．結果および考察

図1にAlの添加量別の分極曲線に基くターフェル直線の変化を示す。0.05wt%において最も腐食電位が卑で，添加量がそれ以上増加しても，あるいは減少しても，貴の方にシフトする傾向が見られた。同様にInについては0.02wt%，Pbについては0.05wt%において最も腐食電位が卑となる傾向が見られた。

次に図2にAlの添加量と60℃においてZnOを飽和した40%KOH水溶液中で発生するH_2ガス発生速度との関係を示した。これより，Alの添加量は0.05wt%近辺においてH_2ガス発生速度が最小となることがわかった。同様にInについては0.02wt%，Pbについては0.05wt%付近でH_2ガス発生速度が最小となり，分極曲線の測定からの結果とも一致した。なお図3に分極曲線の測定より得られた腐食電位（Ecorr）とH_2ガス発生量との相関性について示した。これより，腐食電位とH_2ガス発生量との間に大きな相関性があることを見い出した。

図2．Alの添加量によるH_2ガス発生速度の変化

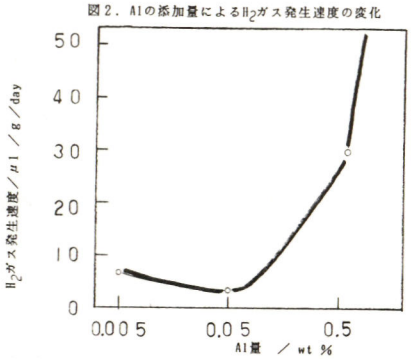
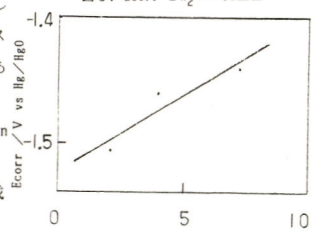


図3．Ecorr とH_2ガス発生量



以上の結果，亜鉛にPb－Al－Inを添加した合金の耐食性は，Zn-0.05%Pb-0.05%Al-0.02%Inの組成が最も良いことを確認した。又，腐食電位測定によっても耐食性を評価することが可能なことを確認した。

T.YAMAGUTI, T.UEMURA, N.KASAHARA, A.MIURA, K.TAKATA, R.OKAZAKI

D 206

アルカリ電池用亜鉛負極の耐食性に及ぼす各種添加元素の影響

松下電池・技研　○三浦　晃　高田寛治　岡崎良二
三井金属・電池材研　笠原暢順　植村豊秀　賀川恵市

1 はじめに　アルカリ電池の負極用亜鉛合金の耐食性に及ぼす各種元素の添加効果を検討し，低汞化率でも耐食性の優れた亜鉛合金系を見出したので報告する．

2 添加元素の選択　Znの腐食，Zn中のHgの挙動を考察し，添加元素に期待する作用を右表に分類した．これに基づき添加元素を選定し，単独での添加効果を評価するとともに有効な複合添加の組合せを想定し，各種の3~4元合金を検討した．

表　添加元素に期待する作用効果

		期待する作用効果	添加元素
Zn粒子の	表面	・水素過電圧を高める	In,Tl,Ga,Cd,Pb
		・汞化をスムーズにする	In,Tl,Cd,Pb,Ag,Bi
		・表面を平滑にする	Al,Ca,Sr,Ba,Mg
	粒界	・Hgの粒界拡散を阻止する	Pb,Bi,Sn
	結晶内	・Hgの固相拡散を阻止する	In,Cd,Al,Pb
		・不働態化を防止する	Al,Ca,Sr,Mg

3 亜鉛合金粉の作成　アトマイズ装置にて合金溶湯を噴霧，分級した後，KOH水溶液中で金属水銀により汞化した．

4 耐食性の評価方法　温度45，60℃において亜鉛合金粉10 gがZnOを飽和させたKOH40%水溶液と接して発生するH_2ガスの発生量により評価した．

5 結果および考察

○InまたはTlを含んだ多元合金の耐食性が優れている．

○Pb,CdはInもしくはTlとの複合添加効果が大きい

○Alは単独ではむしろ悪影響を及ぼすが，AlをInおよびPbと複合添加すると耐食性が大巾に向上し(図1)，在来の亜鉛合金系より低い汞化率でも同等以上の耐食性が得られる．(図2)

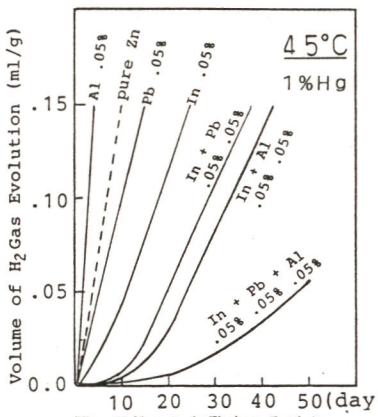


図1 亜鉛のH_2ガス発生に及ぼす添加元素の添加効果

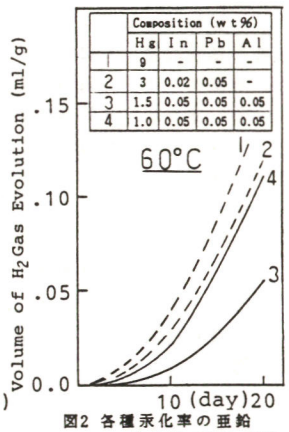


図2 各種汞化率の亜鉛合金粉のH_2ガス発生

○Ca,Sr,Ba,MgはAlに及ばないが類型的な添加効果を示した．

以上の結果から耐食性の優れた合金系の有効添加元素の作用を右のように推察した．

Zn + Hg + (高水素過電圧 Hgの表面保持 Hgの拡散阻止) + (表面の平滑化 Hgの拡散阻止)

主体　In,Tl　補助体　Pb,Cd　Al,Ca,Sr Ba,Mg

A.MIURA, K.TAKATA, R.OKAZAKI, N.KASAHARA, T.UEMURA, K.KAGAWA

D 207

鉛蓄電地正極充電反応に及ぼす放電条件の影響

京都大学工学部　竹原　善一郎、　金村　聖志、　川並　真

1．緒言　鉛蓄電地性能劣化の問題点として、過放電後の充電受け入れ能力の低下がある。本研究では、二酸化鉛を過放電させその充電特性を調べることにより充電受け入れ能力低下の原因について検討した。

2．実験　PbO_2 電極は、2.0M HNO_3 に 0.3M $Pb(NO_3)_2$ を溶解した浴から金板上に 2 mA cm^{-2} の電流密度で電析することにより作成した。　この電極を 5.0M 硫酸中で 50μA cm^{-2} の電流密度で放電させた。　放電中に電極電位が低下して、Hg/Hg_2SO_4 参照極に対し 700 mV となったのちはその電位で定電位放電を続けた。そして放電時間が３日間、６日間となった時点で放電を止めた。放電終了後電極電位が回復してから 1320 mV (vs. Hg/Hg_2SO_4) の電位で定電位充電を行った。

3．結果及び考察　図１は充電開始からの時間と充電電気量をプロットしたものである。この図からわかるとおり、同じ充電時間においては６日間放電した電極よりも３日間放電した電極の方が充電された電気量が大きい。1320 mV という電位で充電を行っているため、この図には酸素発生に使われた電気量の寄与があり、充電電気量が充電時間に対し直線的に増加する部分がみられる。その、２つの曲線がほぼ平行となっている部分で充電が終了していると考えればその差に相当するだけの電気量が、放電期間の短い電極に余分に充電されたことになる。しかし、当然ながら放電電気量は６日間放電した場合の方が大きい。つまり、放電期間の長い電極の方が充電の対象となりうる硫酸鉛がより多いのであるが、その硫酸鉛は充電反応を受けにくいことがわかる。この長期間放電による充電受け入れ能力低下の原因を調べるため、放電後の電極について電子顕微鏡により観察した。その結果、放電期間が長い電極の表面に生成している硫酸鉛の粒子サイズは放電期間の短い電極の場合に比べて大きいことが分かった。長期間放電を行うと電極に生成した硫酸鉛は、硫酸中に溶解しそして再び硫酸鉛上に析出するという過程を繰り返して成長するものと考えられる。このようにして生成した場合硫酸鉛の粒子はサイズが大きくなりそしてさらに結晶中の欠陥なども少なくなるものと考えられる。そのためこのような硫酸鉛は充電に不利となる。

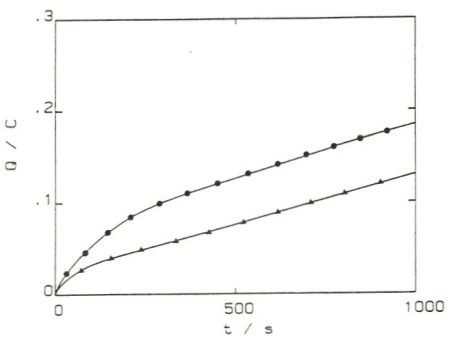


図１．　充電時間に対する充電電気量
放電期間　●：３日間　▲：６日間

Z.Takehara, K.Kanamura, M.Kawanami

D208　据置用鉛蓄電池のパターン電力充放電サイクル寿命に及ぼす放電条件の影響

大阪工業技術試験所　○樋口俊一、岡崎進、高橋祥夫

1．目的　電力の平準化を目的として電池を充放電させた場合の基礎的資料を得るために、市販の据置用鉛蓄電池を用いて三角波のパターン電力放電で充放電サイクルを繰り返し、電池寿命に及ぼす放電時間の影響について検討した。

2．方法　試験電池には市販のクラッド式据置用鉛蓄電池ＣＳ－６０－６（６０Ａｈ、６Ｖ）を用いた。電池は恒温水槽にいれ、環境温度を２５±１℃に保った。電池の充放電には前報と同様なパターン電力用寿命試験装置を用いた[1]。放電パターンの形状としては放電の中央に電力のピークのくる三角波（△）を選び、放電時間を２、４、８時間とし、放電ピーク電力をそれぞれ２００、１６０、８０Ｗとした。充電はいずれの場合も８時間の定電力で行い、充電率を 140Wh%とした。

3．結果　Fig.1 に放電電力のパターン及び寿命サイクル途中における放電電流及び電池電圧の経時変化を示した。なお、ここではそれぞれのパターンでの放電が持続できなくなる時点をもって電池寿命とした。Fig.2 に示した様に、４時間と８時間放電では寿命サイクル数に大きな差はないが、２時間放電になるとかなりサイクル数が延びることがわかる。この理由は、２時間放電の場合、４時間及び８時間放電に比べて放電深度が約６３％と浅くなっているためと考えられる。また、寿命が尽きるまでの全放電電力量は８時間と４時間の場合は殆ど同じになり、２時間の場合も約７％多くなる程度であった。活物質の脱落量は Fig.3の様に、放電時間にかかわらず、ほぼ同じになるが、この量を寿命サイクル数で除した平均脱落速度は、寿命サイクル数が長く、全放電電力量が多い２時間放電の場合が最も小さいことがわかる。

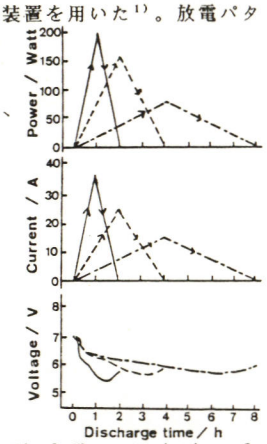


Fig.1 Characteristics of discharge at around 310 th cycle

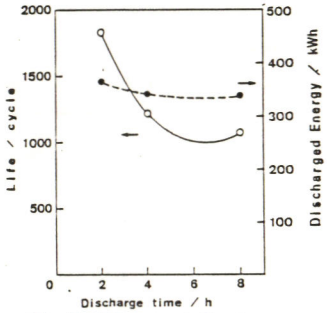


Fig.2 Effects of discharge time on cycle life and discharged energy

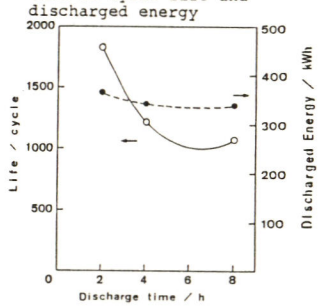


Fig.3 Effects of discharge time on amount of deposits and mean rate of deposition of active materials

1）樋口、岡崎、高橋、電気化学協会第５３回大会講演要旨集ｐ１３（１９８６）

Shunichi Higuchi , Susumu Okazaki , Sachio Takahashi

D209　シール鉛電池における過放電放置後の充電性に関する研究（その3）

新神戸電機株式会社　技術開発部　名張研究室　○斉藤慎治、三浦朝比古、早川他琢美、小牧昭夫

1．目　的

シール鉛電池は、過放電後、開路で長期放置されると充電不可能な状態に陥ることが多い。発表者等は、この原因を電池内部抵抗の増大によるものであることを明らかにしてきた。[1),2)]

本報では、内部抵抗の増大を抑制するものとして、格子合金中のＳｎ、正極活物質と格子界面のα－ＰｂＯ２被膜及び電解液中のＮａ$^+$を取り上げ過放電放置後の充電回復性に対する３者共存下での効果について検討することを目的とした。

2．方　法

過放電後の高抵抗層の物性を調べるためにサイクリックボルタンメトリーとＸ線回折法を併用した。また、過放電放置試験は、1.2Ah-6Vの電池を用いて８Ω抵抗で２４時間放電し、その後２５℃中で７日間開路放置して７．３５Ｖの定電圧充電をおこなった。

3．結　果

Pb-Ca-Sn合金中のＳｎ含有量を０～５Wt%まで変えて電池を作製し、過放電後開路で放置するとＳｎ含有量の増加に伴って内部抵抗の増大を抑制できることがわかった。これは、サイクリックボルタンメトリーの検討より、PHが中性領域の過放電放置中に、正極格子と活物質界面に生成する高抵抗体のＰｂＯｘ（１≦Ｘ<1.7）量がＳｎ含有量の増加に伴って減少することに起因すると考えられる。Ｘ線回折においても図１に示す様に、Ｐｂ－Ｃａのみの合金ではＰｂＯが生成しておりＳｎを多く含有させるとＰｂＯは生成しておらず、上述の結果を裏付けている。

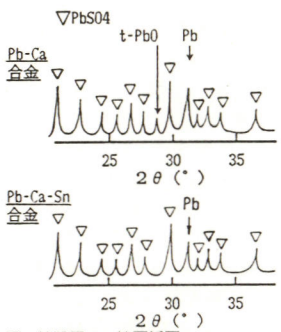


図1 被膜層のX 線回折図

一方、α－ＰｂＯ２被膜を正極格子と活物質界面に生成させることによっても内部抵抗の増大を抑制できることがわかった。このことは、ＸＭＡによる解析より、過放電放置中に格子界面で硫酸鉛の生成・成長を抑制する為とわかった。更に、電解液中へのNa$^+$添加量によって液抵抗が変化し、内部抵抗の増大を抑制できた。以上の事より、過放電放置中の内部抵抗の増大は、ＰｂＯｘや硫酸鉛の不動態物質の生成と電解液比重の極度な低下による液抵抗の増大などの複合作用の結果であり、Sn、α－ＰｂＯ２及びNa$^+$は、それぞれに対して効果が異なり、役割を分担していると考えられる。そこで、３者共存下での過放電放置後の充電回復性に及ぼす影響を調べた。その結果α－ＰｂＯ２被膜はSn量、Na$^+$量に拘わらず有効であった。それに対して、Na$^+$量とSn量については、Na$^+$量によって支配因子が異なり、Na$^+$量が少ないとSn量よりもNa$^+$量が主として働き、逆にNa$^+$量が多いとSn量によって主として充電特性が影響するという相関性が認められた。

文　献

1)松村、平川、小牧、第２４回電池討論会講演要旨集P137('83)

2)斉藤、三浦、早川、小牧、第２６回同上講演要旨集P281('85)

SHINJI SAITO、ASAHIKO MIURA、TAKUMI HAYAKAWA、AKIO KOMAKI

D210

希土類系合金薄膜による混合ガスからの水素分離

（阪大工）○坂口裕樹・足立吟也・塩川二朗

1．水素を分離する膜には、高分子膜、多孔質ガラス膜、金属膜などが知られている。金属膜は製膜が比較的容易であり、耐熱性・選択性が良いなどの利点がある。なかでもPd膜は優れた水素精製能を有している。しかしPdは非常に高価である上に、操作温度が高いなどの難点がある。$LaNi_5$はPdより安価でかつ、低温・低圧で優れた水素吸収能を示す。また薄膜化すると、水素吸収－放出による破壊が抑えられることが見い出されている。そこでこの$LaNi_5$を薄膜化して、水素分離膜として利用することを試みた。高分子膜には、ガス透過速度が大きい、透過面積を広くとれるなどの利点がある。本研究では、これまで用いてきた多孔質金属フイルターの代わりに、ガス透過性のあるテフロンならびにポリイミド膜を基板として用い、その上に$LaNi_5$膜を形成させた試料について水素分離能を調べたので報告する。

2．Fig. 1に各試料の構造を示した。NiおよびLaNi$_5$膜はスパッタ法により作製した。(a)は(b)、(c)に対するブランクテストのため、(b)は(c)におけるLaNi$_5$の効果を調べるための試料である。供給ガスの組成はAr(50mol%)-H_2(50mol%)であった。膜を透過するガスの透過速度を測定し、また透過ガスの組成はマススペクトル測定により分析した。

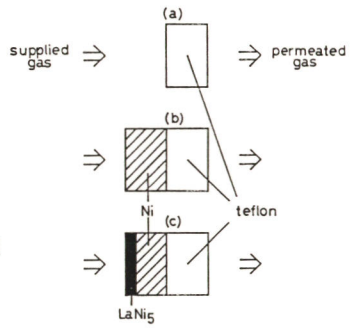


Fig.1 Structure of samples

3．Tab. 1に各種の膜について、水素透過実験を行った結果を示す。いずれの膜においても、テフロン膜のみと比較して水素分離効率の著しい向上が見られた。テフロン膜上に形成された金属膜の厚さと、ガス透過速度の関係をFig. 2に示した。Ni膜、Ni/LaNi$_5$膜ともに、膜厚の増大に伴い透過速度が減少することがわかった。Ni/LaNi$_5$膜の透過速度は同じ膜厚のNi膜と比較すると数倍大きいことが確認された。

ポリイミドを基板とした場合、Ni/LaNi$_5$膜において高い水素分離係数が得られた。

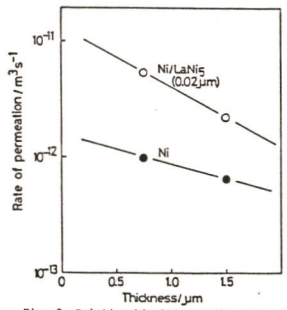


Fig. 2 Relationship between the rate of permeation and the thickness of metal layer.

Table 1 Performance characteristics of $LaNi_5$ films.

Gas composition (mol%)	Film composition	Rate of permeation (m^3s^{-1})	Permeation coefficient ($m^2s^{-1}Pa^{-1/2}$)	Hydrogen content after treatment (mol%)	Separation factor
Ar(50)-H_2(50)	Teflon(T) (25 μm)	43 $\times10^{-12}$	2400 $\times10^{-16}$	74.8	2.97
	T/Ni(0.75 μm)	0.99	1.1	94.7	17.9
	T/Ni(0.73)/ $LaNi_5$(0.02)	5.4	6.3	91.9	11.3
	T/Ni(1.5 μm)	0.55	1.2	97.2	34.7
	T/Ni(1.48)/ $LaNi_5$(0.02)	2.2	5.1	91.0	10.1
	Polyimide(I) (40 μm)	3.1	188	95.2	19.8
	I/Ni(1.25 μm)	2.1	3.8	96.6	28.4
	I/Ni(1.23)/ $LaNi_5$(0.02)	2.7	5.0	97.6	40.7

Primary pressure 1.5×10^5 Pa　Temperature of film 368 K

H. Sakaguchi, G. Adachi and J. Shiokawa

D211

希土類－ニッケル多元系合金の水素吸蔵電極としての特性

（大阪工業技術試験所）○小黒啓介，境　哲男，宮村　弘，加藤明彦，石川　博，（阪大工）岩倉千秋，米山　宏

1．水素吸蔵合金負極は、エネルギー密度が高く低温・高率充放電が容易で、無公害であるといった特徴に加えて、水素ガスによる急速充電ができることなど従来の二次電池にない利点を有しており、新しい電池材料として注目されている。本研究においては希土類－ニッケル多元系合金において合金負極の水素吸蔵特性やサイクル寿命について検討したので報告する。

2．合金はアーク溶融法で作成し、1100℃でアニールした後、機械粉砕し、これに全体の10wt.%になるようにFEP粉末を加えて混合した。これをペレットに成形しNiメッシュに挟み300℃でホットプレスすることによって試験負極を作成した。電気化学的測定は、正極に酸化ニッケル電極を、照合電極に酸化水銀電極を、電解液に6M KOHを用いて、開放型セルで行った。

3．$LaNi_{5-x}M_x$ (M=Ni,Mn,Cr,Al,Cu,Co) 三元合金の場合Coを例外として、X=1 以上の組成域では均一相が得にくくなり、また水素吸蔵量も急激に低下する。Coの場合は全組成域で固溶体を形成するが、X=2.5 以上ではPTC 曲線のプラトーが二段となり電池には使用しにくい。図1にM=Ni,Mn,Cr,Al,Cu(X=0.5, 1)の合金の初期放電容量(20 ℃) と充放電サイクル(150回) 後の容量維持率($C_{150}/C_{initial}$) を示す。X=0.5 の合金で放電深度（放電電位）の影響を調べたが、放電深度が浅くなるとその容量維持率も高くなることが分かる。金属置換量がX=0.5 からX=1 に増加すると容量維持率は高くなったが、放電容量は大幅に低下し、またその放電過電圧も増加する傾向が見られた。そこでこれらの合金ではX=0.5 付近が最も好ましいように思われる。また、CoについてはX=2.5 付近で最も容量維持率が高かった。そこで、放電深度90%(- 0.8Vvs.Hg/HgO)で150 サイクル後の容量維持率を比較するとMn(23%)<Ni(28%)<Cu(38%)<Cr(55%)<Al(72%)<Co(96%) の順に大きくなることが分かった。この合金のサイクル寿命に影響を与える因子について種々検討した。水素吸蔵放出に伴う合金の微粉化率はMn>Al>Cr>Co の順に小さくなり、Alの場合は微粉化し易い割に寿命が長い。合金のビッカース硬度はCu,Mn,Ni>Al>Cr>Co の順に小さくなり、この合金微粉化の傾向と一致した。また、水素吸蔵に伴う結晶格子の体積膨張率はMn,Cr>Ni>Cu>Al>Coの順に小さくなり、Crの場合は体積膨張率が大きい割に劣化が少ないことが分かった。その体積膨張率は水素吸蔵量とはほぼ比例関係にあった。一般的に、合金が柔らかくて、微粉化しにくく、かつ格子の膨張率が小さいほど寿命が長い傾向があるように思われる。

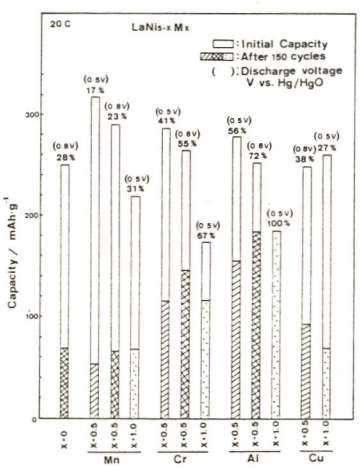


図1．三元合金の放電容量の変化。

Keisuke Oguro, Tetsuo Sakai, Hiroshi Miyamura, Akihiko Kato, Hiroshi Ishikawa, Chiaki Iwakura, Hiroshi Yoneyama

D212　水素吸蔵合金を用いたニッケル－水素二次電池の自己放電機構

（阪大工）　岩倉千秋、○梶谷芳男、米山　宏　（大工試）　境　哲男、石川　宏、小黒啓介

目的　水素吸蔵合金を負極材料として用いるニッケル－水素電池に関するこれまでの研究によると、この種の電池の自己放電率はニッケル－カドミウム電池などに比べて高いようであり、実用化のためには、この点の改善も必要であると考えられる。本研究では、そのための基礎的な知見を得る目的で、自己放電機構について検討した。

実験　試験負極は、$LaNi_5$ およびNiの一部を他の金属で置換した合金を粒径63μm 以下に粉砕し、10wt%バインダーと混合した後、Ni網で挟み、 300℃でホットプレスすることによって作製した。自己放電特性などの測定には主としてパイレックスガラス製三室セルを用い、真ん中に試験負極(1.3cmφ) を置き、両端の室にNi正極板(4cm×4cm ×2)を配置した。また照合電極にはHg/HgO電極、電解液には6M KOH(100ml) を使用した。

結果および考察　一連の$LaNi_{4.5}M_{0.5}$ 負極および$LaNi_4M$負極(M = Cu,Cr,Mn,Al)について、充放電の繰り返しによって活性化した後の放電容量(C_1)、充電して開路状態に一定時間放置した後の放電容量(C_2)、およびそれに続いて充放電したときの放電容量(C_3)、を測定した結果、負極合金の種類によって程度の差はあっても、常にC_3はC_1より小さく、充放電を繰り返してもC_3はC_1の値まで回復しないことがわかった。そこで、放置中の放電容量の低下を不可逆な部分(C_1-C_3) と可逆な部分(C_3-C_2) に分けて考察した。$LaNi_4Cu$ 負極の場合を例として、20℃,1atm における自己放電の様子をFig.1 に示す。充放電および放置後の負極のX線回折実験で$La(OH)_3$ の生成が観察されたことなどから、合金が偏析・酸化することにより性能劣化することが不可逆な自己放電の原因であると考えられた。他方、可逆な部分の自己放電については、合金の圧－組成等温線との比較検討やNi正極と水素との反応性の検討等から次のように考えられた。すなわち、(1) 電気化学的に水素を吸蔵させた場合には、合金中の水素圧は1atmよりも高くなり、そのため放置中に合金内の水素圧が1atmに達するまで自発的な水素の放出が起こる。(2) 放置中にNi正極と水素との反応 ($NiOOH+1/2\ H_2 \rightarrow Ni(OH)_2$)が起こり、そのためセル内部の水素圧が低下し、合金負極から水素が放出される。これら(1),(2) の割合は $LaNi_4Cu$負極の場合を例として示すとFig.1 のようになり、(2) の部分は時間に比例することがわかった。

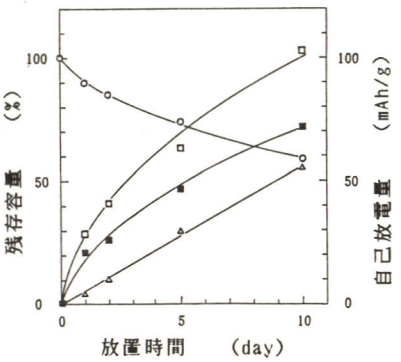


Fig.1 $LaNi_4Cu$ 負極の20℃,1atm における自己放電の様子
○：残存容量　(%)
□：全自己放電率　(mAh/g)
■：自己放電量の可逆な部分　(mAh/g)
△：ニッケル正極との反応に係わる部分　(mAh/g)

なお、全自己放電率や上記の原因による自己放電の割合が負極合金の種類、セル構成、測定条件などによって異なるのは言うまでもない。

C. Iwakura, Y. Kajiya, H. Yoneyama, T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro

D213　薄膜型水素吸蔵合金電極の諸特性

（大阪工業技術試験所）　境　哲男,°宮村　弘, 小黒啓介, 石川　博

1．水素吸蔵合金を薄膜状に加工できれば合金表面の反応機構など基礎的現象の解明に役立つと共に水素透過膜電極やガスセンサーなどへの応用が期待される。そこで、本研究においてはスパッタ法により$LaNi_5$ 及び$LaNi_{2.5}Co_{2.5}$合金薄膜を作製してその結晶構造や水素吸蔵特性、電極特性について検討した。

2．合金の薄膜化のために高周波マグネトロン型装置を使用した。ターゲットとしては合金インゴットを板状に切り出したもの(A) と各金属のスパッタ率を考慮して合金組成になるような面積比で金属板 (La, Ni, Co) を配列したもの(B,C) の二種類を作製し、基板にはガラス板、ニッケル板などを使用した。電気化学的測定には参照電極として酸化水銀電極を、対極に酸化ニッケル電極を、電解液には 6M KOH 水溶液を用いた。

3．<u>組成</u>　蛍光X線分析の結果、$LaNi_5$ 及び$LaNi_{2.5}Co_{2.5}$の組成の合金薄膜が生成していることが分かった。ESCAによる深さ分析の結果、最表面層(100Å) では酸化されたLaの偏析があり化学組成からずれているが、内部では均一な組成比になっていることが分かった。膜密度はバルクの約92% であった。

<u>結晶構造</u>　合金バルクは$CaCu_5$ 型構造（六方晶系）をとる。一方、合金薄膜ではその結晶構造はターゲットや基板の種類、ｒｆ出力や基板温度に依存し、アモルファス状のものと、(110) 面や(110) 面が基板面に平行に配向した結晶性のもの二種類が得られた。一般に、ｒｆ出力が大きい程、基板温度が高い程、またガラスより金属基板の方が結晶性のものが形成されやすいことが分かった。その配向結晶のａ軸の格子定数は粉末での値とほとんど一致した。

<u>水素吸蔵特性</u>　ニッケル基板薄膜を負極とする電池を組みその放電容量(62mAh/gがH/$LaNi_5$ に相当) を測定した。$LaNi_5$ では配向結晶薄膜（ターゲットＢ）の160 mAh/g(粉末の約1/2)が、$LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ではアモルファス膜(C) の80 mAh/g（粉末の約1/3)が最高であった。次に合金の電気容量と平衡電位の関係から平衡水素圧－組成等温線(PCT) を求め、粉末の結果と比較した。図１に示すように薄膜試料では粉末で観察される圧力プラトーがほとんどない。

<u>電極特性</u>　放電過電圧は$LaNi_5$ 膜より$LaNi_{2.5}Co_{2.5}$膜の方がかなり小さい。しかし、両薄膜ともに２mA/cm^2 以上の電流密度ではほとんど放電できなかった。サイクル寿命は、$LaNi_5$ 膜では100 回で容量が半減したのに対し、$LaNi_{2.5}Co_{2.5}$膜では500 回においても減少率は２５%程度であった。また、電極を０℃で４日間以上放置するとほとんど自己放電し、吸蔵された水素が安定して存在しにくいことがわかった。

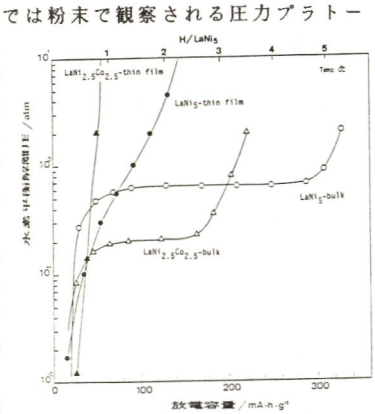


図１．合金薄膜の水素平衡解離圧－組成等温線（０℃）。

Tetsuo Sakai, Hiroshi Miyamura, Keisuke Oguro, Hiroshi Ishikawa

D301

圧電振動子／アルミ酸化物薄膜系の感湿特性

（都立大工）°益田秀樹，清水敦和，馬場宣良

1．緒言　陽極酸化アルミニウムをはじめとするアルミニウム酸化物系感湿素子が広く検討されているが、そのほとんどが容量、伝導度等の電気的検出方式によっている。本研究では、吸脱着過程が直接的に信号に反映し、電気分解等の劣化因子の影響が小さい振動子共振系をアルミニウム酸化物薄膜と組み合わせた素子の感湿特性について基本的な検討をおこなうことを目的とする。

2．実験　測定に用いた共振振動子系を図1に示す。バルク振動（BAW）モード共振子としてはATカット石英（～10 MHz）にAu電極を形成したもの（図1-a），表面弾性波モード（SAW）としては、100MHz石英遅延素子を用いた（図 1-b）。アルミ酸化物薄膜の作製は、アルミニウムアルコキシド化合物の加水分解反応によった。$Al(OC_3H_7)_3$の加水分解反応により作製したアルミナゾル溶液を２種類の素子の上に塗布・乾燥することによりアルミ酸化物薄膜を得た。

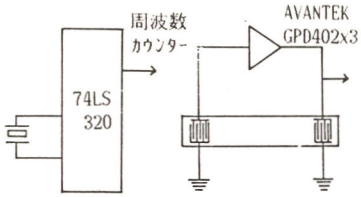


図 1-a BAW　　図 1-b SAW

3．結果・考察

アルミ酸化物薄膜の特性　作製したアルミニウム酸化物薄膜は、X線回折、IRスペクトル及び熱分析により検討を加えた。この結果、薄膜は、アルミナ一水和物であるベーマイト（γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$）と無定型アルミナの中間状態である擬ベーマイトであると考えられた。

アルミ酸化物薄膜の感湿特性　図２にBAW(厚みすべり振動)/酸化物薄膜系の共振周波数相対湿度依存性を示す。共振周波数変化は、広い湿度範囲でほぼ一様の応答を示し、履歴も比較的小さい。図２の結果から薄膜に於ける吸脱着は BET型の多分子吸着によるものと考えることができる。

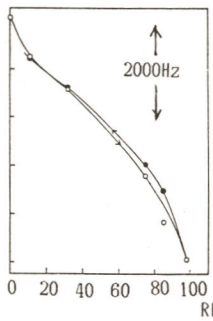
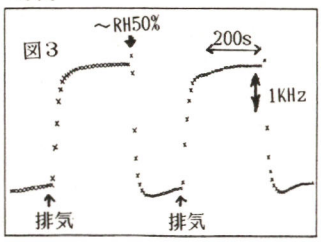


図２　振動数相対湿度依存

表面弾性波系に於ける応答　図３に真空～RH 50%に対するSAW／酸化物薄膜系の共振周波数時間応答を示す。時間応答特性は、BAW、SAWともに類似の特性を示し、比較的すみやかな周波数変化が得られた。SAW/薄膜系に於ける周波数変化の定量的な取扱は明確でないが、バルク振動に比較し高い基本周波数をとれ、又、伝播路を長くすることにより薄い感湿膜でも変化を検出できる可能性があり今後の応用が期待できる。



謝辞　表面弾性波素子を提供していただいた東芝総研・江畑氏に深謝いたします。

H. MASUDA, N. SHIMIZU, N. BABA

D302

Pt／TiO_2 粒状金属膜の酸素応答特性

電気通信大学　森崎　弘，小野　洋，黒沼　明，矢沢　一彦

目的

半導体ガスセンサーは通常，300 ℃以上に昇温してして使用される．この時，試料の温度係数が大さいと温度制御を行わないと定量的な測定が不可能となる．ところで，金属を絶縁体あるいは半導体中にち密に分散させた構造を持つ粒状金属では，金属の原子組成比を適当に選べば温度係数をきわめて小さくできる．ここでは，Pt/TiO_2 系粒状金属の製作とその酸素応答特性について報告する．

方法

Pt/TiO_2 系粒状金属膜の製作方法は次の通りである．基板には石英板を用い，その上に高周波スパッタ法でPtとTiを同時スパッタする．次に赤外線加熱炉で600 ℃30分間減圧酸素雰囲気中で熱酸化する．電極端子にはAuを蒸着した．試料の有効面積は約3x5 mm^2 である．粒状金属膜厚は500 から5000Åの間に選んだ．試料は密閉された恒温槽中にセットし，定電流源より電流を流して試料両端の電圧を観測した．測定中の温度は室温から300 ℃の間の一定温度とした．恒温槽中をまず真空引きした後，窒素中に各種の割合の酸素を混入したガスを約１L／分の割合で流した状態で測定を行った．

結果

窒素雰囲気中で測定した試料の導電率の温度依存性を図１に示す．比較のために，蒸着Pt膜の温度依存性も示す．GM膜では抵抗の温度係数が非常に小さいことが分る．Ptの割合を調節すれば更に温度係数を小さくすることができる．

図２に，300 ℃におけるPt/TiO_2 系粒状金属膜のO_2 に対する応答特性を示す．O_2 を導入すると膜の抵抗が増加する．抵抗の変化の割合はO_2 の分圧比で１０%以上で４%程度であった．応答速度はO_2 ONとOFFで大きく異なり，膜厚1000Å の時，ONで約1 分，OFFでは30分程度であった．又，図からも明らかなように，膜厚が厚くなると応答速度は大幅に遅くなる．以上の結果から，酸素の効果が膜の抵抗率を上げる方向であるために，膜の内部まで変化が進まないと全体としての抵抗が変化しないことが分かる．同じ膜の水素に対する応答が，抵抗の下がる方向であり，応答速度も速いことと対称的である．

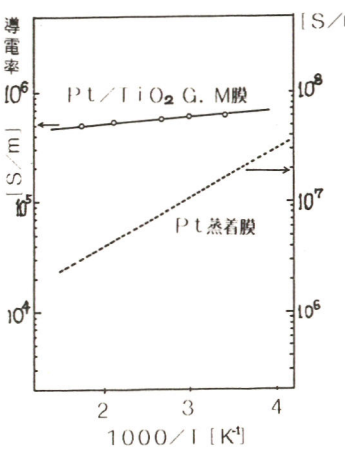


図1　膜の導電率の温度依存性

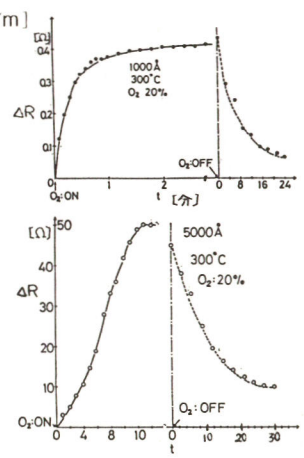


図2　O_2 に対する応答特性

H. MORISAKI, H. ONO, A. KURONUMA, K. YAZAWA

D 303　Na_2SO_4-V_2O_5-$V_2(SO_4)_3$-SiO_2系固体電解質の亜硫酸ガス検出特性

（阪大工）○今中信人・川井健治・足立吟也・塩川二朗

1.目的　近年、大気中に排出されるSO_xが酸性雨の源となり森林、湖沼汚染等の環境破壊を引き起こし、大きな社会問題となっている。そこで、SO_x濃度を迅速かつ連続的に測定できる検出法の開発が望まれ、その一つに、Na_2SO_4等のアルカリ硫酸塩を固体電解質として濃淡電池を構成し得られる起電力よりSO_x濃度を検出する方法が試みられている。しかし、この方法では、測定ガス導入経路にSO_2からSO_3への酸化を促進するために白金網を挿入し、さらに試料表面に白金スパッタ処理を行なうなど酸化触媒として高価な白金を使用している。また、Na_2SO_4単独では、相転移に起因するひび割れからガス漏れを起こすことや導電率が低いことなどの欠点が残っている。本研究ではNa_2SO_4を母体として、白金触媒に代わるものとしてV_2O_5を、格子欠陥を導入し導電率を向上させるために$V_2(SO_4)_3$を、さらに焼結性を高めるためにSiO_2を加え、同時に相転移の抑制を目指した四成分系固体電解質を作製しSO_2ガス検出能を調べた。

2.方法　固体電解質はNa_2SO_4,V_2O_5,$V_2(SO_4)_3$,SiO_2をモル比48:2:10:40に混合し、1200℃3時間反応させた後、急冷し、粉砕、ペレットに成型後、さらに750℃1時間焼結して得た。また、濃淡電池の参照極側には、小型軽量、低価格化を目的として$NiSO_4$-NiO参照極を用いた。

3.結果　X線回折及び熱分析の結果、Na_2SO_4にV_2O_5,$V_2(SO_4)_3$,SiO_2を加えることにより相転移はかなり抑制され、室温においても導電率の優れた高温相であるNa_2SO_4-I相が安定に存在した。この試料の導電率測定の結果を図1に示す。起電力測定温度である700℃付近では、実線で示すNa_2SO_4単独の場合と比較して合成した試料の導電率は約6倍も向上した。次に、Na_2SO_4-V_2O_5-$V_2(SO_4)_3$-SiO_2(-48:2:10:40)四成分系固体電解質を用い、$NiSO_4$-NiO混合物が分解して生ずる平衡SO_3ガスを参照ガスとして利用する濃淡電池を構成した場合の700℃における起電力測定の結果を図2に示す。SO_2ガス濃度30ppmから1%の範囲で、測定起電力値は実線で示す計算起電力値に一致する良い結果を得た。一方、V_2O_5を含まないNa_2SO_4-$V_2(SO_4)_3$-SiO_2系(-48:12:40)で白金触媒を使用しない場合、SO_2ガス濃度200ppm以下で、測定値は計算値を下回りしかも低濃度になるにつれ測定値の変化が鈍くなるという結果を得ている。以上のことから、上記の三成分系にV_2O_5を混入するだけで高価な白金触媒を使用しなくても広い濃度範囲でSO_2ガスを検出できることがわかった。

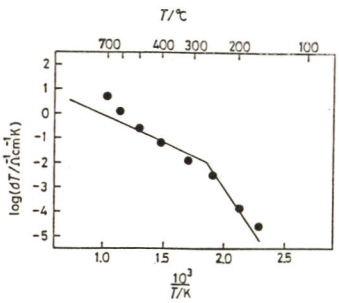


図1.導電率測定結果

Na_2SO_4-V_2O_5-$V_2(SO_4)_3$-SiO_2
-48:2:10:40

折れ線はNa_2SO_4単独の場合

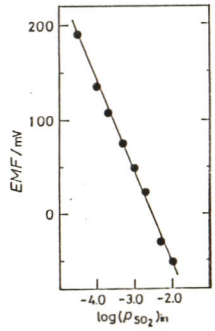


図2.$NiSO_4$-NiO系固体極を用いた場合の起電力変化

Na_2SO_4-V_2O_5-$V_2(SO_4)_3$-SiO_2
-48:2:10:40

実線は計算値

N. Imanaka, K. Kawai, G. Adachi, J. Shiokawa

D 304　センサ材料としての希土類元素複合酸化物の界面状態

（阪大工）荒川　剛、○馬場英幸、足立吟也、塩川二朗

1．希土類元素複合酸化物は、触媒・ガスセンサなどの機能性材料として注目をあつめ、その固体物性および触媒物性がかなり研究されてきている。特に、半導体ガスセンサでは、その界面状態がセンサ機能に大きく影響を及ぼすという観点から、半導体性を示すペロブスカイト型複合酸化物（$LnMO_3$)の一部について、DLTS(Deep Level Transient Spectroscopy)により検討してきた。[1] 今回は、希土類元素をかえた試料の界面状態を同法により測定し、これまでの結果と合わせて考察した。

2．$LnMO_3$（Ln＝Nd，Eu）は、Ln_2O_3にMnO_2，CoO，Cr_2O_3を所定量混合し、空気中、1200℃，6時間焼成して得た。焼成したペレットの一つの端面にAu、他の端面にAgを真空蒸着した。これを測定セル中にセットし、乾燥N_2を流した状態で、77－450Kの温度範囲で測定した。DLTS測定装置は文献[1]に示したものを使用した。

3．今回測定した試料は、すべて、$SmMO_3$と同様に、t_1/t_2値、ピーク温度は異なるものの、負の方向に1つのピークを持つ幅広いスペクトルが観測された。これから、p型半導体である$LnMO_3$には1つの正孔トラップが存在することが推察できる。このトラップ中心の活性化エネルギーE_tを式$\tau T_m^2 = A\exp(-E_t/kT_m)$を用いて求め[1]、$SmMO_3$の$E_t$とまとめてTable 1に示す。なお表には一定バイアス電圧でのピークの高さΔCおよびCo_3O_4，Mn_2O_3の値もあわせて示した。$LnMnO_3$のE_tは、Lnが変わってもほとんど差がない。これは、Co，Crの場合でも同様であったが、遷移金属イオンが変われば、E_tに差が見られ、センサ活性の高かった$LnCoO_3$のE_tが一番小さい。また、Co_3O_4，Mn_2O_3のE_tは、対応するペロブスカイト型酸化物のE_tより大きい。これは、ペロブスカイト型酸化物中に生成するM－O対不純物準位の方が浅いことを示している。一方、ΔCの値はトラップ濃度に、バイアス電圧は空間電荷層幅にそれぞれ対応しているが、これをみると、ΔCの値は試料間で差がみられるが、センサ活性の高かった$SmCoO_3$と、これとほとんど同じ活性を示す$Sm_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$のΔCの値は大きく変わるが、E_tはほとんど同じであることから、センサ活性にはΔCの値よりE_t値の方が大きく影響をおよぼしていると推察した。

Table 1　Experimentally determined activation energy E_t and ΔC values for some perovskite oxides

Sample	E_t(eV)	ΔC(pF)
$NdMnO_3$	0.25	-1.3
$SmMnO_3$	0.31	-0.4
$EuMnO_3$	0.28	-0.35
$SmCrO_3$	0.22	-0.25
$EuCrO_3$	0.23	-0.48
$SmCoO_3$	0.14	-0.80
$Sm_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$	0.09	-60
Co_3O_4	0.31	-0.70
Mn_2O_3	0.65	-0.05

1)荒川　剛，倉知　寛，塩川二朗，電化，53，740(1985)

T. Arakawa, H. Baba, G. Adachi, J. Shiokawa

D 305

$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$の欠陥構造と酸素センサ特性

（九大総理工）○岡田英昭，千　春英，清水康博，江口浩一，荒井弘通

1．緒言　我々は以前、$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$系酸化物半導体の酸素センサとしての特性を測定し、検出感度がMgOにより大きく影響されることを報告した。本研究では、$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$ 素子の導電率の酸素分圧依存性およびゼーベック係数を測定し、添加物による酸素センサ特性の変化を検討した。

2．実験　$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$試料は $SrCO_3$,TiO_2,MgOを出発原料として空気中1200℃で焼成し、ディスク状に成形後、1200℃で6h焼結して調製した。試料の熱起電力および導電率を酸素分圧を変えて測定した。任意の酸素分圧は、O_2-N_2の混合、酸素ポンプ、CO-CO_2 緩衝気体を用いてを作り、酸素分圧は、ジルコニアセンサにより測定した。

3．結果と考察　$Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$系の導電率σの酸素分圧依存性にはいずれも酸素分圧の低下にともない、σが減少するn型半導性領域と、σが増加するp型半導性領域が現われた（図1）。x=0.1 の試料は、無添加の$SrTiO_3$ 試料に比べp型伝導性は増大し，n型伝導性は減少した。さらに、$P_{O_2}=10^{-8}$-10^{-10} atmの領域に，σがほぼ一定となるイオン伝導領域が現われた。各領域の導電率変化はMgOの固溶に伴う電荷補償によるものである。しかし、無添加試料に比べ、x=0.1の試料ではp型伝導性の増加は小さいのに対し、n型伝導性の低下は大きくなった。以前報告したように$SrTiO_3$を酸素センサとして用いた場合、リーンバーン領域における検出感度が MgOの置換固溶により向上したのは上述の p型伝導性の増大に起因する。x=0.3，0.4とMgO添加量を増加しても 導電率の低いMgO が第２相として粒界に偏析するため、導電率は全領域において低下した。図２にゼーベック係数の酸素分圧依存性を示す。酸素分圧を下げるとp→nの遷移に対応して、ゼーベック係数Qは正から負へと変化した。$SrTiO_3$のσのP_{O_2}依存性においてp→n遷移がおこる酸素分圧は Q＝0μV/K となる酸素分圧と一致した。MgO 添加試料におけるp→n遷移はイオン伝導領域にあるためσの P_{O_2}依存性からは求められないが，Q＝0μV/K となる酸素分圧は $P_{O_2}=10^{-10}$程度となり、x=0.1-0.4においてほぼ一定となった。$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$系半導体においては以上のようにMgの置換固溶により酸素センサーの検出特性を変えることができる。

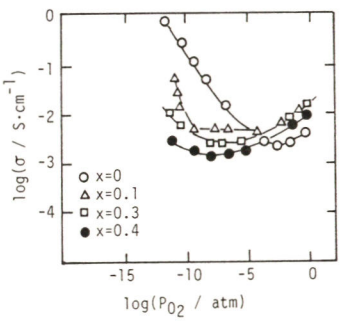


図1　$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$の導電率の酸素分圧依存性．（測定温度：1133℃）

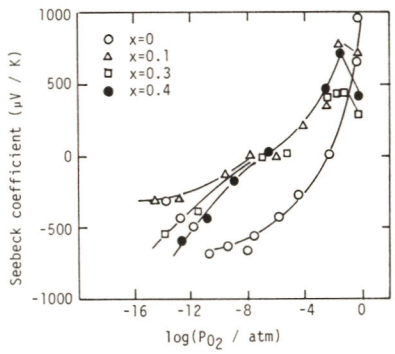


図2　$SrTi_{1-x}Mg_xO_3$のゼーベック係数の酸素分圧依存性．（測定温度：1133℃）

Hideaki OKADA,Yu Chunying,Yasuhiro SIMIZU,Koichi EGUCHI,Hiromichi ARAI

D 306

LaF_3固体膜を用いた常温作動型酸素センサ

（九州大学総合理工，新居浜高専※）○久本　淳，三浦則雄，桑田茂樹※，山添　昇

1．目的　安定化ジルコニア等の酸化物イオン導電体を用いた従来の固体電解質酸素センサでは，通常約600℃以上の高温で作動させる必要がある。そのため，最近ではフッ化物イオン導電体等を用いることにより素子の低温作動化を企る試みがなされている。我々は，フッ化物イオン導電体のうち特にLaF_3単結晶を用いた素子の室温作動特性について検討を行ってきたが，今回，小型化大量生産化が可能なLaF_3スパッタ薄膜を用いた素子が，室温でより優れた応答を示すことを見出したので報告する。

2．方法　本素子は、基本的には次のような固体電池で構成される。

（参照極）　Sn,SnF_2 | LaF_3 | Pt,O_2　（検知極）

図１に素子構造を示す。Sn基板(10mmx10mmx0.3mm³) 上にLaF_3を約5μm Ptを約2000Aの厚さに順次スパッタリングし，その後両極間に24Vの電圧をかけ，空気中で約5分間電解することによりSnとLaF_3との界面にSnF_2層を形成した。

なお，高周波二極スパッタリング装置は日電アネルバ製SPF－210HRF型を用いた。素子の応答特性は，所定の酸素分圧を有するN_2気流中(100 cm³/min)所定の温度においてエレクトロメータを用いて両極の電位差を測定することにより調べた。

3．結果　図２に示すように素子の起電力と気相中のO_2分圧の対数との関係は，室温～100℃においてNernst式に従う良い線形性を示した。直線の傾きから求められるO_2分子当りの反応電子数はいずれの温度においてもほぼ2である。Sn/SnF_2参照極は常に一定の電位を与えると見られるため，Pt検知極電位は(1)式のような2電子反応により決定されると考えられる。

$$O_2 + 2e = 2O^- \quad (1)$$

応答速度については，単結晶素子の場合には未処理の状態では25℃での90%応答時間（空気⇄酸素）は約90分であったが，本スパッタ素子では未処理の場合でも約10分と比較的速かった。さらに素子を水蒸気処理することにより，図２に示すように室温でも約30秒という従来の固体素子型酸素センサでは報告例のない速い応答を示すことがわかった。この水蒸気処理の温度については90℃が最適であり，それ以下の温度ではあまり効果がなく，さらに120℃以上では逆効果を示した。XRDおよびXPS測定結果から，このスパッタ膜はかなりアモルファスでしかも酸素原子が最初からある程度含有された状態であることがわかった。このことが良好な応答性をもたらしている可能性がある。なお，本素子は水中の溶存酸素に対しても室温で約30秒という速い応答を示した。

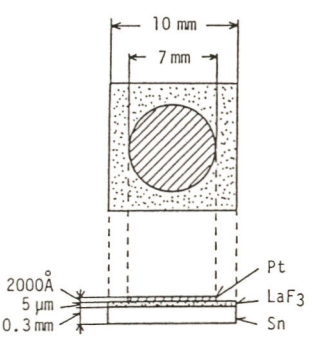


図１　スパッタ膜型酸素センサ素子の構造

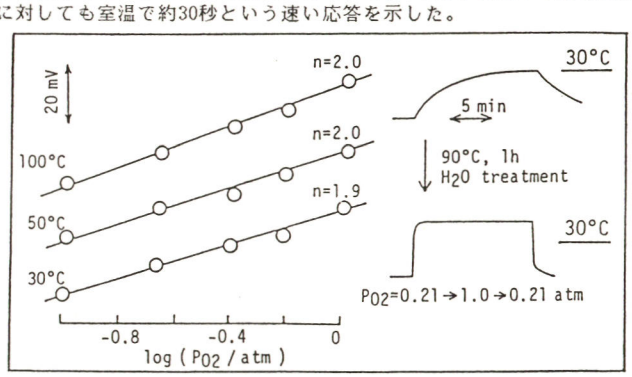


図２　素子起電力の酸素分圧依存性と水蒸気処理前後の室温での応答波形

Jun HISAMOTO, Norio MIURA, Shigeki KUWATA, Noboru YAMAZOE

D307　プロトン導電体を用いた改良四探針型水素センサの常温での作動特性

（九州大学・総合理工）○三浦則雄，金子浩昭，原田達朗，山添　昇

1．目的　著者らはこれまでに，アンチモン酸等のプロトン導電性固体電解質を用いた新しい方式の常温作動型H_2(CO)センサを開発してきた。これらは混成電位検出型，短絡電流検出型，および内部電位差を検出する四探針型とに分類される。このうち四探針型では応答信号が空気中のH_2濃度に比例するとともに，湿度依存性が全くないという優れた特徴を有する。本研究では、対極側に参照ガス（空気）を流す必要のない，より小型で簡易な四探針型センサについて，常温でのH_2に対する応答特性とその検知機構について検討を加えた。

2．方法　アンチモン酸（東亜合成化学より提供）とPTFE(20wt%)との混合粉末を加圧成型してデイスク(AAD,10mm$^{\phi}$ X2mm^{t})及び膜(AAM,0.2 mm^{t})を作製し、これらの間に２本の内部電位差測定用Agプローブをはさみ，その両端にPt黒電極，さらに対極側(Pt_2)にAAMを重ねて圧着して図１のような改良型素子を得た。被検ガスには空気希釈H_2を用い，測定は室温で行った。

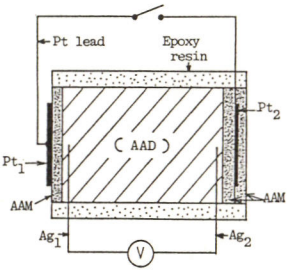


Fig. 1 Structure of the four-probe type sensor.
AAD : Antimonic acid disc.
AAM : Antimonic acid membrane.

3．結果　Pt間が開回路状態での両Pt極電位の挙動を調べると，Pt_1はH_2の導入により大きな電位変化をするが，Pt_2の変化は小さく，参照ガスを用いない本素子でも両極間に定常的なH_2濃度の差が生じていることが分かった。Pt間を短絡すれば図２に示すように一定湿度下ではH_2濃度に比例した電流を取りだすことができた。これは以前に報告[1]したようにH_2の電極界面への拡散が律速であるためと考えられる。さらにAg間の内部電位差（ΔE_{Ag}）も同様にH_2濃度に比例した。この時の素子抵抗(50kΩ)に各電流値を積算した値はΔE_{Ag}とほぼ一致し，オーム則が成立していることが分かる。このことよりΔE_{Ag}とH_2濃度との比例関係が理解できる。2000ppmH_2に対するΔE_{Ag}の応答曲線を図２に示すが，90%応答時間は約10秒と速い。また相対湿度5～90%の範囲でのの相対湿度依存性は全くなかった。温度依存性については10～35℃の間で2mV/℃の温度勾配を示した。次に各電極間の電位差を独立して測定することによりH_2導入時における素子内部のモデル的な電位プロファイルを作成したところ，Pt間が開回路状態では内部の電位勾配はないが，短絡状態では図３に示すようにプロトン導電体間にH_2濃度に応じた電位勾配が形成されていることが分かった。H^+の化学ポテンシャルは内部では一定と考えると，H^+の移動（すなわち外部電流）はこの電位勾配が駆動力として働いていると考えられる。

1) N. Miura et al., "Fundamentals & Applications of Chemical Sensors", p.203, ACS (1986)

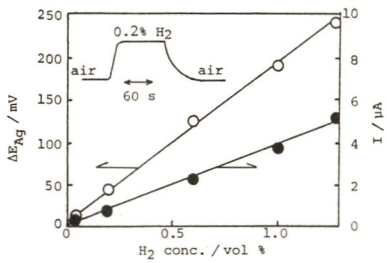


Fig.2 Dependence of ΔE_{Ag} and I on H_2 concentration in air and response curve of the sensor to 0.2% H_2 at 25°C.

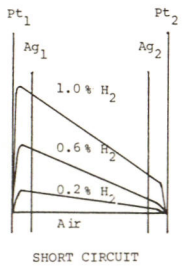


Fig.3 Schematic diagram of potential profile in the proton conductor

Norio MIURA, Hiroaki KANEKO, Tatsuro HARADA, Noboru YAMAZOE

D308　過塩素酸リチウム-ポリ(エチレンオキシド)複合膜の感湿特性

愛媛大学工学部　松口正信，定岡芳彦，酒井義郎

〔目的〕

ポリ（エチレンオキシド）（ＰＥＯ）のようなエーテル結合をもつ高分子に無機塩を添加すると一種の錯体を形成し，すぐれた力チオン導電性膜となる事が知られている。またＰＥＯ自身は親水性であるため，我々の研究室ではこの複合膜の湿度センサとしての可能性について研究を行い，その結果この複合膜がすぐれた感湿特性を示すことを報告している。今回は，ドープする無機塩のモル比を変え，その収着水量を正確に測定することにより，この複合膜の感湿機構に対する詳細な検討を行った。

〔実験〕

添加する無機塩としては$LiClO_4$を用い，複合感湿膜は，ＰＥＯおよび$LiClO_4$をアセトニトリルに４つのモル比で混合したものをくし形電極に塗布し，乾燥させることによって得た。この素子を調湿装置にセットし，ＬＣＺメーターを用いてインピーダンスの湿度依存性を測定した。また収着水分量は，水晶振動子を用いた膜厚モニタで測定した。

〔結果〕

Fig. 1に、ＰＥＯ-$LiClO_4$感湿膜の各モル比での増湿時の感湿特性を示す。この図より、ドープした$LiClO_4$の量が多くなるほどインピーダンスも低下していることが判る。またこれらの収着水分量を測定すると，やはり$LiClO_4$の量が多いほど収着水も多いことが明らかとなった。そこで，この複合膜の感湿機構を明らかにするために複素インピーダンス解析を行い，並列等価抵抗R_pを求め，このR_pを収着水分量に対してプロットすると，いかなるモル比におけるR_pも収着水分量に依存しているという結果が得られた。すなわち，収着水分量がこの感湿膜の電導に大きく寄与していることが判る。

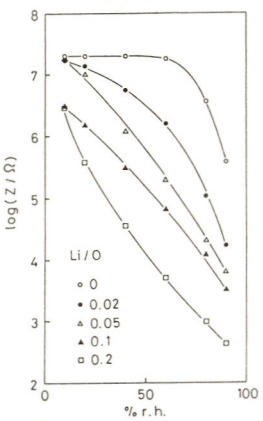


Fig. 1　感湿特性

次に、電導の活性化エネルギー（Ｅ）を求め，得られたＥをＰＥＯのモノマーユニット当りの収着水分子数（W_n）に対してプロットしたものをFig. 2に示す。この図より、Ｅはドープした$LiClO_4$の量にはよらずW_nに依存している事が判る。この事実より，複合膜の湿度による電導度の変化は次の２つの機構からなっていると考えられる。（１）水の収着により複合膜の誘電率が増加し，無機塩の解離を促進する。（２）収着水による可塑剤効果によって，キャリヤーイオンであるLi^+イオンのトラッピングサイトが広がることによって移動のエネルギーが低下する。

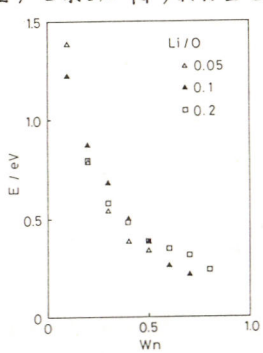


Fig. 2　活性化エネルギーの収着水分子数依存性

MATSUGUCHI MASANOBU, SADAOKA YOSHIHIKO, SAKAI YOSHIRO

D 309

ポリピロール薄膜のガスセンサ作用

大阪大学工学部　○塙 哲郎，米山 宏

1．目的　導電性高分子であるポリピロールをガスセンサ材料に用いる研究が行なわれ、NH_3 や NO_2 等のガスと接触した時にその抵抗値が変化することが見出されている。本研究では、NO_2 ガスとの接触で抵抗値が大きく変化した電気化学的に脱ドープしたポリピロール膜を用い、その応答機構について分光学的手法を用いて検討を行なった。

2．方法　ピロールの電解重合は、0.1 mol dm^{-3} ピロール、0.5 mol dm^{-3} $LiClO_4$ を含む水溶液から、ITO ガラス電極上に 0.2mA cm^{-2} の定電流で行なった。そして 0.5 mol dm^{-3} $LiClO_4$ 水溶液中で所定の電位で脱ドープし、洗浄、乾燥の後 NO_2 ガスと接触させた。ただしセンサ特性は、両面テープで剥し取りガラス板上に固定したポリピロール膜の両端に金蒸着でリードをとり、NO_2 ガスとの接触による抵抗値変化を測定することにより調べた。

3．結果　ポリピロール膜を −300 mV (vs. SCE), −500 mV (vs. SCE) −700 mV (vs. SCE) の定電位で脱ドープしたところ、膜の抵抗値はこの順に増加した。これらのポリピロール膜に NO_2 ガスを接触させたところ、脱ドープを行なったポリピロール膜では抵抗値の減少が認められた。なかでも −700 mV (vs. SCE) の定電位で脱ドープし抵抗値が最も大きくなったポリピロール膜で、最も大きなセンサ応答が認められた(図1)。多重反射による FT-IR スペクトル(図2)によると、−700 mV (vs. SCE) で脱ドープしたポリピロール膜に NO_2 ガスを接触させると、NO_2^- に特徴的な 1320 cm^{-1} にブロードな吸収が生じた。また −700 mV (vs. SCE) で脱ドープしたポリピロール膜に NO_2 ガスを接触させて得られた可視吸収スペクトルは、−700 mV (vs. SCE) で脱ドープしたポリピロール膜に NO_2^- を電気化学的にドープした場合とほぼ同じであった。そして、NO_2 ガスとの接触によりこのような状態に変化したポリピロール膜は、室温で 24 時間真空排気を行なってもその状態が変化しなかったことより、不可逆な反応が起こったことを示した。従って NO_2 ガスは、脱ドープしたポリピロール膜と接触すると、その電子親和力が大きいためポリピロール膜から電子を奪って NO_2^- となり、その結果ポリピロール膜はドープされてその導電率が高くなりセンサ作用があらわれると結論できる。

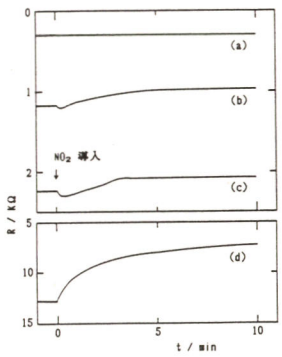


図1　種々の電位で脱ドープしたポリピロール膜のセンサ応答
(a) 脱ドープせず　(b) −300mV(vs.SCE)脱ドープ
(c) −500mV(vs.SCE)脱ドープ　(d) −700mV(vs.SCE)脱ドープ

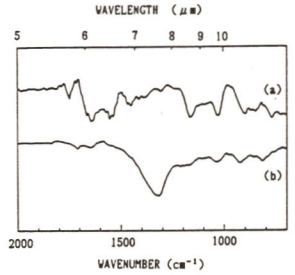


図2　多重反射法 FT-IR スペクトル
(a) −700mV(vs.SCE)で脱ドープしたポリピロール膜
(b) −700mV(vs.SCE)で脱ドープした後 NO_2 ガスと接触させたポリピロール膜

T. Hanawa , H. Yoneyama

D 310

フタロシアニン薄膜を用いた NO_2 センサー

愛媛大学工学部　°定岡芳彦，松口正信，酒井義郎

目的　有機化合物の半導体特性が種々のガス吸着により著しく影響されることから、ガスセンサとして応用可能であることを指摘した報告はかなり古く 1962 年からみられる。フタロシアニンは化学的、熱的にかなり安定であり、P 型半導体性を示すため、NO_x、SO_x などに対し高感度を有するガスセンサに利用し得る。今回、いくつかのフタロシアニン蒸着膜について NO_x 検知における感度、安定性（再現性）について検討したので報告する。

実験　フタロシアニンおよびその金属塩は市販のものを昇華精製した。検知素子は、金のくし型電極を有するアルミナ基板上にフタロシアニンを真空加熱蒸着することにより作製した。電導度変化は直流法（二端子）で測定し、エレクトロメータ（アドバンテスト TR 8652）を用いた。被検ガスは NO_2/N_2 混合ガスを N_2 および O_2 ガスで希釈することにより調製した。

結果　Fig. 1 に H_2Pc 膜の昇温時の電導特性を示す。図中(1)は合成空気中、(2)は 153 ppm の NO_2 ガスにさらした後、合成空気中で、また、(3)は(2)を測定したのち再度合成空気中で測定した結果である。NO_2 は吸着性が高く低温では脱離し難いが 250°C 程度の高温に保持するとほぼ完全に脱離し得ることが判る。類似の実験から PbPc では 200°C、AlPcCl、GaPcCl、InPcCl、AlPcF では約 280°C に保持するとかなり速い速度で NO_2 は脱離する。今回、用いたフタロシアニンは P 型半導体性を示し、NO_2 吸着により導電性は増大する。各種ふん囲気における電導度とその活性化エネルギーとの関係は、Fig. 2 に示す。それぞれのフタロシアニンにおいて（AlPcF の NO_2 中での結果を除く）$\sigma = \sigma_0 \exp(E/kT)$ の σ_0 はほとんどふん囲気によらずほぼ一定値となることが判る。このことは、ガス吸着による電導度変化が主にアクセプター準位の変動に基づくことを示唆するものである。AlPcF は他のものにくらべ N_2, O_2 中共に電導度は 10^3 倍程度高いが NO_2 に対する感度は低く、応答性に難点がある。AlPcCl, GaPcCl, InPcCl では N_2, O_2 中共に電導度が小さく NO_2 に対する感度は優れているが高濃度 NO_2 に対して再現性のある特性は得られない。H_2Pc における再現性は今回のフタロシアニン中では一番優れており高濃度の NO_2 も検知し得る。なお、PbPc は高濃度 NO_2 (>1 ppm) の検知の場合再現性に欠ける。

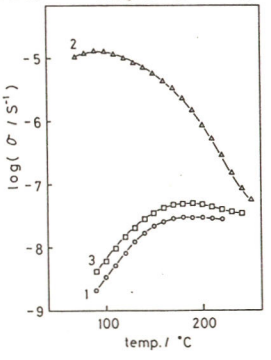


Fig. 1 昇温時の導電性

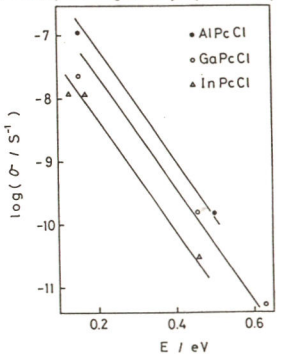


Fig. 2 log σ と E との関係(150°C)

SADAOKA YOSHIHIKO, MATSUGUCHI MASANOBU, SAKAI YOSHIRO

D311

電解重合薄膜を用いたイオン感応性FETセンサーの作製および特性評価

東京農工大学・工学部，*アルモ(株)　°吉村文宏，水沼昌也，大坂武男，小山昇，下村猛*

（目的）電界効果トランジスタ（FET）を用いたイオンセンサーの応答の安定性向上のために電解重合薄膜を"内部基準膜"として用いることが有用であることを既に報告した[1]。ここでは、電解重合薄膜として、ポリ（o-フェニレンジアミン）及びポリ（N-メチルアニリン）薄膜を用いた被覆線形型水素イオン感応性FET（H^+-ISFET）の特性評価について述べる。

（方法）用いた被覆線形型H^+-ISFETの概略図をFig. 1に示す。電極基板として basal-plane pyrolytic graphite（BPG）を用いた。この電極上に、(i)ニュートラルキャリア膜（トリ-n-ドデシルアミン）（NC）を被覆した場合、(ii)電解重合ポリ（o-フェニレンジアミン）（PPD）膜上にNCを被覆した（PPD+NC）場合、(iii)電解重合ポリ（N-メチルアニリン）（PMA）膜上にNCを被覆した（PMA+NC）場合について検討した。測定温度25°Cで、一定ドレイン電流（Id=100μA）及び、一定ドレイン－ソース電圧（Vds=4.0V）の条件下で測定を行なった。PPD及びPMA膜の作製方法は前報[2,3]と同様である。

（結果）NC、PPD+NC、あるいはPMA+NCを用いた被覆線形型H^+-ISFETの出力電位vs.pHプロットは、pH 4～10の範囲で直線となり、いずれの場合も傾きは-51.8～-59.8mV/pHであった。しかし電極を測定溶液中に浸してから出力電位が一定となるまでに要する時間は、NC被覆電極で21～25分、PPD+NC被覆電極で2～6分そしてPMA+NC被覆電極で10～16分であり、電解重合膜を用いることによるH^+-ISFETの特性の向上が見られた。窒素ガスの雰囲気下と比べて空気中では、NC被覆電極の場合、約60mVの出力電位の変化が見られるのに対し、PPD+NCあるいはPMA+NC被覆電極の場合には出力電位は変わらなかった。出力電位の長期ドリフトを調べた結果、40日間でNCのみ被覆した場合、約200mV、PPD+NC被覆の場合約100mV、そしてPMA+NCの場合約140mVの変動が見られた。このように、出力電位の変動がある程度おさえられたのは電解重合膜が"内部基準膜"として作用しているためと考えられる。また、PPDあるいはPMAの電解重合薄膜を用いても、NCのNa^+, K^+およびCa^{2+}イオンに対する選択係数（$-\log K^{pot}_{H^+,M^{z+}}$）の値（10.3～11.0）は変わらなかった。

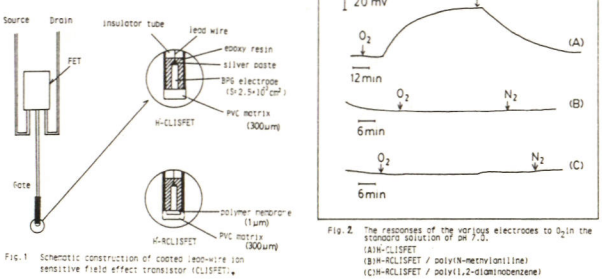


Fig. 1 Schematic construction of coated lead-wire ion sensitive field effect transistor (CLISFET).

Fig. 2 The responses of the various electrodes to O_2 in the standard solution of pH 7.0. (A) H-CLISFET (B) H-RCLISFET / poly(N-methylaniline) (C) H-RCLISFET / poly(1,2-diaminobenzene)

1) N. Oyama, T. Hirakawa, S. Yamaguchi, N. Ushizawa and T. Shimomura, Anal. Chem., 57, 258 (19
2) N. Oyama, K. Chiba, Y. Ohnuki and T. Ohsaka, Nippon Kagaku Kaishi, 1172 (1985).
3) K. Chiba, T. Ohsaka and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., in press.

F. Yoshimura, M. Mizunuma, T. Ohsaka, N. Oyama, T. Shimomura

D312

コンピューター制御によるイオン移動ボルタンメトリー装置と２、３の応用

（京都大学農学部）° 大堺利行、布 俊晴、角谷忠昭、千田 貢

1．目的　これまでに講演者らは、油水界面をイオン選択性電極界面として用いるイオン移動ボルタンメトリーが、新しい有用なイオン分析法であることを示してきた。[1] 本研究では、その実用化を目指して、パーソナルコンピューター（パソコン）制御のイオン移動ボルタンメトリー装置を開発し、２、３の応用を試みた。

2．方法　装置の概略を図１に示す。加電圧の制御、データ収録およびデータ処理には富士通製のパソコンFM－16β（16 bit）を用い、拡張スロットにA／D変換器（12 bit）、D／A変換器（12 bit）、ならびに汎用インターフェース（I／O）を実装した。サイクリック、微分パルス、ノーマルパルスなどの各種ボルタンメトリー（またはアンペロメトリー）測定においては、パソコンからD／A変換器を介して電圧を発生させ、これをアッテネータで利得制御したのちポテンショスタット回路を用いてセルに加えた。応答電流は、ポテンショスタットに付属した電流検出回路により電圧に変換したのち、ローパスフィルター、アッテネータ、およびA／D変換器を介して12 bitの数値としてメモリ上に記憶した。収録データは、各種の処理に利用し、1 MBミニフロッピーディスクに保存した。測定のためのプログラムは、電圧パルスの発生、電流のサンプリングなどはアセンブラで、測定条件の設定、データ処理、結果の出力などはBASICで作成した。

3．結果　このシステムにより、プログラムを変更するだけで種々のボルタモグラム（または電流－時間曲線）を容易に記録できることがわかった。また、100 ms程度の短い電圧パルスを用いるような測定も容易に行えるので、油水界面を用いるイオン移動ボルタンメトリーにおいては、界面でのイオンの移動量を最少限度に抑えることができて、測定の高速化、電極の安定性などの観点からも有利と思われる。図２にNH_4^+イオン選択性のPVC-ニトロベンゼン電極をガス透過膜で被覆したアンモニアセンサー[2]によるアンペロメトリー測定を一例として示す。２秒間隔で100 msの電圧パルスを与えたときの電流応答を示したものである。基礎液中にNH_4Cl溶液を添加してから約１分程で電流は一定値になった。この電流値はNH_4Cl濃度（2～100 μM）に比例した。

1）千田 貢、大堺利行、角谷忠昭、垣内 隆、日化誌、1986、956.　2）T. Osakai, H. Miki, T. Kakutani, and M. Senda, Rev. Polarogr., 32, 84 (1986).

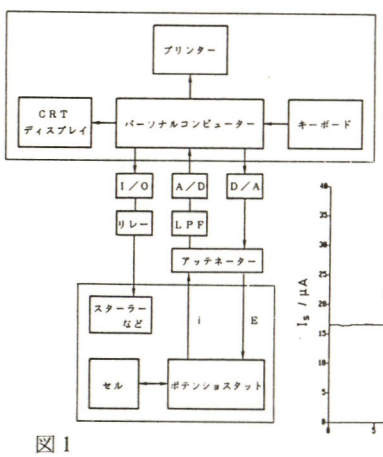


図１

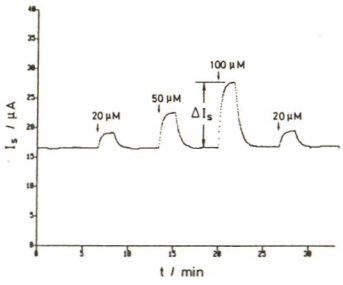


図２

T. Osakai, T. Nuno, T. Kakutani, M. Senda

D317　アモルファスシリコンＩＳＦＥＴの製作とその特性

（東工大資源研、NOK*、東工大工**、東工大総合理工***）関　篤志、後藤正男*、民谷栄一、軽部征夫、小田俊理**、清水　勇***）

目的：最近ＩＳＦＥＴを用いた微小バイオセンサに関する研究が注目されている。既に演者らは、ウレアーゼ、ＡＴＰａｓｅ、アセチルコリンレセプターなどの生体素子をＩＳＦＥＴ上に固定化して、各種の微小バイオセンサを開発してきた。しかし、従来使用していたＩＳＦＥＴはＳＯＳ基板などを素子材料として用いているため高価であり製造工程が煩雑で長時間を要するという欠点がある。そこで演者らはプラズマＣＶＤを使用してアモルファスシリコンを用いる新しいＩＳＦＥＴを作製することを試みた。すなわち、ＩＳＦＥＴの製作にアモルファスシリコンを用いれば、製作工程の大幅な短縮、低コスト化、更に基板としてガラス、プラスチックなども使用できるという、極めて多くの利点が考えられる。今回は、アモルファスシリコンＩＳＦＥＴのｐＨセンサとしての特性を検討すると共に安定化するための改良を行ったので、それらの結果について報告する。
方法：アモルファスシリコンＩＳＦＥＴは次のようにして作製した。すなわち、ガラス基板を洗浄後、アルミニウムを蒸着した。次いでプラズマＣＶＤ装置にSiH_4、PH_3、H_2のガスを導入し、n^+層を形成した。次にプラズマエッチングを含むパターニングを行った後、再びプラズマＣＶＤ装置を用い、アモルファスシリコン層、アモルファス窒化シリコン層を形成した。なお、この時の反応ガスはそれぞれSiH_4, H_2, 及びSiH_4, H_2, NH_3である。ｐＨ特性の測定は１０ｍＭ－Ｔｒｉｓ－ＨＣｌ緩衝液中で行い、参照電極としてはＡｇ／ＡｇＣｌ電極を用いた。
結果：SiN_x上にゲート電極を取り付けたデバイスのＦＥＴ特性を図１に示す。得られたデバイスを用いてｐＨ特性を測定したところ、電極の溶解が認められ、ｐＨ特性は得られなかった。電極の溶解はピンホールに起因すると考えられるのでこれに対処するために表面を蒸着処理したデバイスを作製し各々のｐＨの溶液中での界面で電位変化を測定した。その結果、本デバイスは５～１０分で界面電位が定常値に達することが判った。そこで、１０分後の測定電位をプロットしたところ、ｐＨ５～１０で直線性がみられ、その傾きは約５０ｍＶ／ｐＨ（１８℃）であった（図２）。

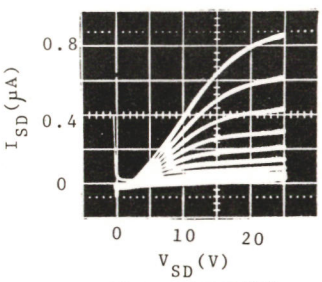


図１．ＦＥＴ特性

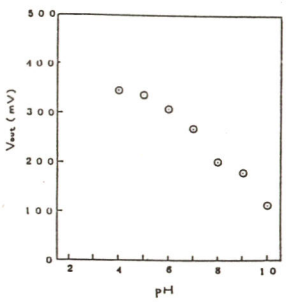


図２．ｐＨ特性

参考文献
1.J.Mol.Catalyst 37,133 (1986)
2.Analytica Chimica Acta,185,195 (1986)
3.Analytica Chimica Acta,187,287 (1986)

A.Seki, M.Gotoh, E.Tamiya, I.Karube, S.Oda, I.Shimizu

D318　小型酸素電極の製作とその応用

富士通研、東工大資源研*、東工大工**　　○鈴木博章、民谷栄一*、軽部征夫*、中浜精一**

１．目的　酸素電極はバイオセンサの重要な構成要素であるばかりでなくそれ自体広範な用途を持っており、その小型化、コストダウンが特に医療方面から求められている。本研究ではこの問題の解決のため、半導体技術を用いて大量生産が可能なクラーク型酸素電極の開発を行い、あわせてバイオセンサへの応用を試みた。
２．方法　図１に小型酸素電極の平面図（ａ）、感応部断面図（ｂ）、グルコースセンサの感応部断面図（ｃ）を示す。この酸素電極は以下の工程により作製した。①（100)面シリコン基板上に異方性エッチングにより矩形の穴を形成後、SiO_2層を介して二本の金電極を形成する。②穴を電解液を含む多孔性物質で満たす。③ガス透過性膜を感応部に形成する。この酸素電極を緩衝液中に浸漬し、溶存酸素濃度を変化させた時の応答を従来の酸素電極と比較した。また、小型酸素電極感応部にグルコースオキシダーゼを固定してグルコースセンサを作製し、リン酸緩衝液中でその特性を評価した。
３．結果　小型酸素電極の応答時間は２～８分であった。この小型酸素電極と従来のガルバニ型酸素電極の酸素濃度に対する応答を比較したところ、これらの間に比例関係が認められた。また、少なくとも２～３日は安定に使用可能であることがわかった。図２にグルコースセンサの時間応答を、図３にその検量線を示す。このグルコースセンサの応答時間は 5～10分であり、グルコース濃度0.2～1.0 Mの範囲でグルコース濃度と出力電流値との間に比例関係が認められた。

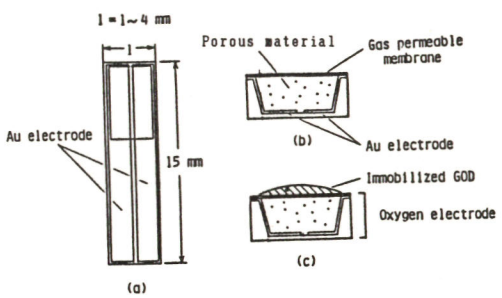


図　1

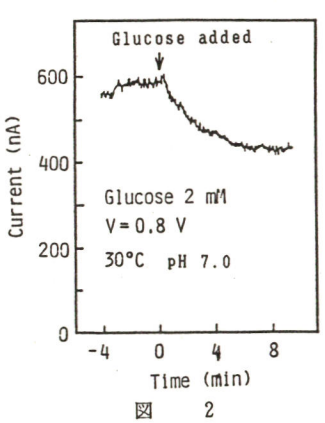


図　2

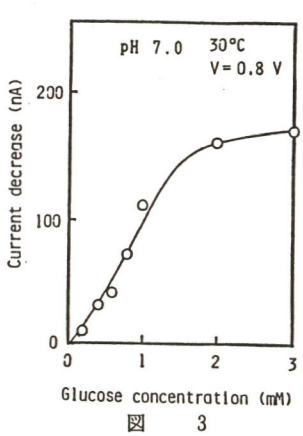


図　3

H.Suzuki,E.Tamiya,I.Karube,S.Nakahama

D319

耐熱性酵素グルタミンシンテターゼを用いるＩＳＦＥＴ型グルタミン酸センサ

（埼玉大学工学部、ユニチカ中研）　飯田武揚　木山　浩　川辺　健　勝部昭明　三田村　孝　冨田耕右

１．目的　中等度好熱性細菌（Bacillus stearothermophilus NCA 1503株）よりグルタミンシンテターゼ（ＧＳ）を抽出、精製し、この酵素をイオン感応性電界効果トランジスタ（Ion Sensitive Field Effect Transistor ；ISFET）に固定化することにより、微小で安定な L-グルタミン酸センサを試作し、その特性を検討した。

$$\text{L-グルタミン酸} + ATP + NH_4^+ \xrightarrow{GS} \text{L-グルタミン} + ADP + H_2PO_4^- + H^+$$

２．方法　抽出、精製した酵素をグルタルアルデヒドを用いた架橋法により ISFET（日立製作所製）のゲート上に固定化することによりセンサを試作した。測定に用いた回路を図１に示す。

３．結果及び考察　好熱菌のグルタミンシンテターゼは熱安定性及び耐薬品性に優れていた。そこで、この酵素を用いてセンサを試作した。図２に L-グルタミン酸濃度と出力電圧の関係を示す。図２より、0.5～100ｍＭの範囲で L-グルタミン酸濃度と出力電圧の間に相関関係が得られ、特に 3～100ｍＭの範囲では、L-グルタミン酸濃度の対数と出力電圧の間に直線関係が得られた。よって本センサを用いてグルタミン酸の定量が可能なことが明らかとなった。このときの応答時間は、2.5～5.0 分であった。本センサは基質特異性に優れ、L-グルタミン酸のみに応答し、他のアミノ酸には応答を示さなかった。このことから高い選択性をもつ L-グルタミン酸センサを構築することができた。また、本センサの同時再現性においては、変動係数ＣＶ＝9.3%と安定した応答が得られた。

本センサの保存安定性を調べた結果、２０日までは初期出力を保持するが、その後徐々に出力の低下が観測され、３０日では初期出力の約４５％に減少した。このことは酵素の失活ではなく、固定化マトリックスにアルブミンを用いていることによる固定化膜自身の劣化およびこのISFET が固定化膜を通して２Ｖのゲート電圧をかけなければならない構造を取っていることによると考えられる。

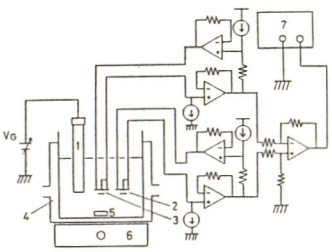


Fig.1 Schematic diagram of the measuring circuit for the ISFET sensor.
1:Ag/AgCl electrode, 2:ISFET with immobilized GS membrane, 3:ISFET without immobilized membrane, 4:Thermostat, 5:Stirring bar, 6:Magnetic stirrer 7:Recorder,

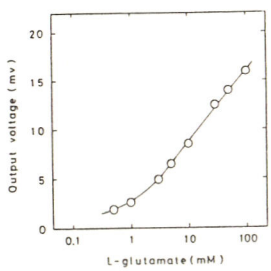


Fig.2 Calibratin curve for the glutamate FET sensor at pH 7.0 and 30 ℃,using 10mM HEPES-NaOH buffer.

T.IIDA, H.KIYAMA, T.KAWABE, T.KATSUBE, K.TOMITA, T.MITAMURA

D320

電解重合法による分離ゲート型酵素ＦＥＴセンサー

（テルモ(株)技術開発部*，埼玉大工**，東農工大工***）山口 秀一郎*，○森 武寿*，下村 猛*，勝部 昭明**，小山 昇***

１．目的：　酵素膜をＩＳＦＥＴ上に形成する方法として、リフトオフ法や光架橋法などが試みられているが、マルチ化する場合工程的に繁雑である。そこで演者らは、より簡便な膜形成法として、導電性の電極上に選択的に膜を形成することができる電解重合法を用いて、ＩＳＦＥＴのｐＨ感応膜上に固定化酵素膜を形成した。また、ＩＳＦＥＴとしては、ＦＥＴ増幅部と接液部が離れた分離ゲート型を用いることで、一般的なＭＯＳＦＥＴだけでなく、ＦＥＴ自体の雑音が少ないジャンクション型ＦＥＴやショットキーゲート型ＦＥＴを用いることができる。そこで、ＭＯＳ型とジャンクション型のＩＳＦＥＴを作成し、このｐＨ感応膜上に電解重合法により固定化酵素膜を形成し酵素センサーを構成した。このセンサーの作成方法及び応答について報告する。

２．方法：　図１．に、作成したＭＯＳ型とジャンクション型ＩＳＦＥＴの概略図を示す。これらのＩＳＦＥＴは、ＳＯＳ基板上に形成したが、いずれもｐＨ感応膜としてＩｒO_xを用いた分離ゲート型構造である。

電解重合法による固定化酵素膜の形成は、このＩＳＦＥＴのゲート電極を作用極とし、Ｐｔ電極を対極、ＳＣＥ電極を参照極として、＋０．８～＋１．５Ｖ（ｖｓ．ＳＣＥ）の定電位電解で行なった。電解重合液は過塩素酸ナトリウム水溶液、または、リン酸緩衝液にｏ－フェニレンジアミン（２０～１００ｍＭ）を加え、さらに、この溶液にＧＯＤ（１０～５０㎎／㎖）を溶かしたものを用いた。また、ｏ－フェニレンジアミンの他に、ピロールについても行なった。

３．結果：　図２．に、ＧＯＤ含有ポリ（ｏ－フェニレンジアミン）膜センサーのグルコース濃度に対する出力電圧変化（ｖｓ．ＳＳＣＥ）を示す。これから、１～４００ｍｇ／ｄℓの濃度範囲のグルコースが検出できることがわかった。この検量線は２０分後の値から求めてあり、応答速度は遅い。これは、現在の条件で作成した膜がグルコースの透過を制限するほど緻密であるためと考えられる。

以上より、電解重合法を用いた固定化酵素膜をＩＳＦＥＴ上に形成することができ、いくつかの酵素膜を同一基板上に形成したマルチタイプのセンサーを簡便に作成することが可能であることが明らかとなった。

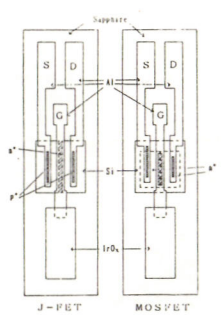


図1. SOS基板上に形成した分離ゲート型ISFET

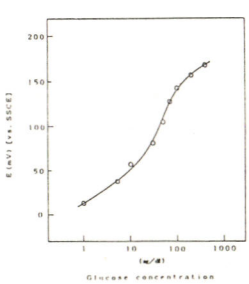


図2. GOD含有ポリ（o-フェニレンジアミン）膜／ISFETセンサーの検量線

S Yamaguchi, T Mori, T Shimomura, T Katsube, N Oyama

D 321

酵素－ポリアニリン膜被覆電極を用いた情報分子のバイオセンシング

東京工業大学工学部　篠原寛明，○Miki Hidaka，相澤益男

1．バイオセンサのマイクロ化，集積多機能化などが求められ，トランスデューサのマイクロ化が進められるとともに，分子識別物質をトランスデューサの微小感応部に固定化する技術が要望されるようになってきた．演者らはアニリンの中性ｐＨ水溶液中にグルコースオキシダーゼ(GOD)を共存させ，電解酸化重合を行うことにより微小電極表面にGOD固定化ポリアニリン膜を合成できることを示し，アンペロメトリックにグルコースを検出するセンサに応用した．一方神経伝達物質などの情報分子のセンシングは医療診断，生理学計測に重要である．アセチルコリンは代表的神経伝達物質でその合成活性の測定は脳疾患の診断上重要と考えられる．本報ではその合成反応の基質であるコリンを迅速検出するバイオセンサを白金電極表面へのコリンオキシダーゼ(ChOD)－ポリアニリン膜の被覆によって作成できることを示し，その特性を明らかにするとともに，マイクロ化を検討することにした．

2．コリンオキシダーゼ(EC 1.1.3.17,Alcaligenes sp.由来)100Uを溶解した0.1Mアニリン，0.1Mリン酸緩衝液中に白金ディスク電極（直径3mmあるいは0.5mm）を浸漬し，定電位酸化重合を行い，ChOD－ポリアニリン膜を合成した．十分に洗浄後，0.1Mリン酸緩衝液(pH7.0)中にAg/AgCl電極とともに浸漬し，溶液をかくはんした．白金基板の電位を-0.6Vに設定し，ポリアニリン膜を透過する酸素の還元電流をモニターし，塩化コリンの添加による電流変化を測定した．

3．1.2V vs.Ag/AgCl,約４分の電解重合により8.5mU·cm^{-2}のChOD活性を有するポリアニリン膜を白金ディスク上に合成することができた．ChOD－ポリアニリン膜被覆白金電極の酸素還元電流は塩化コリンの添加によってすみやかに減少した．ChODのコリン特異的酸化反応により，ポリアニリン膜近傍の酸素が消費されるものと考察された．Fig.1には種々の塩化コリン溶液を添加した際の溶液中のコリン濃度と酸素還元電流の減少量との関係を示す．2.5×10^{-7}～2.5×10^{-3}Mの濃度でコリンのセンシングを行い得ることが示された．またLineweaver-Burkプロットから求めたK$_m$値は約80μMであり，溶液中のChODのK$_m$値に比べて一ケタ以上低いことが明かとなった．さらにテフロンコート白金マイクロファイバー先端にChOD－ポリン膜を合成被覆し，コリン計測用マイクロセンサの作成を検討した．

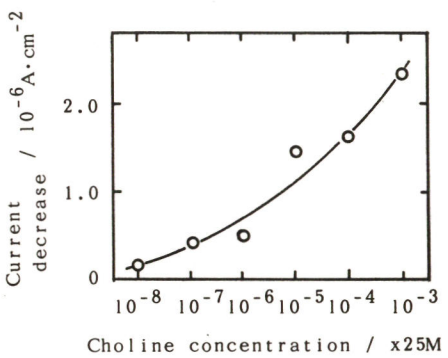


Fig.1 Concentration dependence of a choline-sensor output.

Hiroaki Shinohara, Miki Hidaka, Masuo Aizawa

D 322

スプリットフロー酵素サーミスタによるコレステロールのバイオセンシング

幾徳工業大学・工学部・工業化学工学科　佐藤生男，手良村知央

1．目的　演者らはここ数年来，熱計測型バイオセンサ（酵素サーミスタ）を用い，血清脂質の計測を行なっている[1,2]。

本報では血清総コレステロールの熱的バイオセンシングを目的として，スプリットフロー酵素サーミスタ[3]を使用し，コレステロール計測用の基礎的条件を検討した。

2．方法　コレステロールの選択的検知素子として，コレステロールエステラーゼ及びコレステロールオキシダーゼを用い，更に信号増幅用にカタラーゼを加えた。これら三種類の酵素を多孔性ガラスに固定化し，プラスチックカラムに充填後，カラムホルダーに装着した。

このホルダーを Fig.1に示したフローシステムの恒温槽内に挿入し，一連の酵素反応に伴う熱量変化を温度変化として検出した。コレステロール標準液として，市販特級品をエタノールで再結晶したものをTriton X-100で可溶化し，この分散液を適用し，ロータリーバルブを経由してシステムに注入した。

3．結果　バイオセンシングシステムの応答特性についてまず検討した。コレステロール液を注入すると，Fig.2 に示したような発熱応答が認められ，１ピーク当りの計測時間は約２分間であった。この応答は主としてコレステロールの酸化反応及びその生成物の過酸化水素の分解反応に起因するものである。

またコレステロール濃度が 50~400 mg/dl の範囲内で，発熱応答との間に直線関係が成り立つことも認められた。Fig.3 は 200 mg/dl の標準液を連続的に30回注入した結果であり，ピーク高さの相対標準偏差は1.5 %と良好な再現性が得られた。

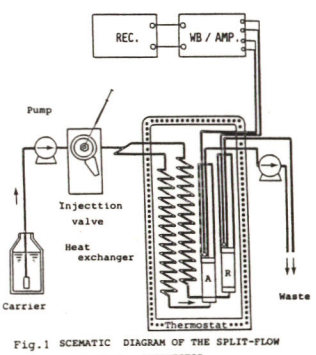


Fig.1 SCEMATIC DIAGRAM OF THE SPLIT-FLOW ENZYME THERMISTOR

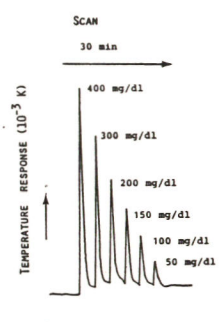


Fig.2 RESPONSE CURVES

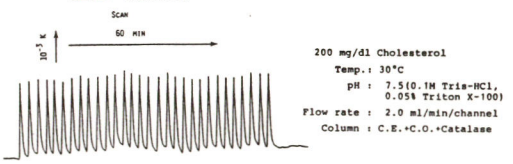


Fig.3 RESPONSE CURVES

この他キャリヤー液の通液速度や血清中の共存物質等の温度応答に及ぼす影響について検討した後，実際の人血清中のコレステロールの計測を行ない，従来法との相関性を調べた。

文献
1) I. Satoh, B. Danielsson, K. Mosbach, Anal. Chim. Acta, 131, 255(1981)
2) I. Satoh: "Methods in Enzymology", K. Mosbach ed., Academic Press(印刷中)
3) 佐藤生男:「センサハンドブック」片岡ら編，培風館，603頁(1986)

Ikuo SATOH, Norihisa TERAMURA

D323　同時電析・電着法によるミクロバイオセンサ

(国立リハビリセンター研究所，住友セメント中研[1])　○碇山義人，山内繁，行足智明[1]，潮田博夫[1]

1．　バイオセンサーのミクロ化，多機能化は多項目計測が要求される臨床化学分析，携帯型の健康監視システムの開発のために極めて重要なステップである．最近，集積回路技術を用いた各種のマルチバイオセンサーが創案されている．我々は，微小の電極（ϕ=50～500 μm）の表面に同時電着・電析法で直接酵素を固定化する方法を見い出した．さらに，この方法で得られた酵素電極は高感度で，しかも迅速な応答を示すことが明らかになったので報告する．

2．　白金線（50～500 μm）をソーダガラスに封入したのち，アルミナパウダーで研磨した．酵素の固定化は，次の二通りの方法で行なった．

（A）塩化白金酸(1 mg/mL)とグルコース酸化酵素(GO,1 mg/mL)を含む硫酸ナトリウム溶液（0.2 M, pH 3.2）中で，定電位（-0.2V vs Ag/AgCl）で数十分間電解を行ない，白金黒を析出させた．

（B）塩化白金酸（33 mg），酢酸鉛（0.6 mg）とGO（10 mg）を含む溶液（pH 3.5）1 mL中で定電流（-5 μA）で１０分間電解した．

以上の方法で得られた電極を，０．１Ｍ リン酸緩衝液（pH 7）中で一昼夜撹拌洗浄したのちグルコースに対する応答を調べた．なお電極の電位は０．６Ｖ（vs Ag/AgCl）に設定し対極には白金線（ϕ=0.5 mm,L=2 cm）を用いた．

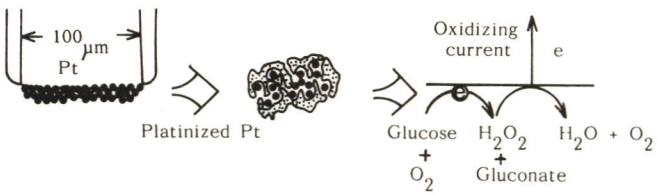


Fig.1　Schematic illustration of electrochemically prepared micro-enzyme sensor.

3．　上記の二通りの方法で得られた電極は，単一のプロセスで容易に調製できるうえ，以下に示すように安定，かつ迅速な応答を示すことから，図１に示すようなセンシング部が形成されているものと考えられる．すなわち，正に荷電しているＧＯ（等電点=4.2）が電極に電着されつつ，白金が電析される結果，白金黒微粒子のポア内に酵素が固定化されているものと考えられる．今回検討した２種類の電析法のいずれでも酵素が固定化できるが，酵素固定化量の調節などは（B）法を用いた方が容易である．

つぎに，センサーの応答を調べた．その結果，微小酵素センサーをリン酸緩衝液（0.1 M,pH 7）に浸し，撹拌しつつグルコースを添加すると出力が直ちに増大し３秒以内に一定値となった．グルコース濃度とセンサー出力との関係を調べたところ，図２に示すように数μM～１０mM の範囲で直線性が得られることが示された．

以上の結果は，１）酵素を微小の電極表面に化学処理なしで簡単に固定できるとともに，２）複数の酵素を微小電極表面に固定化した多機能酵素センサーができること等を示唆している．

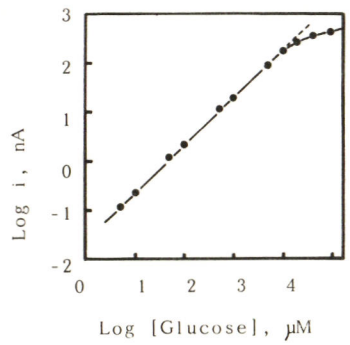


Fig. 2 Calibration curve for glucose

Y.Ikariyama, S.Yamauchi, T.Yukiashi, H.Ushioda

D324　電極を用いたアレルギーセンサ

東京農工大学工学部資源応用化学科　　○重松明典、松永　是

1、アレルギー性鼻炎、喘息などの即時型アレルギーはアレルゲンに対して、生体内で産生されるＩｇＥ抗体が主な原因と考えられている。そのため、臨床医学において血液中のＩｇＥを検出、定量することはアレルギーの診断のため重要である。血液中のＩｇＥ濃度は非常に低く、現在、ＩｇＥの測定にはＲＩＳＴ、二重抗体法などが最も広く使われている。しかし、どれも放射性元素を用い、操作が煩雑であるため簡便に測定できるセンサが望まれている。　そこで、今回は細胞表層識別素子にＩｇＥレセプターを有する好塩基球を、識別素子として用いたセンサを構成し、血清中のＩｇＥを検出することを検討した。

2、ＩｇＥレセプターを有する好塩基球としてＲＢＬ－１(Rat Basophilic Leukemia)を使用した。ＲＢＬ－１は MEM-Earle 90%,FBS10%培地で 37℃、CO_2 5%の条件で培養を行った。ＩｇＥの測定はＲＢＬ－１を10^6 cells/ml濃度に新しい培地で調製しこの中にマウスＩｇＥ（抗ＤＮＰ）を10μg/ml加え、12時間放置した。こうして調製したＩｇＥ感作細胞の一定量をメンブランフィルター上に吸着固定し、これをB.P.G.電極表面に装着して作用極とし、白金線を対極、飽和甘コウ電極(SCE)を参照極に用いてサイクリックボルタメトリーを行った。同様に、アルブミンに架橋させたＤＮＰをアレルゲンとして、ＩｇＥ感作細胞懸濁液中に加え１時間放置した細胞のサイクリックボルタメトリーも行った。

3、ＲＢＬ－１細胞から得られたサイクリックボルタムグラムには0.34V-0.35Vと0.68V-0.70V(vs.SCE)付近に特異的なピーク電流が存在した。また、培地のみをろ過したメンブランフィルターをB.P.G.電極表面に装着し、ＰＢＳ(pH 7.0)中で同様な操作を行ったが特異的なピークは存在しなかった。このことよりこれらのピーク電流はＲＢＬ－１細胞に含まれる電極活物質によって生じていると考えられる。中でも0.34V-0.35V(vs.SCE)付近のピーク電位はいままで測定した細胞ではまったく計測されず、ＲＢＬ－１細胞独特のものである。これはこの細胞が他の細胞と異なり、アレルギー反応に関与しているセロトニン、ヒスタミンなどの塩基性顆粒を含んでいることに起因していると考えられた。この電位におけるピーク電流値も微生物から得られるピーク電流値と同様細胞数に比例して増加し、0.4x10^5-3x10^5cellsの範囲で直線関係が得られ、0.56μA/10^5cellsの値を示した。ところが、ＩｇＥが結合したＲＢＬ－１細胞から得られたピーク電位は0.31V-0.34V(vs. SCE)と低くなり、ピーク電流値も約30% 近く減少した。　これはＩｇＥ抗体が細胞膜上のＩｇＥレセプターと結合したことにより細胞膜の構造に変化が生じ、塩基性顆粒の細胞膜透過性が変わったためと考えられる。さらに、ＤＮＰ抗原がＩｇＥ感作細胞と反応した時、得られるピーク電流値は0.20μA/10^5cellsとなり、何も反応させていない細胞に対し約50%減少した。　以上の結果より、ＩｇＥレセプターを有する好塩基球の電極反応を利用することで、血清中のＩｇＥ、及びそのＩｇＥに対応した抗原（アレルゲン）を、ピーク電位やピーク電流値の減少量によって検出できることが明らかになった。

Ａ．Ｓｈｉｇｅｍａｔｓｕ，　Ｔ．Ｍａｔｓｕｎａｇａ

E 会場

E1S1～E1S5
E2S1～E2S4
E3S1～E3S7

E1S1

機能性薄膜の電気化学的合成

広島大学・工学部　佐々木　和夫

機能性薄膜というときの機能の意味するところは多岐にわたるのでここでは伝導性高分子の電解製造法に対象をかきる事にする。　触媒機能をもたせる為のペンダント高分子など表面修飾の範ちゅうに属する話題、ＬＢ膜の電解処理、その他についてはふれない。　　また多数ある導電性高分子の中でも、ピロールとアニリンポリマーにおける研究の現状を中心に話を進める。

導電性高分子にかんする総説類は多数公刊されているので、なるべく重複を避けるように心がけたつもりであるが、そのため、かえって一般には興味のうすい話題にかたよることにもなりかねない。多くの総説の中で電力中研の石原、田中両氏による調査、研究は参照頂きたい労作の一つである。

１。電解合成における反応条件の影響

この問題については、得られたポリマーの性状をどのような方法、基準で評価するのかという問題を無視するわけにいかない。　研究の初期における評価基準はほとんど乾燥状態における電気伝導度であり、ＣＶ図であり、あるいはまた、経験的、感覚的な安定性であった。重合度、分子量分布、結合様式など化学の基本に属する情報は、その多くが推定の域をでず、現在に至つても格段の進歩があったとは言いきれない。

ＰＡｎを作る時、一般には定電位法か定電位走査法のどちらかを用いる。　酸化剤をもちいて化学的にも作れる。得られたポリマーのＣＶ図は、ポリマーの性状に一見したところ鈍感であり、いつも同じような形状を示す。ＣＶ図形がポリマーの性状に鈍感なのか、そうでないとすれば、どんな方法で作ったポリマーも大差ない性状をもつのか、当初はハッキリした決め手にとぼしかった。ポリマーのＳＥＭ像を見ると、合成時の溶液にＣｌＯ４，ＢＦ４などを用いると，フイブリル状であるのに対してＳＯ４やＣｌの場合には球状や塊状になっているが、この相違はＣＶには現れないとか、ドーパントとしてのアニオンを変えると電気伝導度に著しい違いがあるのに，ＣＶ図はあまり変わらないとすると、ＣＶは鈍感な測定手段だとの印象は避けがたい。ところが、実際にはそうでもないらしい。　例えば、ＧｅｎｉｅｓはＮＨ４Ｆ－ＨＦ系でアニリンを電解して得られるポリマーでは従来と全くことなるＣＶ図を描くのをみたし、賀屋は、0.68VSCE 以下の低い電位で電解すれば、矢張りＣＶ図に大きな違いを生ずるのをみた。電解電位は、初期の段階では余り注意されなかったが、重合様式に大きな影響があることがわかったわけである。従来、ＣＶ図が試料によってあまり変わらなかったのは、重合度、結合様式とも多様な混合物であったからなのであろう。

テイジンの小笠原等は、PPy をＡＮ溶液から電析させる場合、低温度で反応させるほど電導度の高いものが得られることをあきらかにした。延伸を加えれば1000Ｓという、従来の報告中で最も高い値を観測している。帰山等もPTの製造時に温度が影響することを見ている。3-MTや3-ETの重合では、ＰＣを溶媒にし、5℃が最適条件であり、10℃以上では電導度が低下し、-15℃では膜の密着が低下する。結合様式は、ｐＨによっても変わり、農工大の小山は赤外線吸収の測定から、酸性条件で得られるPAn は４－位で結合し、アルカリ中では３－位で結合するものと推定している。　PAn を析出させる基板の相違によって得られるポリマーの電気化学的挙動も影響されるらしい。

PMePy に関する兵頭氏の結果では、電解時のアニオンを、BF4 ClO4 SO4，としたときSO4 の場合だけが著しく他とちがう。電導度は、非常に低く１０－7)Ｓ，ＥＳＲ線幅は１０倍も広く、カルボニル濃度が高い。BF4 で作ってSO4 に移したものは正常である。つまり、カルボニルの導入は電解作成時と考えられ、二価のＳＯ４があるとジカチオンを生じ加水分解するのだろう。PPy については、こんな異常はみられない。

２。成長反応機構

この種ポリマーの成長は，Faraday の法則に従う事が一つの特徴である。　だが、どの様にして高分子鎖の成長が行われているか、機構の面では殆ど注意されてこなかった。多くの場合，モノマーが直接電解酸化されて生じたカチオンラジカルやジカチオンやが活性種となり二量化し、そこから先きは同様な繰り返しがおきるものと極めてあいまいに考えられていた様におもう。

Funtはビチオフエンの重合時のＣＶや、モノマー溶液中でのpotential stepの測定から機構を論じているが不徹底である。機構について或る程度まとまった議論をしている報告は、ＰＰｙについてのPletcherおよびSkothim など極めて少数である。後者は、ＡＮ溶液中、BF4 存在下での定電流E-t 関係を解析し、成長速度はBF4 に一次、Pyにも一次であることから、開始反応はBF4 放電で生じるBF3 やBF4 ラジカルであるとしたが、電位的にみて受け入れがたい。

PletcherはPy　および　N-Me-Py の水溶液中での成長をpotential step　法で検討し、金属の電析の際にみられる様な核発生が見られるとした。

３。重合度

PPy,PT,PAn, など殆どのポリマーは、慣用の溶媒に殆

SASAKI　Kazuo

ど不溶なため、その構造決定に支障があるばかりでなく、重合度についても余りdataが得られていない。酸化状態の試料をアルカリ処理してドーパントを除くと或る程度ＤＭＦに可溶な部分を生じ，GeniesやＢＳの人たちの測定によるとＰＡｎの分子量はいずれも８万から１０万の程度となっている。ｐ－アミノジフエニルアミンからのポリマーは重合度が低く、酸化状態の分子量は２８００、５５００、２２０００を中心とする三群のポリマーがあるように見えるが、これを還元した試料について測定すると２８００付近の分子量のものばかりとなる。おそらく、ドーピングした状態ではなんらかの会合があって、このような結果になったものと推定している。

分子量測定に常識的な方法が困難なことから、Street等は特殊な方法で重合度の推定を行っている。　Ｎ－メチルピロールの　α－位の水素を予めトリチウムでラベルしておき、このものからポリマーを作る。α－位だけで重合が進むものならば、Ｔはすべて溶液中に出てchain の末端にだけトリチウムは残るから、得られたポリマーの平均分子量が分かるだろうと言う考えである。この結果では重合度は100 －1000　の程度となったが、実際には　β－位での結合も生じている筈だから、この数値は平均の共役系の長さの上限に相当するだろうし、平均重合度の下限を見ていることになるだろう。

４。機械的（力学的）性質

この種ポリマーが今後どのような実用面を見出すか予測の限りではないが、もう少し電気的、力学的、化学的性質の見きわめがつけば、実用面の開発も自然に伴なつてくるだろう。　Standing film が得られるかどうかは一つの観点であり、得られるならばそのfilmの可とう性、延伸性などの性状の検討、改善などの努力が必要である。　この面からの報告の数も次第に増加している様に見える。ポリマーによって若干の相違はあるが、これらのfilmは共通して基板からの剝離が容易でなく剝離したものは、一般に脆く、可とう性におとる。これを改善する為の一つの方向は、他のポリマーと共重合させたりグラフトしたり、いわゆる複合膜にして二つのポリマーの長所を兼ねさせることにある。

もう一つの方法は、高分子電解質をドーパントに用いることで改質しようとするもので、例えばＢａｔｅｓは高分子スルホン酸（カルボン酸）をＰＰｙのドーパントに用いて可とう性の膜を得ている。この種の試みの最初は　Diazだと思われるが、PVC で予めcoat(4-17u) した白金極にPPy を電析させることにより、伝導度はPPy の値を保存したまま、機械的にはＰＶＣの強度を保存するものとされる。スチレンとの共重合も試みられているが(Street)，余りよい結果ではない。　PVC は多孔性もなく、イオン伝導性もないから理想的なｈｏｓｔ材料とは言えない。このため１０ｕｍ以下の膜を作るのにも長時間を要しているのがその証拠である。　理想的なｈｏｓｔ材料は力学的にも化学的にも堅固であること、PPy などを取りこむため充分多孔性であること，ドーピング，アンドーピングを円滑にするためイオン伝導性であることが望まれる。この観点からナフィオンをｈｏｓｔポリマーに使う事が二三試みられている。特に，Gore-texとナフィオンの複合膜をｈｏｓｔに用いた例は興味深い。

ＰＴは特に機械的強度が低く１０ｕｍ以上のfree standin膜は作りにくいとされているが、ＴＨＦを電解酸化してポリＴＨＦを予め基盤上にのせた上でビチオフェンを析出させると40-120um の複合膜（0.01-1S)が得られると言う。

賀屋、辻岡は、PAn 単独でも合成後の後処理如何ではmassive,spongy，な材料が得られることを示した。　延伸性に富む。

金藤は(CuCl+LiAsF6/NB)系でビフェニルを酸化し10Åを越えるPPP を得ている。但し、酸化状態のPPP は空気中で容易に劣化し、数時間で0.1 Ｓにさがる。InganaesはPPyを繰り返し酸アルカリ処理し電導度の変化を追跡した。酸による再生は不可逆である。

５．各種の膜の安定性

最近、膜の安定性を論じた論文が増えている。ＰＡはエラストマーとブレンドできるため機械的性質は格段に向上するが、ブレンドすると安定性は悪くなるらしい。ＰＡは本来取扱いが難かしく、保存には酸素を遮断しなくてはならないし、低温も必要とされる。　PPy は伝導状態で安定だが、半導状態では酸素に敏感で自動的にドーピングする。　PPP やPPPS　は脱ドープの状態でも酸化に安定であるがドープした状態での情報はない。

ＰＭＴ　：ドープした状態で８ケ月空気中に保存しても、ＸＰＳ、ＩＲに変化なし。空気中200 ℃、不活性gas 中で7-800 ℃まで安定。酸性中で安定だがアルカリ溶液中ではゆっくりこわれる。

ＰＰｙ（ＢＦ４）　：ＸＰＳで見ると、空気中、水中いずれに保存してもＢＦ４の減少があるとともに伝導度が減る。酸素と水には協調的効果があり、酸素を含む水に保存すると劣化は加速される。（Ｎｌｓ）スペクトルに注目すると　　、Ｎ原子の脱プロトンが生じるらしい。

ＰＰｙ（ＢＦ４）を研究室の空気中で一年保管したものにはＦの存在が全くみられず、酸素が２、３倍に増している。伝導度はＡｒ中では５００時間後でも不変だが、酸素を含む水中では一桁近く抵抗が増す。

ＰＰＰ　：酸化状態では空気に弱く、数時間暴露しただけで伝導度は100 から0.1 Ｓに低下。還元状態では、空気中400 ℃で数時間放置しても安定。

ＰＡｎ　：還元状態で自動酸化を受け、伝導度の低下につながると思われる。酸化状態は安定。水中で高い陽極電位にさらすと失活。

E1S2

界面膜ダイナミックスのセンサへの応用

徳島大学教養部　吉川　研一

1．はじめに　生物の感覚の機構から何を学ぶか？[1,2]

人間の五感を考えてみよう．視覚・聴覚・触覚・味覚・嗅覚があり，それぞれの機能に対応するものとして，光センサ，圧力センサ，化学センサ等，各種のセンサが開発・実用化されている．これらのセンサと，「五感」とは，そのメカニズムにおいて，決定的な違いがみられる．この点を考えてみよう．

① 外部情報に対して，感覚は非線形な応答をする．

視覚を例にとると，光受容素子である錐体細胞は，光刺激を受けた直後は，大きく応答するが，一定強度の刺激を続けていると，いわゆる"馴れ"が生じ，光応答性が落ちる．この"馴れ"の現象は，その他の感覚においても，普遍的に見られる．また，"しきい値"がみられることも，「感覚」の大きな特徴である．味覚・嗅覚などでは，感覚することのできる"しきい値"濃度が存在し，それ以上では，S 字型の応答曲線が得られることはよく知られている．これに対して，従来から開発されているセンサ類は，なるべく線形に応答する領域をのみ，利用しようとしてきていると言ってもよいであろう．より生物に近いセンサの実現のためには，むしろ，非線形な応答を積極的に利用する方が好ましい．

② 感覚の情報伝達・処理は，非線形な神経インパルスでおこなわれる．

従来のセンサでは，外部情報を，直流電圧や電流に変換するものが主である．交流電流で検出するものもあるが，その場合は，信号を増幅するための手法としての利用であり，いずれも，線形素子（電線）を介して，信号の伝達をおこなっている．電線を介しての信号伝達の実体は，自由電子の移動であり，伝達速度の点では神経を上回っている．"wet"な神経細胞では膜を介しての，微妙なイオン流により，インパルスを発生させる．すなわち，インパルス（膜電位の変化）により，信号を伝達しており，イオンや電流は信号の伝播の方向には流れていない．しかも，神経は，ソリトン・多重振動・ヒステリシス・カオス等の非線形回路系特有の現象を示す．神経は，極めて非線形性の高い素子であることに注目したい．この非線形特性を利用することにより，生物は，優れた感覚系をつくっている．

③ 感知部と，中枢や各種神経系とでは，常にフィードバックがある．

現在のセンサでは，感知部の情報が，信号処理系へと，一方向の流れとして送られている．これに対し，生体は学習機能をもち，感知部と情報処理部が一体となって働くことにより，優れた感覚をもつようになっている．このような学習機能を，人工系に如何にして組み込むのか，今後の面白い課題である．

ここでは，私共の最近の，膜・界面での非線形現象の研究のなかで，化学応答に関する実験結果をとりあげ，上記のような生体の化学感覚（味覚・嗅覚）のメカニズムと対比させながら，議論をすすめたい．

2．人工味覚としての興奮性液体膜

油水界面において，非減衰型の周期的な電位変化を，自発的に発生させることができる．この現象は，界面を通しての物質の拡散が，リズムの駆動力となっている．吉川らは，この系を改良し，水－油－水三層液体膜系で，再現性よく，自発的な電位振動を起こすことに成功した．[3-5] この液体膜の一方の水層に，種々の化学物質を加えると，電位振動の振幅・周波数・波形・周波数の変調度が特異的に変化する．図1には，オレイン酸ナトリウムを含む液膜での，化学物質に対する電位応答パターンを示した．

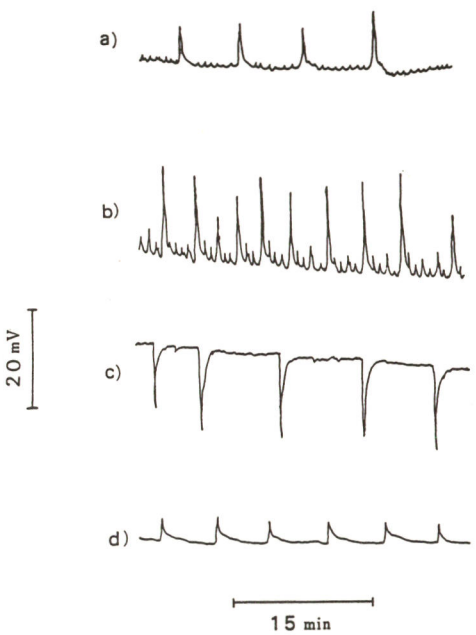


図1　味物質に対する電位応答（四基本味液）
a）0.1M NaCl，b）1M ショ糖，c）1mM 塩酸キニーネ
d）0.03M HCl を 0.5ml 左側水層に添加して測定

ここでは，味覚生理学の分野で，四基本味として用いられている化学物質に対する応答を示した．(a) 塩味のときは，二重周期振動が，(b) 甘味のときは，カオス的な振動，(c) ニガ味のときは，下向きのパルスが生じ，(d) 酸味のときには，振幅の小さな上向きのパルスとなっている．このように，化学物質により，振幅の波形や，変調度が特徴的に変化していることは，味覚類似機能をもつセンサの開発に対して，大きなヒントとなるはずである．すなわち，単一のセンサで，多種類の化学物質を識別することが，原理的には可能であることを意味している．同様なことは，アルコールに対する応答についてもみられた．（図2）[6] アルコールの側鎖が長くなるに従い，電位振動の振幅が増大していることがわかる．また，(b) では二周期振動，(c) では小さな成長型の振動の間に，バーストが生じる，いわゆる intermittency がみられ，これらはいずれも，非線形回路ではじめて生じる特異的な振動であることに注意されたい．陽

Kenichi YOSHIKAWA

イオン性界面活性剤（ＣＴＡＢ）を用いた興奮性液体膜では，アルコールの疎水性が高まると，振幅は一定のまま，振動数が変化することが明らかになっている.[3] これに対して，脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム）を用いた図２の実験では，主に，振幅の変化を起こしていることが注目される．すなわち，界面活性剤の種類を変えることにより，電位振動の化学物質に対する応答 profile を変えることができる．そこで，このような応答 profile の異なる数種の興奮性センサを作れば，数十 ～ 数百種の化学物質の定性，定量のできるセンシング・システムを作れるはずである．

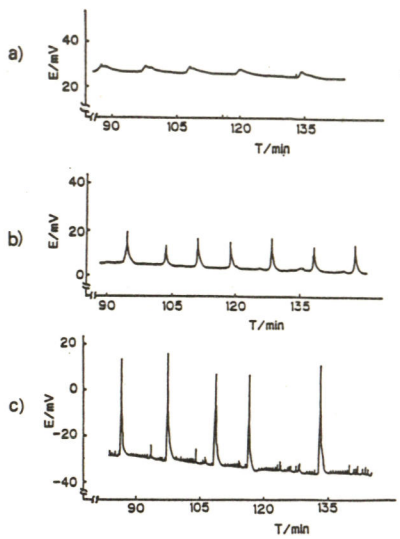


図２　アルコールによる電位振動
a）エタノール ，b）1-プロパノール c）1-ブタノール
を各 5 v/v% 添加

3.液体膜の興奮現象の理論的解析

図１や図２でみられたような振動波形は，次のような連立非線形微分方程式を用いることにより，理論的にシミュレートできる．図３には，理論計算の一例を示した．図２(c) に対応する振動が得られている．

理論式 （現象論的方程式）

$$dx/dt = (a - x - bz)/c$$
$$dy/dt = (e - fy - z)y$$
$$dz/dt = [d(x + y) + z - z^3/3]c$$

但し，x は界面付近の界面活性剤，y はアルコール，z は界面活性剤とアルコールの複合体の濃度を示す．

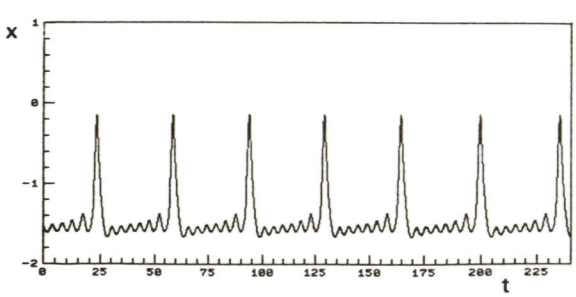


図３　電位振動の理論シミュレーション

4．電気回路を利用した非線形発振

上記のような自発的な振動系以外にも非線形発振は，外部電源と接続した系においても得ることができる．実用的なセンサを考えるなら，この方式の方がむしろ好ましい．図４には，白金電極を用いた強制発振現象の，発振波形を示した．[6] 大腸菌の増殖前後で，周波数の変調度が大きく異なっていることがわかる．この測定系は，レクチンを使うと ppm オーダーの多糖の検出に用いることができる．また，抗原抗体反応の検出にも応用できる．

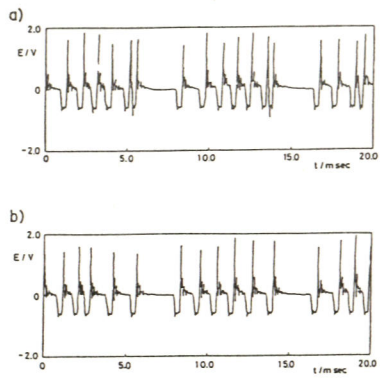


図４　大腸菌培養液の発振波形 a）培養前　b）5時間培養後

5．おわりに

生命体は本質的に非線形非平衡の存在である．それ故，膜・界面の非線形現象は，生命の本質を知ることにもつながる．

例えば，上記の界面振動を利用すると，周期的な力や運動をとり出すことも可能となる.[9] 今後，この分野は大きく発展するものと期待できる．

［謝辞］ 本稿で紹介した研究は，次の方々との共同研究である．（敬称略）川上博（徳大工），寺田弘（徳大薬），石井淑夫（鶴見大），前田史郎（徳大教養）および，徳島大の院生・学生，藤本貴司，林久恵，中田聡，小路勝，下岡尚．

（文献）

1．有機薄膜ニュース，No.6,p.2 (1986).
2．生物物理，27(1),17 (1987).
3．JACS,105,5067 (1983), 106,4423 (1984).
4．Biophys.Chem. 17,183 (1984),23,211 (1986),24,111(1986).
5．Langmuir,1,230 (1985),2,319 (1986).
6．Phys.Org.Chem.1986,Elsever,in press.
7．J.Coll.Interface Sci,113,585 (1986).
8．Biochem.Biophys.Res Commun,137,978(1986).
9．日化誌,印刷中.

E1S3

LB膜の電気化学的応用

電子技術総合研究所　　杉　道夫

I. LB膜の分子工学

生体内では，さまざまの分子が寄り集まって特異な機能を発現している。そのような分子の集合をさして，“分子組織体”という言葉が用いられる。分子組織体の機能は，組織に特有のものであり，分子の無秩序な集合や孤立した分子の系では発現されない。

生物は，分子進化の過程を経て，遺伝情報の蓄積，伝達および発現のシステムを獲得し，これによって，生命の維持と増殖に必要なすべての分子組織体をつくり出している。

分子組織体の有効活用をめざす工学として，二筋の途が知られている。その一つは，生物工学的方法であり，生体のもつ分子組織体製造システムの転用による有用物の生産である。これは，プロテイン・エンジニアリングによって代表されよう。

もう一つの途は，分子工学である。生物の力を借りずに人工の分子組織体を作ろうという試みである。人工分子組織体の作製には，各種の分子をそれぞれ特定の場所に配置する手段，すなわち，分子のマニピュレーション技術が不可欠である。

有機分子を水面に並べて単分子層とし，それを次々と基板の表面へ積むと，分子レベルの秩序をもつ超薄膜が出来る。これを単分子累積膜，分子アセンブリー膜，LB膜などと呼ぶ。

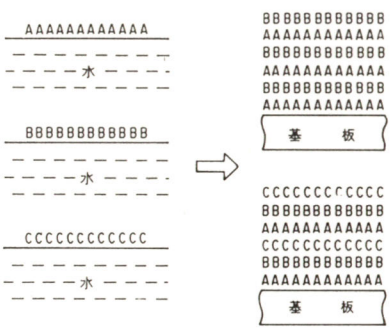


図1．LB膜作製技法による膜状分子組織体の作製

各種の分子，A，B，C，…を取り揃え，手順を立てて基板に積む。これが良い条件で行われば，ABAB…，とかABCABC…など，さまざまの膜状の分子組織体のモデルを作ることができるはずである。二十余年前，LB膜のもつこのような可能性に着目し，これを発展させることによって分子工学の基礎を築いたのは，よく知られたように，H. Kuhnと彼の弟子たちである[1),2)]。

図1は，分子のマニピュレーション技術としてのLB膜作製技法の可能性を示す模式図であるが，実情はこんな簡単なものではない。まず第一に指摘すべきは，単分子層には一般に裏表があることであろう。LB技法に適した分子は普通，界面活性物質であり，典型的には疎水性の長鎖アルキル基の一端にカルボキシル基などの極性基が付いた形である。水面上では，極性基を水側，疎水基を空気側とする配向をとる。また単分子層の累積の際，極性基が基板側へ来るY型，空気側へ来るX型，一層毎に分子の向きが逆転するZ型が知られている[3)]。

次に，目的とする分子を仕立て直して界面活性を賦与することが必要となる。

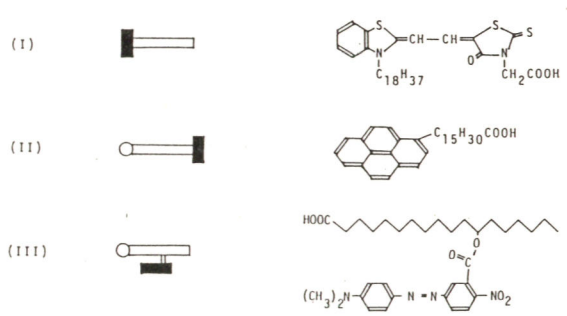


図2．機能性成膜分子の形態[4)]

LB膜の作製に用いられる機能性成膜分子の大多数は，図2に示した三種の形のいずれかに分類される。いずれも，長鎖アルキルと極性基の型から出発したものと見做すことができ，I型では機能性原子団が極性基であり，II型では疎水鎖端末となっている。また，III型では，機能性部位は長鎖アルキル部分に埋没する形となる。

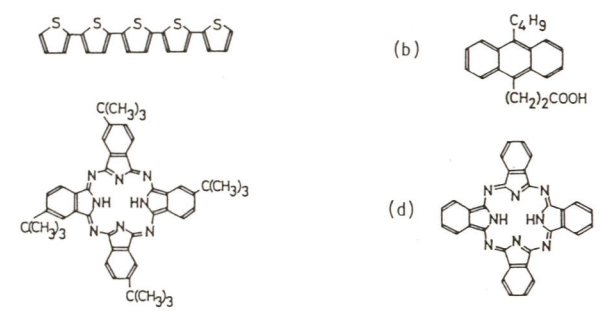


図3．軽置換あるいは無置換型成膜分子

そのほか，分子種は限られるが，長鎖アルキル基を有たない，所謂，軽置換型分子[5)]も知られている。一般に，長

鎖アルキル基は，水面上での分子の配列・配向に重要であるが，LB膜系中では機能の発現・向上の妨げとなることも多い。最近，長鎖アルキルを水面上で除去しつつポリマー膜を得る方法[6),7)]，および，成膜後，二次的処理によって除去する方法[8),9)]が示された。

これまでのところ，新しい成膜分子の開発は，もっぱら勘と類推によって行われていると言わなければならないであろう。分子設計指針の樹立のため，データベースの拡充が望まれる。これに関して，国武らの二分子膜系の研究[10)]は，一つの良い範例とされよう。

さらに，LB膜の分子工学の成否に関わる要件として，LB技法そのものの拡張・充実と，分子領域の評価技法の展開を挙げなければならないであろう。

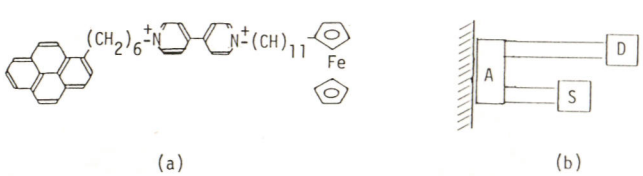
II．電気化学への期待

演者は，これまで，もっぱらドライなLB膜系を扱ってきており，電気化学には全くの素人である。以下に，LB膜研究者の側から垣根越しに見える電気化学研究の風景といった趣で，卑見を述べることをお許しいただきたい。

生体模倣場としてのLB膜

生体にみられる天然の分子組織体は，言うまでもなく，水系のなかで機能している。また，天然の分子組織体には膜状構造をとるものが非常に多いこともよく知られている。これらのことから，生体機能の分子レベルでの模倣や再現に，“水”と“界面”とが枢要な役割を演じていることが想定される。電気化学は，この両者を，まさに主要な研究対象としている。バイオミメティックアプローチにおける電気化学の貢献が期待されるゆえんである。

吉川・石井らの，油－水，および水－油－水界面での自励発振現象[1),2)]の研究は，神経膜の興奮現象の分子レベルでの理解のための第一歩として今後の展開が期待されるところである。また，藤平ら[13)]の3個の異る機能性原子団をもつ成膜分子の開発と，それを用いた光電気化学セルは，チラコイド膜における電荷分離の素過程の理解に資する所が大きいと期待される。



(a)　　(b)

図4．藤平ら[13)]による光電変換成膜分子．(a)構造式，(b)電極上でのコンフィギュレーション．

応用として，LB膜被覆電極を用いた湿式の光エネルギー変換系の研究は多数報告されており，現在も活発に研究が行われている。より詳しくは，伊藤・本多[14)]のすぐれた総説を参照されたい。

新材料の調製手法としての電気化学系

最近，Ruandel-Teixierら[15)]の導電性LB膜の発表を皮切りに，川端・斎藤ら[16)]，川端ら[17)]，および藤木・田部井[18)]により各種の導電性LB膜が発表され，特にエレクトロニクスの観点から注目を集めている。これらは，いずれも電荷移動錯体をLB膜としたものである。ごく最近，これとは異る導電性LB膜が発表された。田坂ら[19)]はペンタチエニル（図3(a)）を含むLB膜にヨウ素をドープし導電性膜を得た。また，清水・本多ら[20),21)]は，図5に示すピロール誘導体を含むLB膜を作製し，これを ClO_4^- イオンの存在下で電解重合することにより導電膜とした。

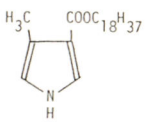


図5．界面活性ピロール誘導体[20)]．

チエニルおよびピロールはよく知られた導電性ポリマー作製用のモノマー素材であり，電解重合法により薄膜が形成され，有機蓄電池の開発，エレクトロクロミック素子への応用など有望視される素材である。在来の方法で調製されるこの種のヘテロ環導電性ポリマーは一般にアモルファス膜とされるが，清水・本多らのピロールポリマー膜は，高度の分子配向を保存しており，また，導電度異方性 $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}$ は 10^{10} に達すると報告されている。このことは，新材料の調製にLB技法と電気化学的手法の併用が新たな次元を付与することを示唆する。

LB膜評価法としての電気化学測定

板谷ら[22)]は，最近，単結晶グラファイトおよび白金表面に電気化学的にinertな単分子膜を積むことが可能であることを示した。cyclic voltammetryは一般にドライ系の測定よりもピンホール等の欠陥に敏感と考えられ，より厳しい評価法としての適用が考えられる。

REFERENCES

1) H. Kuhn: Naturwissenschaften 54 (1967) 429.
2) H. Kuhn: Proc. Int'l. Symp. FED (R & D Association for FED, Tokyo, 1985) p.7.
3) 成書として，たとえば
福田清成，石井淑夫：新実験化学講座 18（丸善，1977）p.215.
4) M. Sugi: J. Mol. Electron. 1 (1985) 3.
5) P. S. Vincett and G. G. Roberts: Thin Solid Films 68 (1980) 135.
6) A. K. Engel et al.: J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 8308.
7) A. K. Engel et al.: Paper presented at MED III (Arlington, 1986).
8) M. Suzuki et al.: Chem. Lett. 1986 (1986) 395.
9) M. Kakimoto et al.: Chem. Lett. 1986 (1986) 823.
10) 総説として，
国武豊喜：化学総説 40（1983）p.122.
11) 総説として，
吉川研一：膜 10（1985）337.
12) K. Yoshikawa et al.: Biochem. Biophys. Res. Commun. 133 (1986) 770.
13) M. Fujihira et al.: Thin Solid Films 132 (1985) 77.
14) 総説として，
伊藤公紀，本多建一：膜 11（1986）147.
15) A. Ruaudel-Teixier et al.: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 120 (1985) 319.
16) Y. Kawabata et al.: Synthetic Metals 19 (1987) 663.
17) T. Nakamura et al.: Chem. Lett. 1986 (1986) 709.
18) M. Fujiki and H. Tabei: Synthetic Metals, in press.
19) S. Tasaka et al.: Synthetic Metals 16 (1986) 17.
20) M. Ando et al.: Polymer Preprints, Jpn. 35 (1986) 2706.
21) T. Shimidzu et al.: Paper presented at MED III (Arlington, 1986).
22) 板谷謹悟ら：第1回コロイドおよび界面化学特別討論会講演要旨集（東京，1986）p.125.

E1S4

電気化学に関連する2分子膜機能

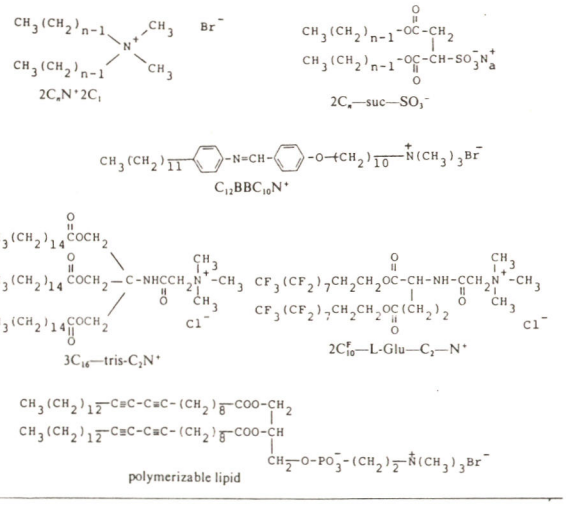
九州大学 工学部 国武 豊喜

1. 2分子膜の基本特性

2分子膜は生体膜の基本的な構造要素であるが、生体脂質のみならず合成脂質（膜形成能をもつ新規両親媒性化合物）からも形成される。本稿では、合成2分子膜についてその基本的特性ならびに電気化学と関連の深い機能を紹介する。

合成2分子膜の最大の特長は分子設計の多様性であり、化学的、物理的安定性の向上や新規機能の賦与など多くの興味深い結果が期待できる。表1には、膜形成能をもつ化合物の例を挙げている。

表1 2分子膜形成化合物の例[1]



この中には、生体リン脂質と同様な二本鎖型化合物に加えて、三本鎖型化合物や剛いセグメントをもつ一本鎖型化合物が含まれる。アルキル鎖長はC_{10}前後以上が必要であるが、通常の炭化水素鎖でもフルオロカーボン鎖でもよい。また親水基はカチオン、アニオン、非イオン、双性イオンのいずれでもよい。重合基その他の官能基を導入することもできる。これらの化合物は図1に例示するいくつかの部分（module）から構成されていると考えられる。各モジュールには特有の役割があり、さまざまなモジュールを組合せることにより数多くの膜化合物を設計することができる。

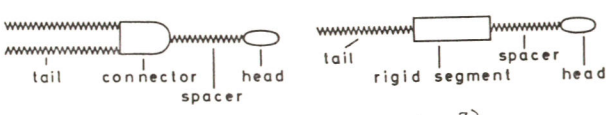
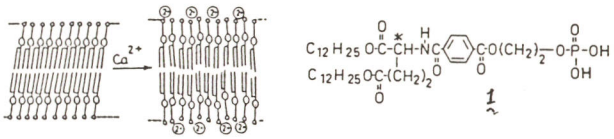


図1 膜化合物のモジュール構造[2]

2分子膜の構造上の特長で最も大きいものは、分子の高度な秩序性と有機膜としては極限的な厚みの薄さである。前者は2分子膜の特異的なスペクトル特性やそれに伴う効率的なエネルギー移動などの基礎となる。また、50Å前後の厚みと液晶的な分子配向は独特の物質透過性となって現われる。いずれも電気化学的機能と密接に関連する。

分子配向の一例としてキラルなリン酸2分子膜上のCDスペクトルに対する金属イオンの効果がある[3]。このリン酸2分子膜はゲル状態で極めて強度大のCDスペクトルを与えるが、$CaCl_2$を加えると強度は急激に低下する。他の2価金属イオンでも減少が見られる。これは分子配向の乱れに基くものであり、Ca^{2+}、Mg^{2+}の高感度検出が可能となる。さらに、適当なクラウンエーテルを導入すると10^{-6}MレベルのK^+の検出が出来る[4]。アルコール検出への応用も検討されている。



相転移、相分離も重要な基本特性がある。ゲル、液晶の両状態間では2分子膜の流動性、透過性などが著しく異なり、電気化学的特性も変化する。相分離についても同様であり、2成分混合膜で相分離クラスターが存在する場合と均一混合膜とでは膜特性が大きく異なる。両状態を容易に区別出来る例としてアゾベンゼン基を含む$C_{12}A_{20}C_{10}N^+$と$2C_{18}N^+2C_1$の混合膜の吸収スペクトルを図2に示す[5]。マトリックス膜である$2C_{18}N^+2C_1$がゲル状態（T_c 45℃）にある時はアゾベンゼンクラスター（λ_{max} 320nm）が生じるが、液晶状態のマトリックスではアゾベンゼン成分は均一に混合し、モノマー状態となる（λ_{max} 355 nm）。

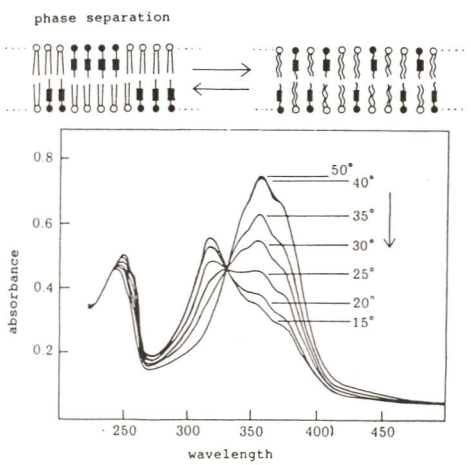
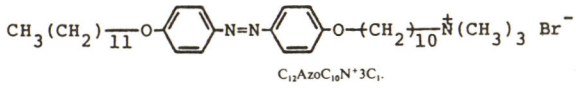


図2 アゾベンゼン誘導体の相分離によるスペクトル変化

KUNITAKE TOYOKI



$C_{12}AzoC_{10}N^{+}3C_1$.

2、2分子膜の固定化 —— ポリイオンコンプレックスとLB膜

2分子膜ベシクルの水分散液をガラスなどの基板上にげ溶媒を蒸発させると均一なキャストフィルムが得られる。このフィルムは2分子膜の多層構造より成り、分子配向、相転移などの膜特性が維持されているが、水溶性であるのでそのままでは水中では用い難い。電荷をもつ2分子膜の水溶液を反対荷電のポリマーイオン水溶液と混合すると2分子膜構造を維持したポリイオンコンプレックスの沈殿が生じる。これを $CHCl_3$ などの有機溶媒に溶かしてキャストすると、やはり2分子膜特性をもつフィルムが得られる。[6]

2分子膜化合物から超薄膜を得るためには、LB法が有効である。膜化合物は一般に安定な水面単分子膜を形成するが、親水性が大きいため累積が容易でない場合も多い。ところが、LB法にイオンコンプレックス化を応用すると単分子膜はより安定となり、累積も容易となる。フルオロカーボン鎖をもつアンモニウム塩の累積はサブフェーズに溶けたポリアニオンと複合化により始めて可能となる[7]。図3に累積の模式図を示す。

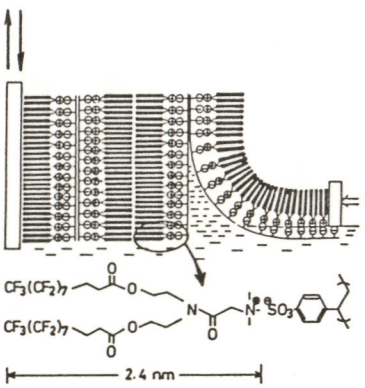


図3. ポリイオンコンプレックス形成による単分子膜の累積

3、ポリイオンコンプレックスの機能

2分子膜特性を保持し且つ水不溶性である特長を生かしてポリイオンコンプレックスの機能化が盛んに行われている。岡畑は2分子膜をコートした多孔性ナイロンカプセルを用いて、さまざまな手法による透過制御を検討している。[8]

また、ポリイオンコンプレックスのキャストフィルムを用い、電場、酸化還元などにより透過性を制御した。図4の例はビオローゲン基の電気化学的な酸化還元により膜流動性が変化し、その結果透過性が変化している。[9]

一方、千村らはビオローゲン基を主鎖に含むポリマーとアニオン性2分子膜のコンプレックスを作製したところ、ビオローゲン基を結ぶメチレン炭素の偶奇により酸化還元電位が変化し、それに応じてラジカル種のスペクトルも変ることから、ビオローゲンポリマーは図6に示すコンホメーションにあることを推定している。これは膜構造を利用してポリマーの主鎖配向を制御している点で興味深い。[10]

中島らはジアルキルアンモニウム塩のコンプレックスを吸着させたミリポア膜について、KCl 濃度公配に基づく自励発振を認めている。[11]

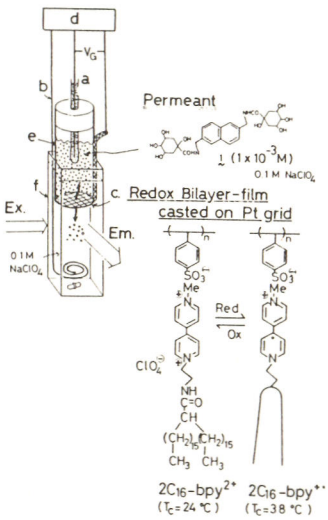
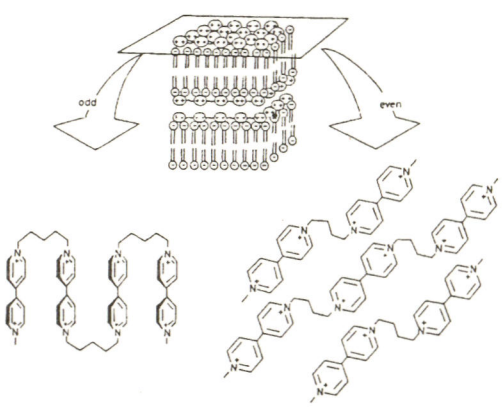


図4. 酸化還元によるポリイオンコンプレックスフィルムの透過性制御

図5. ポリイオンコンプレックスフィルム中でのビオローゲンポリマーの主鎖配向



参考文献

1) T. Kunitake, Ann. N. Y. Acad. Sci., 471, 70(1986)
2) T. Kunitake, R. Ando, Y. Ishikawa, Memoirs Facul. Eng. Kyushu Univ., 46, 245(1986)
3) N. Nakashima, R. Ando, H. Fukushima, T. Kunitake, Chem. Lett., 1985, 1503.
4) 森口.中野.中嶋.高木、日化54春季年会、1986.4月東京
5) M. Shimomura, T. Kunitake, Chem. Lett., 1981, 1001.
6) T. Kunitake, A. Tsuge, N. Nakashima, Chem. Lett., 1984, 1783.
7) N. Higashi, T. Kunitake, Chem. Lett., 1986, 105.
8) Y. Okahata, Acc. Chem. Res. 19, 57(1986)
9) Y. Okahata, G. Eenna, K. Taguchi, T. Seki, J. Am. Chem. Soc., 107, 5300(1985)
10) M. Shimomura, K. Utsugi, K. Okuyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1805.
11) K. Toko, N. Nakashima 他, Chem. Lett., 1986, 1375.

E1S5　　細胞膜の電気物性とその細胞工学への応用.

京都大学農学部　千田貢

生体，細胞，細胞膜における受動的および能動的電気現象と電気化学との関わりの古いことはよく知られている。例えば現在の電気化学の初期における Nernst や Ostwald の研究にとっても，それらの研究はその後の"膜電位"の研究に基本的な枠組を供してきた。神経細胞等における刺激に対する電気的興奮現象やこれに関連したイオンチャンネルに関する最近の生化学の研究の進歩には著しいものがあり，電気化学にあらためて極めて興味深い研究テーマを供しているように思われる。また，pH測定用ガラス電極がこれら初期の研究から生まれたことはよく知られたことであるが，この初期の研究に発端する液・液界面，またはイオン導体・イオン導体界面の電気化学の最近の進歩にも著しいものがあり，"イオン選択性電極"を用いる電気分析化学の新しい体系が形成されつつあり，他方，生体膜電気現象に対する新しい電気化学的見地を供することも期待されている。

著者等は以前から植物細胞についてその膜電位，とくに起電性イオンポンプについて研究を進めてきたが，数年来，植物細胞およびプロトプラストの表面膜の電気物性として，表面電荷およびζ-電位および細胞膜に対する電場効果とその細胞工学への応用についても二三の検討を行ってきた。以下著者等の結果について述べ，表題"細胞膜の電気物性とその細胞工学への応用"の一端の紹介にかえたい。

1. 細胞電気泳動とその応用.

細胞の電気泳動の研究の歴史も古く，1930年代が多くの文献がみられる。これがって，細胞の電気泳動的挙動または表面電荷によるキャラクタリゼーションとその応用，診断または分別などに関する研究は多い，またすでにそのための装置の市販品も各種みられる。ここで"表面電荷"という言葉を用いたが，電気泳動およびζ-電位と"表面電荷"との関係に，特に"細胞"においては所謂 Gouy Chapman 理論などで論じてしまうほど単純でないことはつとに指摘されているところであることはいうまでもないが，ここではあまり厳密にこだわらずにこの言葉を用いることにする。細胞分別の目的に電気泳動法を用いる場合，これと同レベルで他の物性として「密度差による細胞の分別」および「細胞の大きさ分布」が併用される場合もよくみられる。

図-1は(A)および(B)は植物プロトプラストの表面電荷密度の分布の例である。(A)はインド蛇木培養細胞，(B)は大麦葉肉細胞で，この例でもわかるように，表面電荷密度，したがって電気泳動挙動は一般に細胞種によって，また生理状態によって変化する。また，それらは一般に平均値を中心に

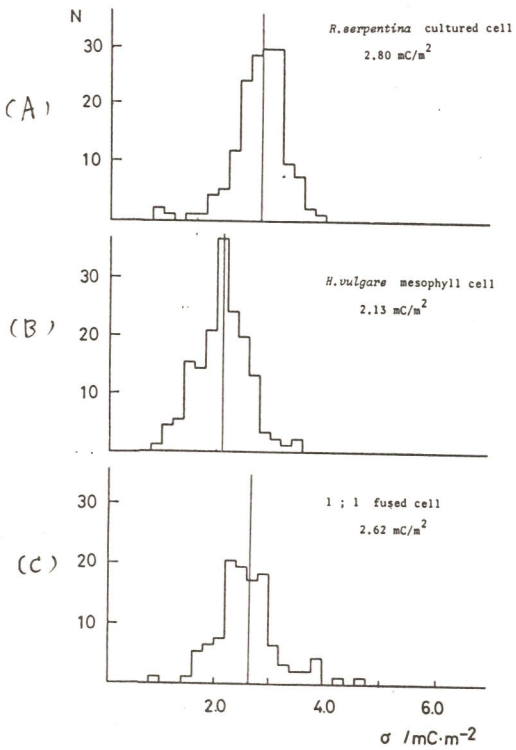


図-1. 植物プロトプラスト表面電荷密度.

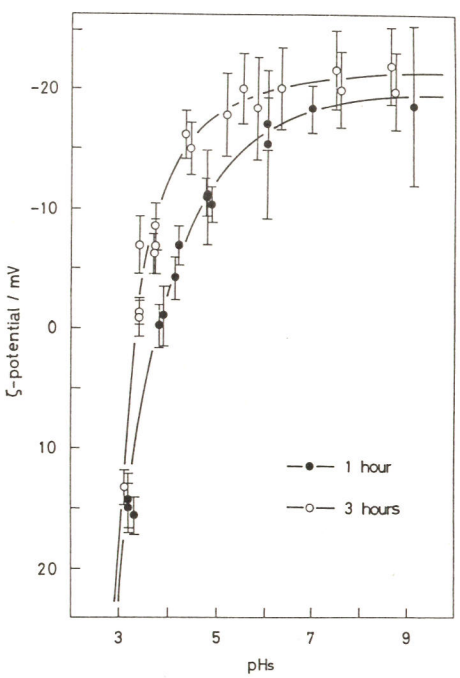


図-2 大麦葉肉プロトプラストのζ-電位～pH曲線.
1.0% セルラーゼ・Onozuka RS処理 1および3時間

Mitsugi SENDA

ある分布がみられる。図・2は大麦葉肉細胞プロトプラストのζ-電位～pH（表面）曲線である。酵素処理時間でζ-電位が変ることは、細胞表面の細胞壁が溶解する過程を示しており興味深い。多くの他の細胞でもみられるように、中性溶液中では表面は負に帯電している。pHを下げるとこの負電荷は減少し、等電点を通って正電荷に変る。この等電点も細胞種などによって異る。これら表面電荷のもととなる解離基については、正電荷基として$-NH_3^+$基など、また負電荷基として$-PO_3^-$基、$-COO^-$基などがある。プロトプラストでも50%近くが$-COO^-$基になることが示された。動物細胞では$-COO^-$基はシアール酸によるものが多いことがしられている。植物プロトプラストでは$-COO^-$基のもととなる分子種について明確な結論にいたっていない。

"表面電荷"による細胞の分別法としては、電気泳動速度法と、pH勾配下での電気泳動による等電点焦点分離法とが試みられている。細胞の"表面電荷"は一般に必ずしも安定でないことを指摘しておく必要がある。

細胞融合法は細胞工学における重要な手法の一つである。いま、a, b二種の細胞を融合させた場合、一般に目的とするab融合細胞のほかにaa, bbの同種融合細胞（または質的二の融合細胞）が生じる。これらの混合群からab異種融合細胞の分別が求められる。各種の生化学的手法が知られているが、一般的な物理的手法が望まれる。この目的に、電気泳動法と密度差法とが試みられている。図・1(C)は(A)と(B)との融合細胞の表面電荷密度を示す。融合は次に述べる電気融合法によった。融合細胞の表面電荷は(A)と(B)の中間に分布しており、電気泳動法による分別の可能性を示している。なお、融合細胞の表面電荷（分布）の測定自体、細胞融合過程の研究法としても興味深いことを付記する。なお、電気融合法を用いる密度差法が有効な例が最近報告されたことも付記しておく。

2. 細胞電気融合とその応用

表面が接触した細胞対（これを点接という）に外部から単時間（μs～ms）電気パルスを加えると細胞対に融合が誘起される。この現象は著者らによって植物プロトプラストで始めて示された。多くの植物細胞膜は膜分極方向（細胞内が外に対してより正になる方向）に通常数10mV程度に電位変化をあたえるといわゆる興奮状態に対応する膜電位の変化がおこる。この状態はsec.のオーダで持続的に変化しやがて元の状態に返る。一方また、細胞膜に通常1V.程度に電位差を極く単時間（数μs～数100μs）加えると膜の伝導度が高くなり、このとき膜にかなり大きい分子でも透過する程度の孔が一時的に形成され、一定時間後膜は元の状態にもどることも以前から知られていた。後者の現象は、electroporation、電気穿孔の名称などで呼ばれている。この電気穿孔現象に連なる、いわゆる膜のdielectric breakdown自体、ユールタカウンターなどの市販品名で知られる電気伝導度変化を利用する粒子のサイズ分布測定器を用いる細胞のサイズ測定の過程で、Zimmermannらにより始めて見出された現象である。

電気融合現象について、植物プロトプラストについて、電気刺激によって誘起された"融合しうる膜の状態"はsec.のオーダーで減衰すること、及び刺激の強度と持続時間との間にはいわゆるWiseの関係式（または類似の式）が成立つことが示される。その他、共存二価イオンの効果などその性質も明らかになってきている。細胞電気融合の機構については、dielectric breakdown－electroporationの立場からする考え方が一般的になっているが、著者らはなお疑問に思っている。今後の検討が必要である。

細胞融合を誘起させるには、通常、融合誘起剤とよばれる化学物質の添加、たとえば40%程度のポリエチレングリコール（PEG）が用いられる。このような薬剤の添加は一般に望ましくなく、この点、電気融合法のような物理的手法のしかも短時間の使用は細胞工学的にも好ましい。電気融合による融合細胞がその後、再生し、植物個体にまで生長する、すなわち完全に生物学的に活性であることも、森川らにより示されている。なお、電気融合法はPEG法などと加成的で、たとえば2%PEG存在下ではより弱い電気刺激で融合が誘起されることも示されている。なお、PEG等による細胞融合についてもその機構についてはほとんど解明されていないことも付記しておく。

細胞融合を効率よく起こすにはまず多数の点接対を作ることが必要である。Zimmermannらはこの目的にPholによって見出された細胞の誘電泳動dielectrophoresisを用いることを提案し、現在この方法が実際に広く用いられている。誘電泳動では細胞（一般に誘電体）が不均一電場内においてより電場の強い方に泳動する現象で、Zimmermannらは電極表面での不均一電場を用いているが、著者らは最近、溶液内に電極が極大になるセルを考案し、この極大位置に細胞対を形成させる焦点誘電泳動法の利用を試みている。この焦点法では焦点位置の両側からA, B異種細胞を泳動させることによりAB異種融合細胞を効率よく作るうえでも有効であることが示された。誘電泳動現象は細胞の場合細胞膜の分極に起因すると考えられる。このことから、細胞を回転電場の中におくと細胞膜のCR時定数できまるある交流周波数で細胞自体が回転することが示され、細胞膜の研究法としても注目されている。誘電泳動法を用いる細胞分別法も試みられている。

μsオーダーの電気パルスを用いる細胞電気穿孔法は、細胞工学でのもう一つの重要な手法である遺伝子物質の細胞への導入法として極めて有効なことが示され、注目をあびている。導入法のための最適条件確立のためにも、電場による細胞膜応答についてのより確実、詳細な解明がまたれる。

紙面の都合で文献を省略したことをおことわりする。

E2S1

光パターン形成

東京大学工学部　藤嶋　昭

1 はじめに

光励起された半導体表面は非常に反応活性である。溶液と接する半導体において溶液組成が一定で，少数キャリヤーが表面に存在するような分極状態であれば，価電子帯と伝導帯のエッジのエネルギー位置は固定されている。従って光励起で生じた少数キャリヤーがn型半導体では価電子帯の上端に，p型半導体では伝導帯の下端に集まりやすく，しかもそのエネルギー位置から考えて，前着では酸化力が強く，後着では還元力が強いと言える（図1参照）。ここでは光照射された半導体電極を用いる光パターン形成について，我々の最近の結果を中心にして報告する。

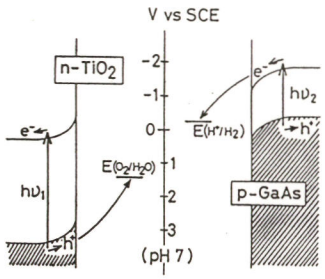


図1．溶液と接する半導体表面のエネルギー構造。n型半導体は酸化力が，p型は還元力が強い。

2 金属酸化物画像の形成と消去[1,2]

n型半導体において，電解液中に金属イオン（例えば，Tl^{+}やPb^{2+}）が含まれているとき，光照射されたところに有色の金属酸化物が析出することが見い出された。ZnO多結晶電極の場合，白地のZnO表面に褐色の析出物がついた。図2に示すようにパターンを通して光励起すると，鮮明なパターン画像が生じることがわかった。このカソード分極下におくと，光照射のあるなしにかかわらず，その褐色画像は消失し，もとの白色下地となった。

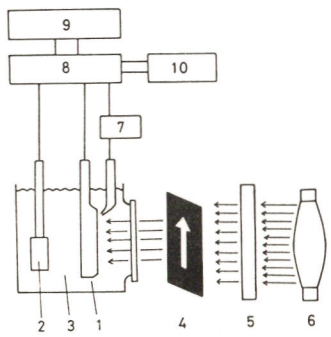


Fig. 2 Schematic of the electrochemical measuring apparatus for photoelectrochemical imaging processes. 1, Semiconductor electrode; 2, Pt electrode; 3, electrolyte; 4, mask; 5, glass filter; 6, light source; 7, saturated calomel electrode (SCE); 8, potentiogalvanostat; 9, potential sweeper; 10, X-Y recorder.

いろいろの金属イオンを用い，各種n型半導体でその画像特性を調べた。表1にその代表例を示す。p型半導体の場合には光励起カソード分極下で金属画像を得た。

図3にZnOの場合の画像の濃度，光電流などの特性を示した。なおTl_2O_3などをZnO上に形成させたのち，Na_2S中につけると硫化物の黒い画像となり，より鮮明なコントラストを得た。

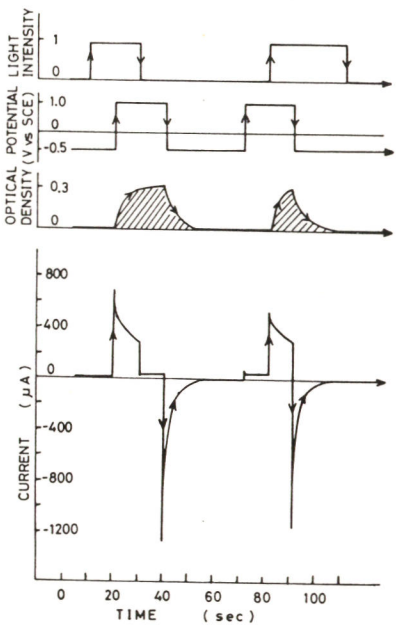


Fig. 3. Dependence of irradiated light intensity and electrode potential on currents at a ZnO electrode in a 0.2 mole/dm³ Na_2SO_4 + 10^{-2} mole/dm³ Tl_2SO_4 aq. soln. Light intensity and optical density are expressed in arbitrary units. Hatched portions denote the appearance of images.

3 疎水化処理したTiO_2表面を用いるパターン形成[3]

多結晶TiO_2の表面は親水性である。しかし表面をシラン化合物処理あるいはラングミュアー・ブロジェット法によるステアリン酸等によるコーティング処理をすると疎水性表面にかわる。このような疎水性処理をほどこしたTiO_2電極を水溶液中で光電解すると，光の当ったところではその処理物が正孔によって酸化されて分解脱離する。つまり光の当ったところは元の親水性にもどる。その原理を利用すれば非常に簡単に印刷母材を

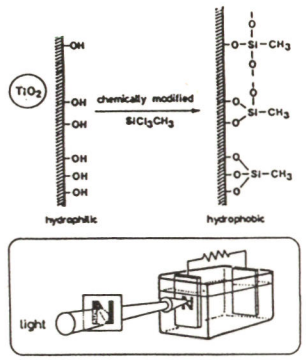


図4　親水性・疎水性の変化を利用する画像形成法

Table I. Imaging characteristics in semiconductor/metallic ion system

Type of semiconductor electrode	Semiconductor substrate	Metallic ions in solution	Color of substrate	Color of image	Formation*	Erasing*	Contrast
TiO_2 (n)	Single crystal	Tl^{+}	Gray	Yellow	Good	Good	
		Pb^{2+}		Brown	Good	Good	
		Mn^{2+}		Brown	Fairly good	Fairly good	
		Co^{2+}		Brown	Fairly good	Fairly good	
	Evaporated film	Tl^{+}	Green	Yellow	Good	Good	Good
		Tl^{+}	Blue	Yellow	Good	Good	Good
ZnO (n)	Single crystal Polycrystal	Tl^{+}	White	Yellow or brown	Good	Good	Good
		Tl^{+}					
		Pb^{2+}		Brown to black			
		Mn^{2+}					
		Co^{2+}					
$SrTiO_3$ (n)	Single crystal	Tl^{+}	Light gray	Brown	Good	Good	Good
GaP (p)	Single crystal	Ag^{+}	Reddish brown	White (gray)	Good	Good	Good

* In the course of current-potential measurement with the potential sweep rate of 3 V/min.

Fujishima Akira

作ることができる。図4にその時の様子を示す。500Wキセノン燈での実験の場合，疎水性表面から親水性表面にかわるのに約1秒間しか，かからなかった。

4 光電解重合膜によるパターン形成[4,5]

ポリピロール，ポリチオフェンなどにより代表される導電性高分子は，共役二重結合を持つことによって特徴づけられている。これらの高分子は，電解重合法により合成され，望みの厚さの薄膜として得ることができる。電導度は，その高分子のドープ密度によって変化し，絶縁体から導体までの値をとる。最近導電性高分子を使って有機物によるデバイスの構成を目的とする研究が活発に行われてきているが，それらの研究のkey technologyとして，Area-selectiveな高分子の析出に関する研究がある。

前まで述べてきた半導体の光電極反応を利用する方法によれば，光照射を受けた半導体表面においてのみ電子・正孔対が生成し，このうち正孔が例えば，ピロールを酸化するので，area-selectiveな光照射を行えば，半導体上にポリピロールのパターンを得ることができる。ピロールの水溶液中におけるTiO_2電極のi-V特性を図5に示す。暗所では約+1.5Vまでもれ電流は観測されず，それに対し，光照射下では−0.6V以上からピロールの酸化を示す光電流が得られた。したがって，電極電位を−0.6Vと+1.5Vの間に設定してarea-selectiveな光照射を行えば，area-selectiveなポリピロールの析出が可能である。この方法により，線幅約30μmの細線パターンを得ることができた。中性溶液中におけるZnO電極の光アノード反応はZnOの溶解反応であるが，まず，この光溶解反応によってSnO_2上にZnOのパターンをきざみ，そののち例えば0.5V(SCE)に電位設定して電極全面に光照射すると，ZnOパターン上にだけポリピロールが析出する。また暗所で1.0V(SCE)に設定すると，下地のSnO_2上にポリピロールが析出する。このように図6左側に示すようないろいろの形状の無機半導体(ZnO)と高分子膜(ポリピロール)との複合系を作ることができる。

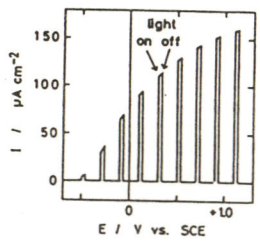


Fig. 5 Current-voltage characteristics for polymerization of pyrrole on an n-TiO_2 semiconductor electrode.

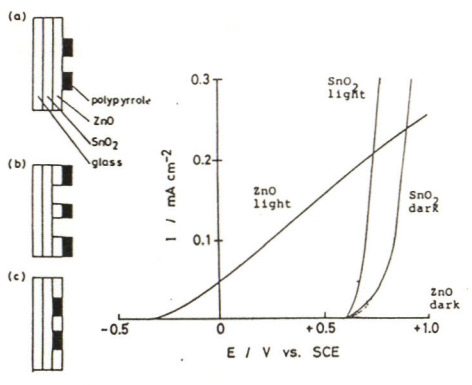


図6．ポリピロールを用いる画像形成。ZnO電極の場合には設定電位，光のon，offなどでいろいろのパターンができる。

5 光泳動電着によるパターン形成[6]

自動車ボディーの下地塗装として知られる泳動電着塗装は，塗膜が緻密で堅牢であるという特色を持っている。最近演者らは半導体光電極を用いた光電着塗装を初めて試み，得られた塗膜の特性から新しい刷版材料としての可能性を調べるとともに，光電着塗装の基礎的な問題について検討を行なっている。

電着塗料としては，主にアクリル/メラミン系のアニオン型電着塗料クリヤーを用い，半導体電極としては，SnO_2コートガラス上にスプレーパイロリシスで作製したTiO_2およびZnOである。

TiO_2電極を+1Vに設定してUV光を照射したところ，光電流応答が得られ，塗膜が得られることが確認された。次に，光照射部分のみに選択的に光泳動電着が可能ならば，新規なパターン形成法にも応用できると考え，標準パターン用マスクを通して光照射したところ，約100μm中のパターンが容易に得られた。同様のことをZnO電極上でも試みたところ，パターンのキレの良い画像が得られた。図7に結果の1例を示す。

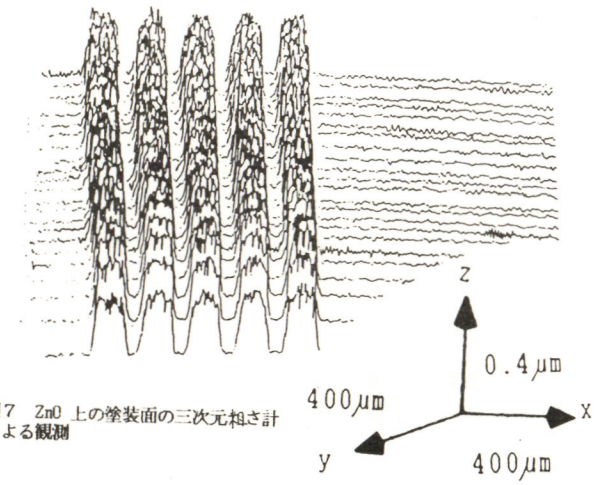


図7 ZnO上の塗装面の三次元粗さ計による観測

文献

1) T. Inoue, A. Fujishima, K. Honda, J. Electrochem. Soc., 127, (9), 1582 (1980).

2) T. Inoue, A. Fujishima, K. Honda, Jpn. J. Appl. Phys., 18, 2177 (1979).

3) A. Fujishima, T. Kato, E. Maekawa, K. Honda, Denki Kagaku, 54, (2), 153 (1986).

4) M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima, K. Honda, Chem. Lett., (4), 469 (1986).

5) M. Okano, K. Itoh, E. Kikuchi, A. Fujishima, J. Appl. Phys., submitted

6) 馬場涼，横手伸行，石田裕，藤嶋昭，日本化学会春大会要旨2III B 48 (1989.4)

E2S2

ＨＦ溶液中での陽極反応による多孔質シリコン層の生成

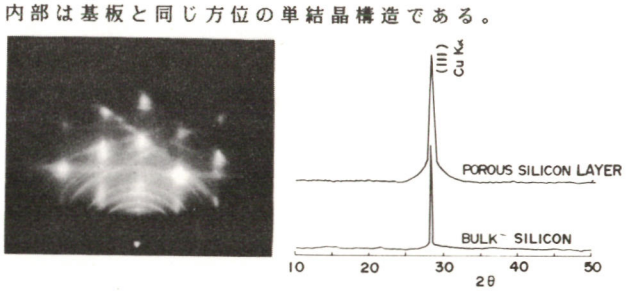
ＮＴＴ電気通信研究所　　海　上　隆

序　論

電子デバイスの性能向上を図って、電子材料に関する研究が盛んに行われている。本研究対象である多孔質ＳｉはＳｉ結晶をフッ化水素（ＨＦ）溶液中で陽極化成することにより１００μｍ以上の厚さまで容易に形成でき、かつ非常に酸化され易いという特徴を有し、集積回路のアイソレーション等へ応用されている。多孔質Ｓｉとその酸化膜はＳｉ材料の適用範囲を拡大させる新規な電子材料であり、その物性が注目されている。

多孔質Ｓｉ層の生成と構造[1]

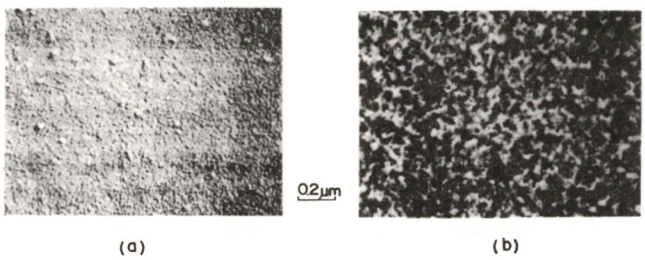
高濃度ＨＦ溶液中での陽極化成によって形成した多孔質Ｓｉ層の表面及び内部の結晶構造を評価した結果を図.１に示す。図.１（ａ）は陽極化成直後の多孔質Ｓｉ層表面の電子回折像であるが、菊地バタンとリングバタンの両方が観察できる。一方、図.１（ｂ）はＸ線回折像であり、（１１１）面からの回折ピークのみが現れている。他の基板面についても同様の結果が得られている。回折線幅がＳｉ単結晶に比べ広がっているのは、多孔質Ｓｉ内に残存する格子歪みによるものである。以上の様に、多孔質Ｓｉ層は表面には多結晶Ｓｉが存在し、かつ内部は基板と同じ方位の単結晶構造である。



図．１　多孔質Ｓｉ層の電子線回折像（ａ）およびＸ線回折像（ｂ）．

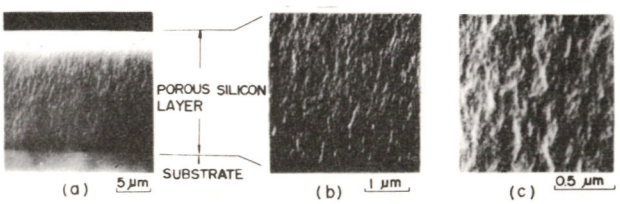
次に、多孔質Ｓｉ層表面のＳＥＭ写真を図.２に示す。図．２（ａ）は陽極化成直後の表面形状であり、小さな凹凸があるものの孔は観察されない。図．２（ｂ）は表面層を除去した後のもので数 ～３０ｎｍの微小孔が多数現れている。これらの微小孔は不規則に分布し、かつ不定形である。

多孔質Ｓｉ層のヘキ開面をＳＥＭによって観察した結果を図．３に示す。 図.３（ａ）は全体の断面写真である。表面が多孔質ＳｉとＳｉ基板の境界にわたって、多孔質Ｓｉ層の断面は一様である。これは陽極化成による多孔質化が深さ方向に一様になされることを意味する。図.３（ｂ）は多孔質Ｓｉ層とＳｉ基板の境界を拡大し



図．２　多孔質Ｓｉ層表面のＳＥＭ写真
（ａ）陽極化成直後、（ｂ）表面層除去後．

たもので、基板に垂直に成長した直線的な微小孔に対応した縞が見られる。一方、図.３（ｃ）は断面の拡大写真であるが、多孔質Ｓｉ層の表面から境界まで直進する微小孔に相当する像は現れていない。すなわち、微小孔は多孔質Ｓｉ層の内部方向に対し直線とならず、ジグザグに形成されている。

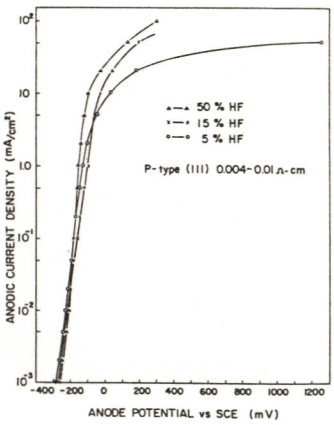


図．３　多孔質Ｓｉ層のヘキ開面のＳＥＭ写真、（ａ）全体写真、（ｂ）多孔質Ｓｉ層と基板との境界観察、（ｃ）多孔質Ｓｉ層断面の拡大写真．

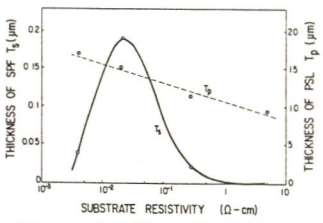
多孔質Ｓｉ層の生成機構[2]

多孔質Ｓｉ層の生成機構の解明のため、陽極化成によるＳｉの溶出過程について検討した。種々のＨＦ濃度におけるＰ形Ｓｉ－ＨＦ溶液の陽極電位特性を図.４に示す。低電流密度領域では、Ｔａｆｅｌの関係式に従っており、かつ、ＨＦ濃度依存性がない。この領域での陽極反応は活性化支配である。一方、高電流密度領域ではＴａｆｅｌの関係式が成立しなくなる。特性は、ＨＦ濃度に強く依存し、化成電流密度を一定とした場合、ＨＦ濃度が低いほど、陽極電位が増加する。高濃度ＨＦ領域中の定電流陽極化成において、多孔質Ｓｉ層の膜厚は化成時間に比例して増加しているが、陽極電位は変化せず一定である。これは、多孔質Ｓｉ層の微小孔内に流入する溶液のＨＦ濃度が一定であることを示唆する。多孔質Ｓｉ層表面にはＨＦ溶液に対し難溶性の表面多孔質皮膜（ＳＰＦ）が形成される。このＳＰＦは陽極化成初期から表面に形成され、Ｓｉの溶出箇所を制限する。図.５にＳＰＦの膜厚（Ｔｓ）及びＳＰＦの下に形成される多

T.Unagami



図．４　各種ＨＦ濃度における陽極電位ー電流特性



図．５　多孔質Ｓｉ層の膜厚ＴｐとＳＰＦの膜厚Ｔｓの基板抵抗率依存性

孔質Ｓｉ層の膜厚（Ｔｐ）の基板抵抗率依存性を示す。Ｔｓは基板の抵抗率に強く依存し、０．０２２Ω－ｃｍ付近で最大値を示す。この結果は、ＨＮＯ３－ＨＦ混合液で得られるｓｔａｉｎ膜と同一傾向を示す。さらに、電子線回折の表面構造解析（図．１(a)）結果もｓｔａｉｎ膜と一致するもので、同一機構で形成される。すなわち、次の陽極反応式で示される。

$$Si + 2HF + 2e^+ \longrightarrow SiF_2 + 2H^+ \qquad (1)$$

$$2SiF_2 \longrightarrow Si^0 + SiF_4 \qquad (2)$$

$$SiF_4 \xrightarrow{+2HF} H_2SiF_6$$

ここで、e^+は正孔である。ＳＰＦは（２）式におけるSi^0の再付着現象により形成される。

多孔質Ｓｉ層形成については、微小孔内での陽極反応にはSiF_2の不均等化反応は起こらなく、かつ２価と４価反応により支配されていることから、次の（３）式および（４）式によりＳｉの溶出が説明できる。

$$SiF_2 + 2HF \longrightarrow SiF_4 + H_2 \qquad (3)$$

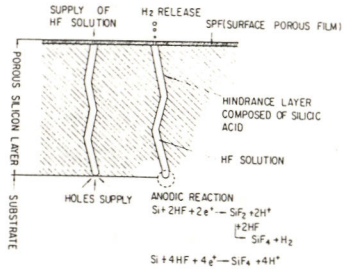
$$SiF_4 \xrightarrow{+2HF} H_2SiF_6$$

$$Si + 4HF + 4e^+ \longrightarrow SiF_4 + 4H^+ \qquad (4)$$

$$SiF_4 \xrightarrow{+2HF} H_2SiF_6$$

上記陽極反応のうち、律速過程は（１）式の素過程での第２段階放電過程である。

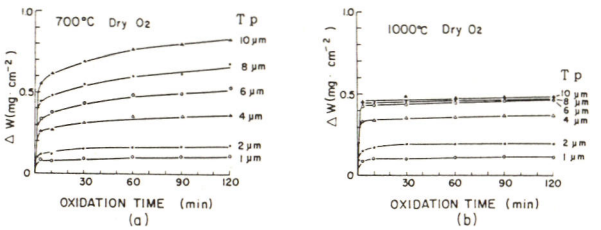
一方、赤外吸収スペクトルによる生成物の分析では多孔質Ｓｉ層の微小孔内は溶解速度の小さいケイ酸を成分とする皮膜を形成し、陽極化成に対する阻止層として機能する。以上の結果に基づいて考察された多孔質Ｓｉ層の生成機構を図．６に示す。Ｓｉ基板内での局部的なＳｉ溶出の発生・進行過程について、ＳＰＦによる局部腐食孔の発生及びケイ酸を成分とする阻止層による局部陽極反応の助長（局部腐食孔の進行）に起因すると考えられる。



図．６　多孔質Ｓｉ層の生成機構の概念図

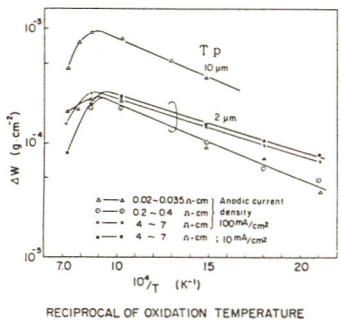
多孔質Ｓｉ層の熱酸化特性[3]

多孔質Ｓｉ層を形成した後、気相中の熱酸化により厚い酸化膜が短時間で形成でき、新規のデバイス技術の導出が図られている。ここでは、多孔質Ｓｉ層の熱酸化機構およびその酸化膜の物性について検討した。多孔質Ｓｉ層の酸化は、表面及び微小孔内でのＳｉとの表面反応により制御されており、酸化開始直後に急激な酸化量の増加が観測される。図．７にその様子を示した。特に、図．７（ｂ）に見られる様に、高温においては多孔質Ｓｉ層の酸化量は数分間で飽和する。



図．７　乾式酸化における酸化量Δｗと酸化時間との関係

図．８は、乾式酸化における酸化量（Δｗ）の酸化温度依存性を示したものである。９００℃付近以下ではΔｗの変化は活性化支配であり、活性化エネルギーとして、０．１０～０．１３ｅＶが得られた。単結晶Ｓｉの時に比べ、非常に小さな値を示しており、多孔質Ｓｉが非常に酸化されやすいことを意味する。一方、９００℃以上の高温での特性は多孔質Ｓｉ層特有のものであり、その機構は高温熱処理による構造変化で説明される。



図．８　乾式酸化における酸化量Δｗの酸化温度依存性

さらに、多孔質Ｓｉ酸化膜の物理的性質・化学的性質について評価した結果、１０００℃以上の湿式酸化によって、単結晶Ｓｉの熱酸化膜とほぼ同一の性質を有する多孔質Ｓｉ酸化膜が得られることが明らかとなった。

むすび

多孔質Ｓｉを用いたデバイス技術は、バイポーラやＭＯＳ集積回路のアイソレーションを始めとし、ＳＯＩ構造への適用が検討されている。また、多孔質Ｓｉ上へＳｉエピタキシャル成長[1)4)]が可能なことは結晶学的に興味ある現象であり、かつ新たな技術の導出が期待できる。さらに、多孔質Ｓｉを光電気化学電池の電極材料に用いる報告[5)]もあり、今後、多方面へ応用され展開がなされていくことを願っている。

1)T.Unagami et al:J.Electrochem.Soc.,125(1978)p.1339 2)T.Unagami:ibid.,127 (1980)p.476 3)T.Unagami:Jpn.J.Appl.Phys.,19(1980)p.231 4)S.Konaka et al:Appl.Phys.Lett.,41 (1982)p.86 5)N.Koshida et al:Jpn.J.Appl.Phys.,24 No.3 (1985)p.L166

E2S3

固体表面の関与する光化学の機能性材料作成への応用

京都大学 工学部　羽田 宏

1．はじめに　固体表面あるいは界面の関与する光化学は近年急速に発展し、学問的にはもちろん、実用的にも重要視されるようになってきた。マイクロエレクトロニクスへのレーザマイクロ化学の応用[1]、高密度記録材料などへの可逆的光化学反応（フォトクロミズム、光磁気効果、光化学的ホールバーニングなど）の応用[2]、太陽エネルギーの有効利用への光半導体電極、光触媒などの応用[3]、半導体や金属生成への光CVD法[4]、光CSD法[5]の応用、LB膜、超格子薄膜の光化学反応への応用、その他種々の機能性素材作成への光化学反応の応用[5]、などに関する基礎および実用化の研究が、"光子の時代"といわれる21世紀に向って新しい技術の芽を吹きつつある。

本講演においては、まず固体表面の関与する光化学のトポ化学的分類を試み、そののち、上述の種々の応用の一部をとりあげその原理を説明し、あわせてわれわれの最近の研究を二三紹介する。

2．固体表面の関与する光化学のトポ化学的分類　図1は固気あるいは固液界面における光化学反応のトポ化学的な分類を示したものである[5b]。S^*Iなどの記号は光化学反応の形式を示すもので、たとえばS^*Iは固相内において光吸収が起り、発生した電子や正孔が表面に拡散して表面そのものと反応するタイプの光化学反応を示す。S^*Aは電子や正孔が表面吸着物Aと反応することを示す。このような形式的な分類は、新しいタイプの表面光化学反応の発見につながると思われ、ある種の有用性はあるが、学問的により重要なのは、光化学反応に対する表面の効果である。光化学反応に対する表面の効果としては、1)吸着効果（濃縮、移動、固定、配向、変形、立体障害など）、2)電位勾配効果（界面の両側における界面に垂直または平行なポテンシャル勾配）、3)表面準位効果（トラップ、再結合、反応サイト、反応焦中点など）、4)反応種および反応生成種の化学ポテンシャル勾配ないし電気化学ポテンシャル勾配の光化学的形成に対する固体表面存在の効果、などが考えられる。

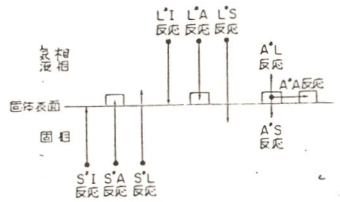


図1．界面における光化学反応のトポ化学的分類
●：光吸収位置，S*：固相内励起種，L*：液相内励起種，A*：吸着相内励起種，S：固相，L：液相，A：吸着相，I：固体表面種，□：吸着種．矢印の方向はエネルギー(励起状態，電子，正孔，ラジカルなど)の移動方向．矢印の先端位置は初期反応点．

3．レーザマイクロ化学[1,7,11]　図1のほとんどすべてのタイプの反応を利用した固体表面光化学の応用の一つにレーザマイクロ化学がある。金属・半導体・絶縁体などを適当な反応ガスあるいは溶液中におき、イオンレーザー（可視、紫外）、エキシマレーザ（紫外）、炭酸ガスレーザ（赤外）などを照射することによってこれら固体の表面上に数μmの分解能をもって点あるいは線状のエッチング、析出（金属、半導体などの）、ドーピング、合金生成などを光化学的あるいは熱的におこなう方法をレーザマイクロ化学という。レーザマイクロ化学に関しては他の講演との重複をさけ、ここではこれ以上の説明は省く。

4．光CVD法（Photo-induced Chemical Vapor Deposition法）による金属・半導体の析出　この方法は前節の方法と本質的には同じであるが、最近、広い面積の半導体薄膜を作る従来の蒸着法、プラズマCVD法、MOCVD法に代る低温（200℃～300℃）の薄膜製造法として脚光をあびている[4]。例えばSiH_4，Si_2H_6などのガスに低圧水銀灯、重水素ランプ、エキシマレーザーなどの光を常圧Hg蒸気共存でガス相または基板に照射すると、基板上にアモルファスSiの薄膜が析出する。光CVD法によってえられた膜には高熱がかかっていないので良質の膜がえられると言われているが、容器の窓に光析出物による曇りを生じ、これが光反応の持続を妨害する[5j,12]。この欠点の除去と関連して、われわれは光CVD法によるa-Si生成における核形成過程について研究をおこなっている[12]。光CVD法における光析出反応の機構はまだ明らかにされていないが、この反応には図1のL^*I，L^*A，A^*A，A^*Lが関係していると思われる。光CVD法によって生成する物質はそれほど多くはないが、a-Si，SiO_2，Si_3N_4，Al，Mo，Wなどが可能である。

5．光CSD法[5]　光CSD法（Photo-induced Chemical Solid Deposition法、光化学的固相成長法）というのは、光触媒反応の一種で半導体または絶縁体の粉体、微粒子、焼結体、薄膜、結晶、あるいはこれらを高分子のバインダーなどに分散させた系を、種々のイオン（主として金属イオン）を含む溶液に浸漬、懸濁、またはイオンを吸着乾燥させた状態において、半導体または絶縁体の吸収する光を照射することにより、これらの固体表面に結晶性あるいはアモルファス性の金属あるいは合金クラスター、コロイド、（超）微粒子（ときには薄膜）を形成させる方法である。図2に、光吸収体として使える若干の半導体または絶縁体のエネルギー準位を、電気化学的なエネルギー基準で示した。一方、光還元または光酸化をうける側のイオンや化学種も数多く考えられ、これらのイオンの酸化還元電位、電

子親和力、イオン化ポテンシャルは当然、光吸収体のエネルギー準位に対し適当な（還元または酸化をうけることのできる）エネルギー位置になければならない。図2には、

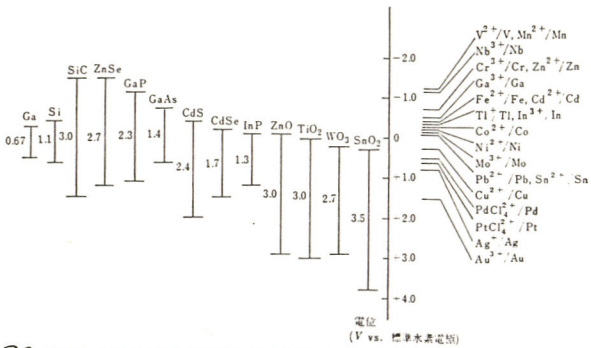


図2．半導体，絶縁体の伝導帯の下端（上部横線）と価電子帯の上端（下部横線）のエネルギー準位とエネルギーギャップ，および各種酸化還元対の標準酸化還元電位（pH＝1）。

若干のイオンについて、酸化還元対の標準酸化還元電位をも併せ示した。光CSD法は図1のS^*L，S^*A反応に属する。光CSD法による金属生成の一例としてZnOあるいはTiO_2−Ag+/Ag系の場合、約400nm（約3eV）より短波長の光によって、ZnOあるいはTiO_2の表面に銀が析出する。光照射を秒、分、時間のオーダで続けるとAg原子、Agクラスター、Agコロイド、Ag微粒子、Ag金属薄膜と成長が進む。この最終段階ではZnOあるいはTiO_2表面に電気伝導性が付与される。これを利用して種々の値をもつ抵抗体を作ることができる。この方法はまた、貴金属の光吸収、金属触媒の生成、電気伝導性画像の形成、光充電式蓄電池の作成などの種々の素材、機能材料、機器などの作成に利用できる。われわれは数μmの厚みのアルギン酸銀膜に253.7nmの光を照射することによって膜面に銀の電気伝導性画像をえた（図3）[13]。図4に光充電式蓄電池の作動原理を示す[14]。光充電式蓄電池の反応は次式で表わされる。

$$Ni^{2+}+2[Fe(CN)_6]^{4-} \underset{\text{放電}}{\overset{\text{光充電}}{\rightleftarrows}} Ni_{solid}+2[Fe(CN)_6]^{3-}$$

実際のセルの化学的構成を次式に示す。

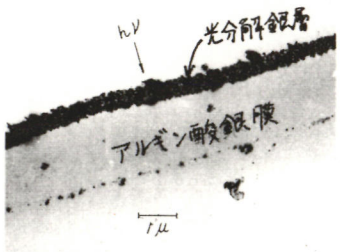


図3 30分の光照射によってアルギン酸銀膜（厚み約2μm）の表面に析出した光分解銀（膜断面の電子顕微鏡写真）

n-GaP|0.05MK3Fe(CN)6, 0.05MK4Fe(CN)6, 0.2MK2SO4|
Memb.|0.2MNiSO4, 0.06NiCl2, 0.02MH3BO4, 0.05MK2SO4|Pt-Pt

図4で、スイッチをSW1においたときn−GaP光電極による500nmの光の吸収によって生じた電子と正孔のうち、電子はPt−Pt電極表面上でNiを還元析出し、一方正孔は光電極表面で$[Fe(CN)_6]^{4-}$を$[Fe(CN)_6]^{3-}$に酸化し、これによって光エネルギーが電池として蓄えられる。ついでスイッチをSW2に切り変えると低い内部抵抗の電池として作動し電気エネルギーをとり出すことができる。この光充電・放電の反応は可逆的である。われわれの試作した系では500nmの光エネルギーに対し、効率は2%であった。この効率は改良の余地がある。

6．むすび　以上のほかに、LB膜を利用した光化学反応による機能性材料の作成や分子集合体（特に色素分子凝集体）の光物性（励起子の挙動）などを利用した機能性材料の作成など[15,16]、光化学あるいは光化学反応を利用した新素材、新機能材料の作成が考えられる。

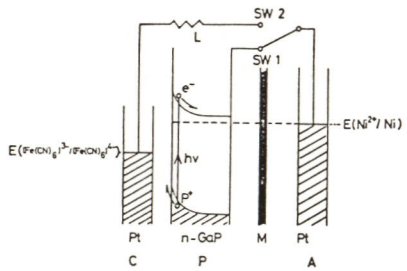


図4 光充電式蓄電池の作動原理

最後に固体表面の関与する光化学反応が、今後新素材、新機能材料、新デバイスなどの作成の新奇な方法として先端技術の世界に登場することを期待して止まない。

引用文献

1) R.M.Osgood, Ann.Rev.Phys.Chem., 34, 77 (1983)
2) 森下，日エマテリアル，3，12 (1985)
3) 羽田，米沢，化学総説NO.33"有機光化学の新展開"学会出版センター(1982)，P269
4) (a)英，応用物理 52，560 (1983) (b)広瀬，表面科学 5，45 (1984)
5) (a)羽田，応用物理 54，239 (1985)，(b)羽田，化学 38 770 (1983)
6) 安藤，「半導体ヘテロ構造格子」大槻編，物理学最前線13，共立出版(1986) P3
7) T.F.Devtsch, D.J.Ehrlich, and R.M.Osgood, Jr., Appl.Phys.Left., 35, 175 (1979)
8) R.Solanki and G.J.Collins, Appl.Phys.Left. 42, 662 (1983)
9) D.J.Ehrlich, R.M.Osgood, Jr., and T.F.Devtsch, Appl.Phys.Left., 38, 1018 (1981)
10) D.J.Ehrlich, R.M.Osgood, Jr., and T.F.Devtsch, Appl.Phys.Left., 39, 957 (1981)
11) (a)J.Y.Tsao, H.J.Zeiger and D.J.Ehrlich, Surface Sci., 160, 419 (1985)，(b)D.J.Ehrlich，第12回国際光化学討論会予稿集，東京(1985) P672.
12) 川崎，羽田，応用物理，55，606 (1986)
13) (a)羽田，小西，佐藤，電子写真 13，30 (1974) (b)羽田，小西，第2回表面科学討論会予稿集，1983，P18
14) Y.Yonezawa, M.Okai, M.Ishino and H.Hada, Bull.Chem.Soc.Jpn, 56, 2873 (1983)
15) 羽田　物性研だより，25，95 (1985)
16) 羽田，米沢，合成金属の科学と技術に関する国際会議予稿集，京都(1986) P414.

(1987・3・3)

E2S4

レーザーCVDによる無機薄膜の合成

大阪大学産業科学研究所　河合七雄

1）まえがき

無機薄膜の作製についての研究開発はますます活発となり、数多くの成果が得られつつある。この薄膜作製には、熱、プラズマ、スパッタリング及びイオンビームなどが駆使されている。薄膜の性質を改善し、更に新しい機能を生み出すためには、薄膜作製温度の低温化、微少領域への膜堆積及び固体表面のエッチングが重要な研究課題である。固体表面の原子層を一層ずつ取り除き（エッチング）、そのエッチングされた場所に別の物質を原子層づつ制禦しつつ堆積して材料を作製することは将来の材料技術にとって深い意義を持っている。どれ一つをとってもさまざまな問題点があり、光、とりわけレーザー光を用い薄膜作製とエッチングがどれだけ有効な手段であるかを明らかにするのは、これからの研究課題である。そのためには、先ずレーザーCVD法とプラズマ法やイオンビーム法などの他の方法と正確に比較を行い、その長所と欠点とを明らかにすることが必要である。この理由は、他の方法による膜作製技術の進歩も著しく、新しい可能性が見いだされつつあるからである。同時に、レーザーCVDの次の基礎過程の研究を積極的に進める必要がある。気相の分子が1光子あるいは多光子過程を経て、活性な励起種ができ、それが固体表面に拡散し、固体表面を拡散して膜を形成する。分子の励起は気相に限らず吸着分子が励起される場合もある。また励起種の形成に関しても、電子励起と振動励起の2通りがあり、目的によって選択する必要もあろう。いずれにせよ、レーザーCVDは反応に必要な励起を選択的に起こさせることができるために、従来の方法よりもゆるやかな条件下で膜形成とエッチングを行う可能性があろう。微少領域における膜形成とエッチングは光の特徴を十分に発揮できる分野である。

2）合成方法の特徴

レーザーCVD法の特徴は合成条件の多様性にある。レーザー光の照射に関しては、基板照射と基板への平行照射があり、両者を比較すると膜の形態に大きい差がみられる場合がある。強いビーム強度を必要とする多光子過程を利用した膜作製において、レーザー光を基板に照射すると膜の損傷が認められる。一方、微少部分の膜作製を目的とする場合には、絞った光を基板に照射する必要がある。プラズマCVD法と違って、基板温度、反応容器内のガス厚及び原料ガスの流量を独立に変えることができる。合成条件が多様であることは、最適条件を見いだすために多くの検討を必要とすることを意味している。均一な膜を作るためにはガスの流れ、いいかえれば励起種の流れを制御することが大事であるが、この系統的な研究は皆無に等しい。

3）気相励起、吸着励起、基板励起

ガスを原料と用いレーザー光を照射して膜を作製する場合に、（a，b）気相の分子の励起（c）、吸着分子の励起及び（d）光照射によって基板あるいは膜に電子－正孔対ができ、これが吸着分子に移動して膜形成に至る3種類の励起が考えられる。しかしながら、現在作製されている膜が3つの過程のどれによるのか不明な場合が多いが、それぞれについて簡単に述べる。

<u>気相励起</u>　気相中の分子が励起されて活性なラジカルやイオンとなり、これが基板表面に拡散して膜を形成する。したがって、活性種の基板への拡散速度が膜成長の律速になるとすると、膜成長速度は近似的に次の式で示される。

$$j_{gas}(r) \propto [(1/2)\sigma I_0 \omega_0 n_0]\,[(1/8)-(1/4\pi)\tan^{-1}(r/2\omega_0)]\,\beta(r)$$

σは光分解の吸収断面積、n_0は反応ガス濃度、I_0レーザー強度、ω_0ビームのウエスト系、rビーム中心からの距離、β捕獲確率である。上式によると膜成長速度はガス濃度に比例するが、基板温度に依存しないことが理解される。気相励起の例として、ダイヤモンドの生成について述べる。

<u>吸着励起</u>　吸着分子の励起の場合には、膜成長速度は吸着量によるので、速さは被覆率θ、ガス圧を含む次式で示される。θはBET式で示してあるので、

$$j_{surf}(r) \propto \Theta\,\sigma I_0\, e^{-2r^2/\omega_0^2}$$

この式に従って膜は成長する。即ち、膜成長速度は基板温度とガス

$$\Theta = \frac{P}{C(P_0-P)} + \frac{CP_0}{P(C-1)}$$

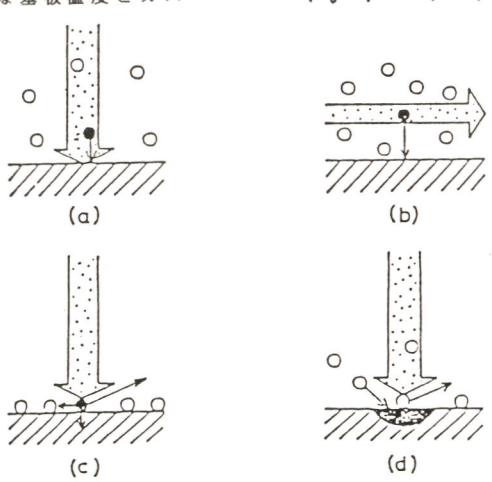


図1．レーザーCVDにおける励起の分類

○　分子　　●　励起種

圧に依存している。この方法は、微少領域の膜作製とエッチングあるいは原子層エピタキシーに有効な方法であろう。

基板励起　半導体或は絶縁体にレーザー光を照射すると電子と正孔ができ、このいずれかが吸着分子に移動して、これを分解させて、膜を作る。しかし、励起電子の寿命は、Ｓｉで１０$^{-11}$秒から１０$^{-7}$秒と考えられており、この寿命より短い反応速度の分子は非熱的に膜を形成させるが、長くなると熱的過程であると言える。

４）レーザーＣＶＤによるダイヤモンドの合成

ダイヤモンド薄膜は、熱ＣＶＤあるいはプラズマＣＶＤなどで合成されているが、レーザー光では成功していなかった。われわれはＡｒＦエキシマレーザー光（１９３ｎｍ）を用い、この波長で僅かの吸収を示すアセチレンガスを主に用い、他にエチレン、エタン及びアセチレン蒸気についても検討した。レーザー照射は基板照射と平行照射ならびに光源の光をそのまま基板照射した場合とレンズで集光したビームを基板に平行照射して膜作製を試みた。レンズを用いない場合（約５０ｍＪ／ｃｍ^2）は主に１光子過程を経た膜形成と考えられ、一方レンズを用いて集光（約７００ｍＪ／ｃｍ^2）した光を照射すると、多光子過程を含む膜形成であろうと予想される。

レンズを使用しない基板照射すると、基板温度が室温で比重１．３、反射電子回析は非晶質を示す高分子膜の形成が認められ、温度上昇と共に膜成長速度は減少し、４００℃以上になると膜が観察されない。レンズを用いてレーザー光を集光して基板照射すると、照射部分は損傷を受けＳｉＣなどの生成が認められた。しかし、照射部分の周辺に粒状のダイヤモンドの成長が反射電子線回析によって確かめられた。この結果は、ダイヤモンドの成長が多光子過程を含む気相励起によると考えられる。そこで、レンズを用いて基板に平行に照射するとダイヤモンドの生成が認められた。図２は、集光レーザー光と基板との距離を変えた時に、どのような膜ができるかを示したものである。この結果を眺めると、レーザー光と基板との距離が短いほど、ダイヤモンドの結晶性が良く、またグラファイトの生成が少ないことが明らかとなった。図３は、以上の方法で作製された膜である。

５）エピタキシャルＳｉＣ膜

ＳｉＣエピタキシャル膜はデバイスの材料として注目されているが、絶縁体Al_2O_3上へのエピタキシーは成功していない。C_2H_2とSi_2H_6を原料として、０．５ｍＪの弱いレーザー光を基板に照射するとエピタキシャル膜が得

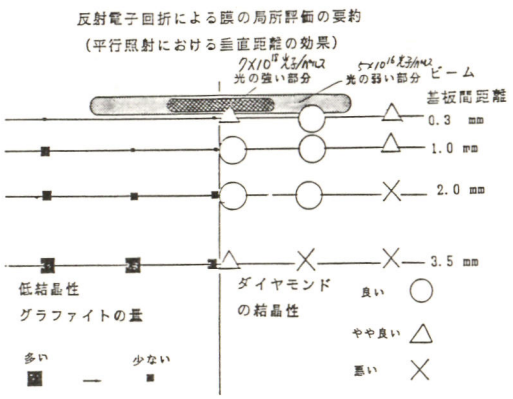


図２．反射電子回析による膜の局所評価

られる。一方、レーザー光を照射しない場合には、結晶性の悪い多結晶膜が得られた。それぞれの膜の反射電子回析像を図４に示した。

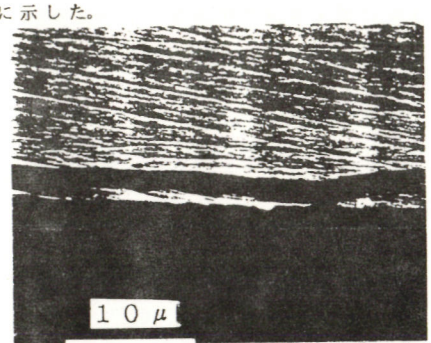
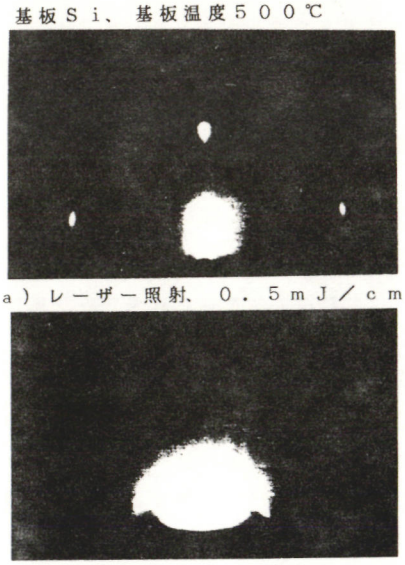


図３．レーザーＣＶＤより作製した膜のＳＥＭ像
基板Ｓｉ、基板温度５００℃



（ａ）レーザー照射、０．５ｍＪ／ｃｍ^2

（ｂ）レーザー照射なし

図４．Al_2O_3上へのＳｉＣエピタキシャル膜

E3S1

エレクトロニクスにおける化合物半導体の現状と将来

松下電器産業（株）　光半導体研究所　　梶原孝生

1. エレクトロニクスにおける化合物半導体の役割

エレクトロニクス技術は情報の伝達、制御、処理、記録などの機能を生成、発展させる力を内在している。あらゆる産業分野にエレクトロニクス技術は拡散し、いわゆるエレクトロニクス革命を生み出してきている。

その中でも、技術革新の担い手として超ＬＳＩに代表される半導体技術の進歩が重要な役割を果してきた。その素材はシリコンである。

半導体材料としてシリコンの王座がゆらぐことはないであろう。巷間、化合物半導体がポストシリコンとして次世代を担うかのような期待を云々した時期もあったが、おそらくこれは誤りであって、シリコンを補完する立場として発展するであろう。

化合物半導体にはシリコンが持ち得ない優れた特長が幾つかある。しかし、材料物性的な解明あるいは工業的な制御性の面ではシリコンに比べてまだまだ未熟であることは否定できない。

今後エレクトロニクスの分野において、化合物半導体材料がシリコンを補完する役割を十二分に発揮し、シリコンと共に発展の道を歩むためには、このことをよく念頭において特長を生かす努力をするべきである。

2. 化合物半導体の特徴

化合物半導体の長短所をシリコンと対比してみると、それは化合物であるが故にと云う点に由来していると云えるだろう。シリコンは単一元素であるが、化合物半導体の場合には結晶成長であれ素子加工であれ常にストイキオメトリイを念頭においておかなければならず扱いにくい材料と云える。逆に材料としての選択自由度が大きく、きわめて狭いバンドギャップのものから広いものまでさまざまな材料が存在する。表１に代表的な化合物半導体例を示したがⅢ－Ⅴ族だけをとってもバラエティに富んでいる。表２には実際にデバイスにした例が示されているが、表１に加えて３元、４元の混晶が使われているのが注目されよう。混晶技術によって自由度が更に増している。

表１　　化合物半導体の代表例

II_b-VI_b 族	ZnS・ZnSe・ZnTe・CdS・CdSe CdTe・HgS・HgSe・HgTe
III_b-V_b 族	AlN・AlP・AlAs・AlSb・GaN GaP・GaAs・GaSb・InP・InAs InSb
IV_b-IV_b 族	SiC
IV_b-VI_b 族	SnTe・PbS・PbSe・PbTe
金属酸化物	Cu_2O・ZnO

表２　　主な化合物半導体デバイス

素子の種類			使用材料例
オプト素子	発光素子	ＬＤ（長波長） （短波長） （可視光）	InGaAsP/InP AlGaAs/GaAs InGaAsP/GaAs, AlGaInP/GaAs
		ＬＥＤ	GaP, GaAsP, AlGaAs, InGaAsP
	受光素子		InGaAs
	太陽電池		GaAs, AlGaAs/GaAs, CuInSe CdTe/CdS
電気素子	ＨＢＴ ＨＥＭＴ ＦＥＴ ＩＣ，ＬＳＩ		AlGaAs/GaAs, InGaAsP/InP AlGaAs/GaAs GaAs, AlGaAs, InGaAs, InP GaAs, AlGaAs
	ホール素子		GaAs

更に特長として、シリコンに比べてはるかに高い電子移動度を持つ材料、直接遷移形のバンド構造を持つ材料が得られる点である。従って化合物半導体デバイスは発光素子と高速電気素子でシリコンに対して有利である。

今後化合物半導体素子が進展するためには前記の扱いにくさの克服と特長を生かしたデバイス開発にかかっているといえよう。例えばGaAsＬＳＩは現在シリコンＬＳＩに対して高速だと云いきるところまで特性をひき出していない。この点をいかに克服するのか重大な岐路に立たされていると云える。

3. 化合物半導体技術の現状と展望

引上法による単結晶生成技術はシリコンの現状と比較すると到底及ばないが、前述の欠点を克服しながら一歩一歩低欠陥化、大口径化の努力がすすめられている。しかしシリコンと異なり半絶縁性基板が得られるのは大きなメリットである。エピタキシャル成長に関してはＭＯＣＶＤ技術やＭＢＥ技術を駆使して、混晶やそのヘテロ接合を制御して形成することが相当できるようになり、任意のバンド構造を設計し特長のあるデバイスをつくると云う大きな夢がかかっている。

最近注目を集めているのがＳｉ基板上のGaAs成長で、

格子定数の大きく異なる基板上への単結晶成長で、従来のヘテロエピタキシィでの格子整合という条件を打ち破って材料設計の自由度を大きく拡げた点は今後の発展を期待する技術である。

化合物半導体が光素子と高速の電気素子に適することから、これらを同一基板上に構成したＯＥＩＣ（光電子集積回路）の開発が勢力的におこなわれている。光素子は当然電気素子に接続されるわけで、これらを一体化することによって、高速化、高信頼性化、小形化、低コスト化などが期待される。

およそ部品というものは集積化の方向へ進むことは技術の当然の流れであり、電気素子がシリコンＩＣから超ＬＳＩへの道をつき進んだのと同様に、光素子も当然この道を歩むであろう。

現在のＯＥＩＣはまだこの流れの緒についたばかりで、初歩的な構成であり、今後単なる光素子と電気素子の集積化のみにとどまらず両者の組合わせから新らしい機能を生み出すことも可能であろう。化合物半導体デバイスがシリコンデバイスを補完するように、光エレクトロニクスもまたエレクトロニクスを補完する立場にある。現在、シリコン超ＬＳＩがつき当っている難関の一つに相互結線での高速化の限界と云うものもあるが、ＯＥＩＣ技術による光配線はこの解決策として魅力のあるテーマである。

ＯＥＩＣは混晶のヘテロエピタキシャル技術の進歩に負うところが大きいが、現状の試作素子を実用化に漕ぎつけて機器やシステム設計者のニーズを適確にひき出す努力も大切である。

写真１は半導体レーザーとＨＢＴで構成された電気素子による駆動回路を一体化したＯＥＩＣのＳＥＭ写真を示したものであるが、実用化を目的として表面プレーナ構造にした点に特色がある。[1]

通常光素子と電気素子を同一基板上に構成しようとすると、それぞれの素子の構造や幾何学的パラメータの違いによって表面をプレーナ化するのが困難である。写真１の例はＨＢＴを採用してプレーナ化したものであるが、プロセス技術の高度化によってプレーナ化を達成しようとする試みも数多くおこなわれている。数層のエピタキシャル成長をＭＢＥで連続しておこない、真空を破らずに基板内の選択領域のみに集束イオンビームを照射して選択ドーピング層を形成してゆく真空一貫プロセスの試みも今後注目すべき技術となるであろう。[2]

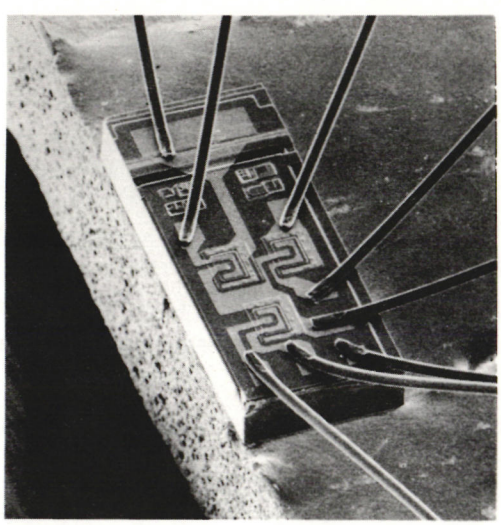


写真１　ＯＥＩＣチップのＳＥＭ写真

表２を見ると化合物半導体の素材としてＧａＡｓが殆んどのデバイスに顔をのぞかせている。これは素子基板として安定に供給されるのが現状ではＧａＡｓに限定されているためによるところが大きい。しかし、ＩｎＰをはじめとする他の材料基板の品質向上もここのところ急速に進み、高速の電気素子としてもＩｎＧａＡｓ素子などが発表されはじめている。

化合物半導体の特長の一つにヘテロ接合の組み合せで新デバイスを生み出す可能性のある点があげられる。現在、高速電気素子としてＧａＡｓＭＥＳＦＥＴが実用化されているが、これに次ぐものとしてＨＥＭＴ、ＨＢＴの開発が積極的にすすめられているのはよく知られているところである。さらに最近ではホットエレクトロントランジスタ（ＨＥＴ）の開発がすすんでいる。ＧａＡｓ／ＡｌＧａＡｓのヘテロ接合を用いて低温（４～４０ｋ）で$\beta \simeq 2$程度まで得られるようになってきた。[3]今後ＩｎＧａＡｓ／Ｉｎｐ系で試作されるようになると、高速素子としてかなり有望なものとなろう。

ＨＥＴと並んでＳＩＴ（静電誘導トランジスタ）あるいはＰＢＴ（permeable base transistor）と呼ばれる縦型素子も着実に進展している。ＭＩＴのグループが18GHzで21dBのゲインを得、fmaxは108～223GHzと高い値が報告されている。[4]

4. おわりに

エレクトロニクスにおけるシリコンの重要性は今後ますます増加し王座はそう簡単にくづれることはない。しかし光素子のように化合物半導体の独壇場も今後確実に拡大してゆくであろう。本当の意味でシリコンを補完し、エレクトロニクスの分野でシリコンと共に基幹技術として育ってゆくためには素子の信頼性、コストが重要な役割を占める。

シリコンに比べて脆弱な結晶をいかに使いこなして量産技術を確立するかに今後がかかっていると云えよう。

参考文献

1) T. Kajiwara：OEC'86 Tech. Digest, B9－1（1986）.
2) 宮内栄三 他：第31回応物連合講演会予稿p.660（1984）.
3) N. Yokoyama et al.：Tech. Digest of IEDM 84, 532（1984）.
4) M. A. Hollis et al.：Tech. Digest of IEDM 85, 102（1985）.

E3S2

混晶とヘテロ接合
— ヘテロ接合よりなる超格子・積層構造の問題点と可能性 —

大阪大学 工学部　　平木昭夫

混晶とヘテロ接合は、それ自体半導体研究分野においてジーの進歩と共に新しいテーマに変わりつつある。本講演さて、超LSI（VLSI）の集積化技術は日増しに進ことは、原理的には或る任意の意図された機能を持ち得るに於て実現出来るというテクノロジーを我々が持つに至、

というもののSi-LSIにせよGaAs-LSIにせよ、（物性）に支配される宿命から完全に脱することは出来な

そこで「意図された物性を示す物質を人工的に作り得れ数種の物質をヘテロ接合し積層構造化するということである物性を示す。このいくつかの例は当日説明する。ただ、界面の状態である。果して両物質（又は結晶）が急峻な界性をきめるものに二つの結晶格子の整合（lattice-matching）

この場合、GaAsやZnSなどのⅢ-Ⅴ族やⅡ-Ⅵ族の化合る。つまり、格子が少々不整合（lattice-mismatch）有結合性の結晶であるに反し、上の化合物半導体は結合に不整合が大き、時には両者間に薄い混晶をはさみ整合化を半導体同士のヘテロ接合の繰り返しからなる超格子の作製ると問題は少ない。

では、半導体と金属との組合せ（又は接合）はどうか？の物性が極めて異るものであるから、この積層構造が示すは越えねばならぬ難関がある。それは両者の接触の際に認導体はSiを始めGaAsなどそのエネルギー・ギャップ（Eg）この反応（性）の一例をSi-Au界面に認められる一見奇妙

Siはダイヤモンドの第族で、極めて強い共有結合で格子晶である。それがAuと接触すると、100℃、空気中常温でも蒸着して空気中にて100℃、30分の熱処理を行うと、Au上にこの厚さのSiO₂を形成するには、1000℃で数時間の処属の反応性が如何に大きいかがよくわかる。

では、この反応性の原因は何か？これは固体物理・化学めてコントロールされた半導体-金属のヘテロ接合からな

では、我々が自由にこの構造をものにすることが出来れは、当日そのいくつかについて説明する。

→それ程新しいテーマではなかった。しかし半導体テクノロではこのあたりに焦点を合せてみる。

み、今や超々LSI（ULSI）の時代をむかえた。この回路を設計出来れば、即、そのまま実際のULSIの形成たということが出来よう。

その機能はやはり、SiやGaAsという物性のもつ本来の特性い。

ば……」という欲望を我々は感じる。その一つの可能性がる。実際、2種の半導体の組合せた超格子は極めて興味あこの超格子を含めヘテロ接合を作る場合問題となるのは接面を介して接合しているかどうかである。この界面の急峻がある。

物半導体はSiなどに比して一般に整合についての条件がやがあっても接合が急峻となり易い。これは、Siが完全な共イオン性が加わるためより柔軟であるからである。また、はずることが考えられる。従っていずれにせよ、化合物には、次に述べる金属と化合物半導体のヘテロ接合に比べ

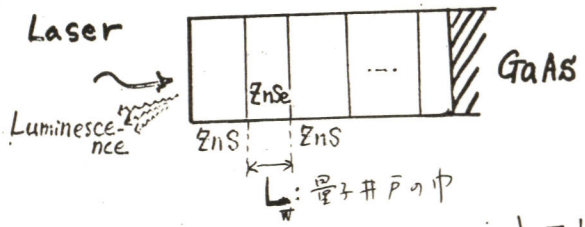
半導体と金属とは互いに異る状態、結晶構造等……などそ物性は大いに興味を引く。しかし、この問題を取り扱うにめられる強い反応性である。この場合、金属も反応する半がZ.5eV以下のものは化合物半導体に限らずすべてである。な現象で示そう。

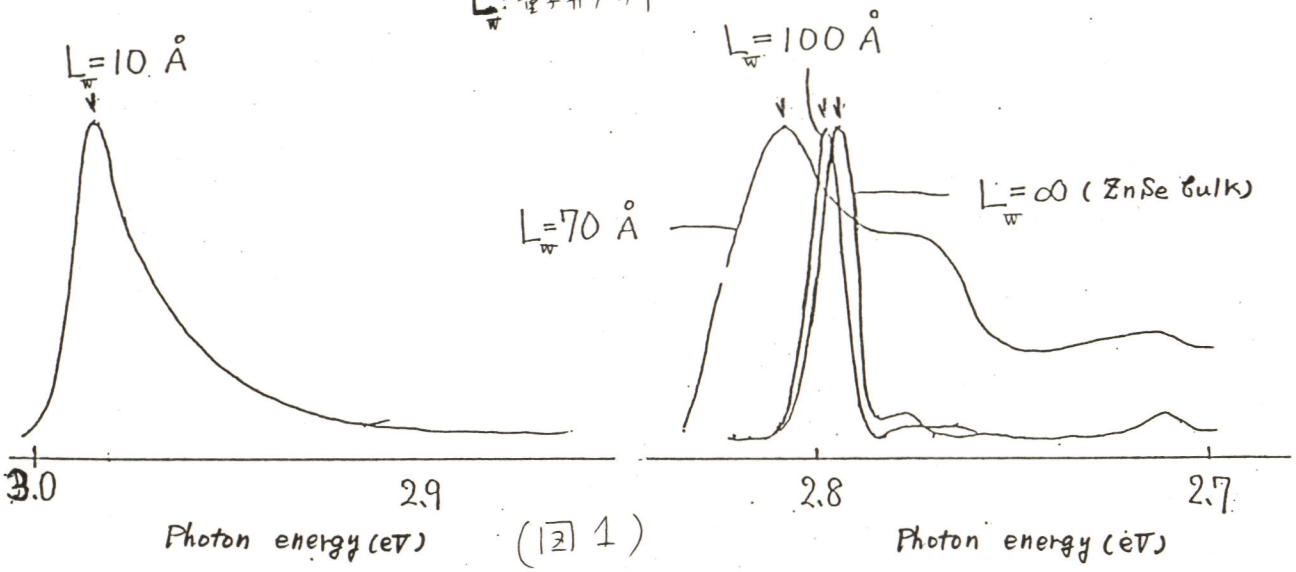
が構成されており、従って、高い融点（1400℃）をもつ結両者は反応する。興味深いのは、このSi結晶上にAuの薄膜上に約1000ÅのSiO₂の膜が形成されることである。裸のSi理が必要なことを考えると、SiとAu、ひいては半導体と金

の問題としても非常に面白いもので、この理解がされて始る積層構造の作成が可能になるのである。

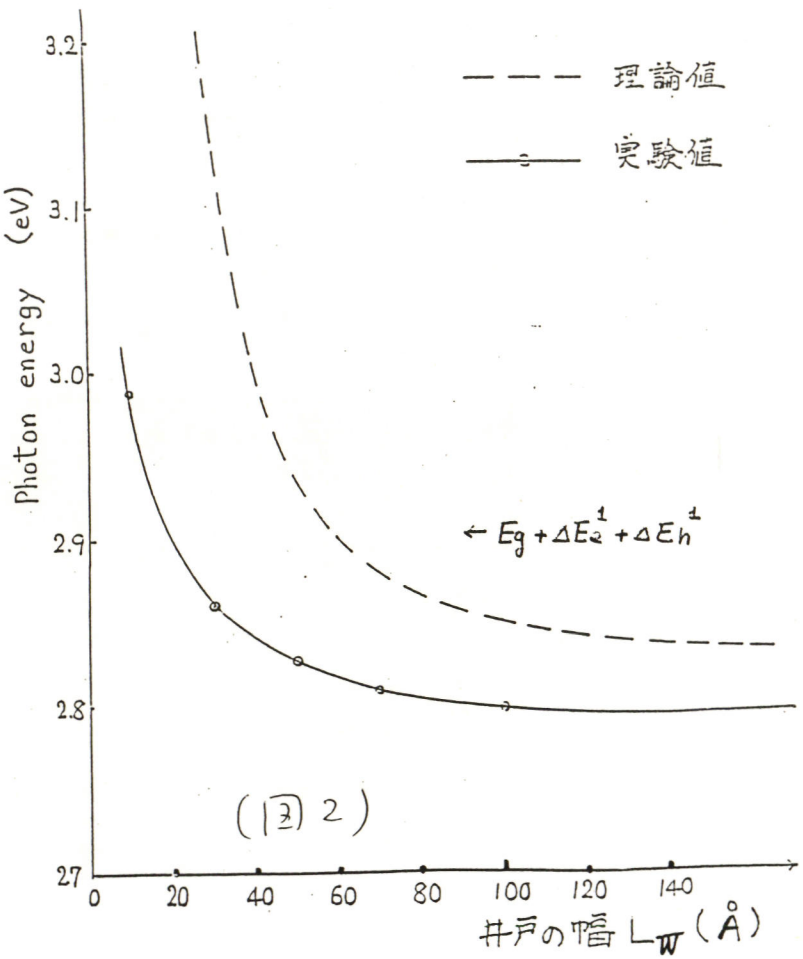
ば、どんなことが期待されるのであろうか？これについて

ZnS-ZnSe 超格子の Photo luminescence at 1.8K.





(図1)



(図2)

ZnS-ZnSe超格子に於けるZnSeの巾(L_w)により レーザ(Laser)励起発光(Luminescence)の波長即ちPhoton energyが変化する様子(図1)と理論値との比較(図2)。

詳細は当日の講演にて

E3S3

化合物半導体基板技術（特にGaAs）

赤井慎一　　多田紘二
（住友電気工業株式会社　研究開発本部）

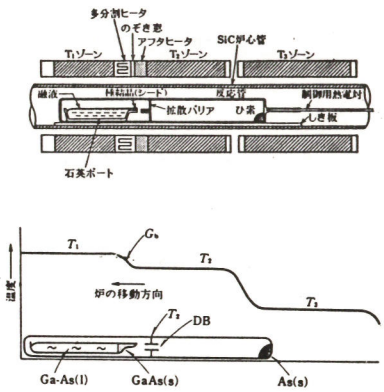
1. はじめに

化合物半導体はSi半導体のような単一元素物質でなく複数元素からなる化合物であり、電気的光学的特性は多様性がある。中でもⅢ族およびⅤ族からなるⅢ－Ⅴ族化合物半導体はGaAsをはじめInP等の二元系やInGaAsやInGaAsP等の多元系の化合物があり、それぞれ優れたマイクロ波素子や光素子に応用されている。本稿では特にGaAsについて単結晶成長技術を中心に、最近の進展を含め、その動向について述べる。

2. 結晶育成技術

2－1. HB（Horizontal Bridgman）法

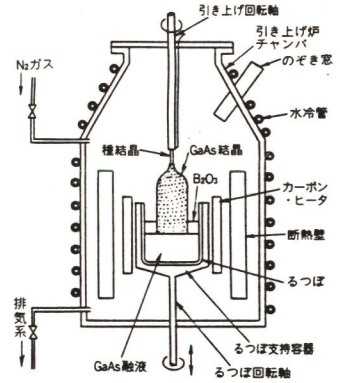
第1図にHB炉の基本的な構造を示す。HB法の特長はGaAsの化学量論組成の制御性にある。石英製反応管を二分して片側にAs（固体）を反対側に石英製ボートを置きGaAs融液を融点（約1260℃）に保つ。境界には拡散バリヤと呼ばれる細孔がついた隔壁がある。As側の温度（T_3）は約617℃に保たれており、蒸気圧は約1atmとなっている。融点でのGaAs融液の解離圧は約1atmであり、細孔を通じて平衡が保たれている。炉の移動とともにボート先端部に設置した種結晶から結晶化が進む。HB法の歴史は古いが、最近は改良が加えられ、比較的大口径で長尺の大型結晶が工業的に製造されている。例えば直径3インチ、長さ1m、重量20kgの単結晶が得られている。



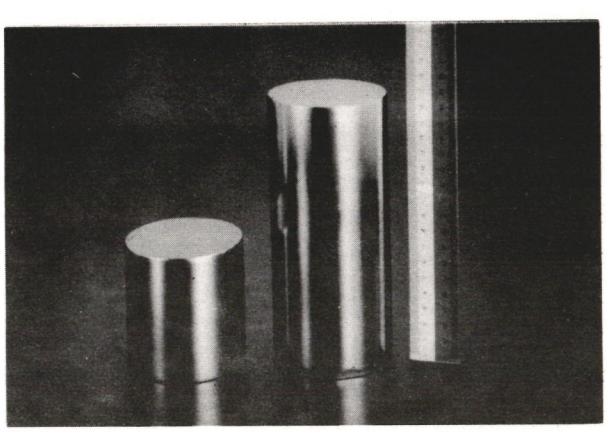
第1図　HB炉の構造

2－2. LEC（Liquid Encapsulated Czochralski）法

LEC法によるGaAs結晶は、円形ウエハが得やすいことや大口径化が容易であること等からGaAs－IC用基板として適している。第2図にLEC炉の基本的な構造を示す。るつぼ内で溶融させたGaAs融液表面に液体封止剤（B_2O_3）を被せ、不活性ガス（Ar，N_2他）を2～70atmで加圧し、GaAsの解離を抑制しながら結晶を引上げる。LEC法は、技術の進展は近年目覚しく炉内の温度分布制御、コンピュータによる形状自動制御技術によって大口径・長尺化の技術が確立されつつある。結晶径は5インチのものや、第3図に示すような直径3インチ、長さ約180㎜、重量約4.5kgの長尺GaAs結晶が得られるようになった。



第2図　GaAs引上げ用LEC炉の構造



第3図　3インチ径長尺GaAs単結晶

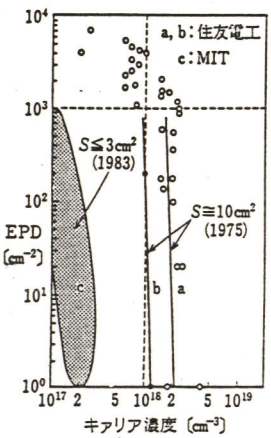
3. 転位欠陥の低減

化合物半導体単結晶の結晶欠陥は、SiやGe等の半導体と同様に応用素子の特性に与える影響は大きい。欠陥には点欠陥、転位、面欠陥等あるが、これらの結晶欠陥の発生は、結晶成長過程に深く関与している。特定の不純物が融液に添加されると結晶中の転位欠陥が減少する場合があ

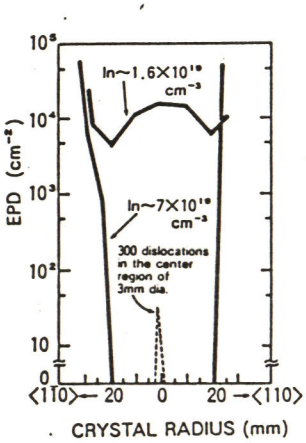
Shin－ichi Akai　　Koji Tada

る。[1] 第4図はGaAsにSiを添加した場合の転位密度（EPD）の変化を示す。図中a，bは熱環境が異なる条件で成長させた。いづれもHB法である。Siが1～2×10^{18} cm^{-3}を境に転位は急激に減少している。結晶面積(S)は約10 cm^2，Cは J.M. Perseyらの報告[1]によるもので結晶は約3cm^2と小さいが、Siが$2\times10^{17}cm^{-3}$の所で減少している。不純物と転位の相互作用の機構は必ずしも明かとはなっていないが、転位発生とともに転位の増殖が抑制されていると考えられる。

最近、GaAs－IC用 半絶縁性基板結晶の転位の低減において、InやAℓ等いわゆる中性元素の添加が試みられている。[2]



第4図　Si添加GaAs結晶のキャリア濃度と転位密度（HB結晶）

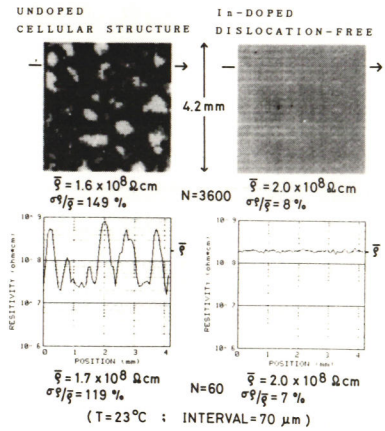


第5図　In添加GaAsの転位密度分布（LEC結晶）

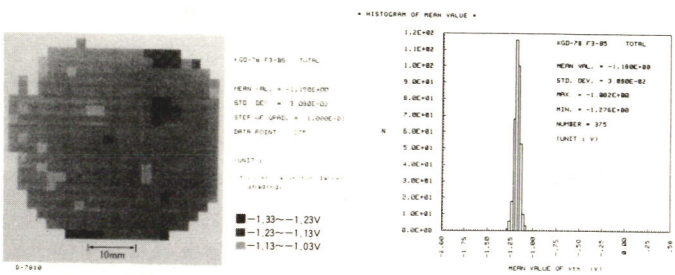
第5図はLEC法によるIn添加GaAs結晶の転位密度分布を示す。引上げ方向と垂直な面内で<1$\bar{1}$0>および<110>方向に沿って示した。In濃度が$1.6\times10^{19}cm^{-3}$の場合はEPDは5,000～20,000cm^{-2}であるが、7×10^{19} cm^{-3}に増大すると部分的に無転位領域が得られる。In添加による低転位化は直径3インチの大口径結晶においても有効であり、良好な半絶縁性基板として利用されるに至っている。

4. 抵抗率の均一化

GaAs－ICは例えば数㎜角のチップ上に数千から数万個の素子が集積されるため、結晶面内の均一性が重要となる。特にイオン注入法によるICプロセスの場合、基板の微視的な欠陥の影響が無視できない。結晶面内の均一化において転位欠陥の低減や熱処理による均一化が効果的である。第6図は半絶縁性GaAsの抵抗率(ρ)の面内分布を測定した結果である。[3] 70μm間隔で測定し、有転位結晶とIn添加による無転位結晶とを比較して示した。転位を含む結晶は抵抗率の場所による変化が大きく、転位分布と対応した変化を示す。転位が密集している所で低い抵抗率となっている。他方無転位結晶は均一性は$\sigma\rho/\rho$は8％と良い。



第6図　有転位結晶（左）と無転位結晶（右）の抵抗率の微視的分布（70μm間隔で測定）



第7図 無転位領域でのFETしきい電圧の分布およびヒストグラム

5. FETの均一化

無転位領域を含むGaAs半絶縁性基板上にイオン注入法によりFETを作成し、しきい電圧（V_{th}）の分布を調べた[4] 第7図は各々のFETは200μm間隔で配列されている。FETのゲート長は1μm、ゲート巾は5μmである。測定FET総数は375個でV_{th}の平均値は－1.18V，σV_{th}は30.9mVである。通常の有転位結晶の場合特に熱処理等の均一化を行わないと、σV_{th}は177.5mVと均一性が良くない。

6. まとめ

化合物半導体としてGaAs結晶をとりあげ、特にIC用半絶縁性結晶の材料技術の現状についてまとめた。今後、集積度の向上とともにより高度のレベルの品質が要求されるものと思われるが、結晶技術の一層の発展を期待したい。

7. 参考文献

(1) J.M. Persey, Y. Nanishi, J. Lagowski, and H. Gatos : J. Electrochemi. Soc. Solid-State-Science and Technology 129 388('82)

(2) 鈴木・赤井・多田・村井：住友電気第127号 昭和60年9月

(3) T. Takebe, S. Murai, K. Tada, and S. Akai : Inst. Phys. Conf. Ser. №79, 283(1985)

(4) K. Tada, S. Murai, S. Akai, and T. Suzuki, GaAs IC Symp. Tech. Digest Oct. 1984.

E3S4

化合物半導体におけるイオン注入

大阪大学　基礎工学部　　難波　進

§1　はじめに

化合物半導体へのイオン注入は広範な研究があり　特にＧａＡｓではＬＳＩレベルの素子開発に適用されて進展が著しい。しかし技術の完成度において先行するＳｉへのイオン注入に比べかなり大きな差がある。

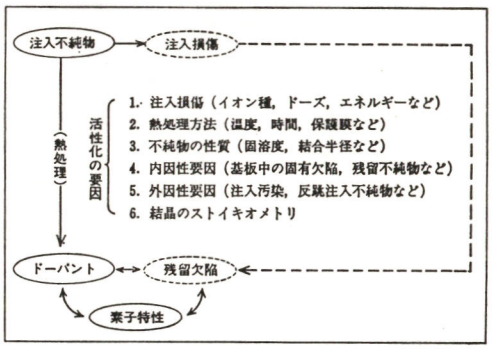
注入不純物の活性化過程を支配する要因として図－１のものが考えられる。　注入不純物は勿論であるが　残留欠陥の影響を把握することが必要である。［１］化合物ではイオン注入およびアニール過程での化学量論的組成の変動や格子欠陥の知見と制御が不十分であること　基板の純度と品位が劣ることなどが個々の要因を明確にすることを妨げ現象の理解を困難にしている。

ここでは最も進展しているＧａＡｓの特徴的な最近の研究についてのべる。またマスクレス超微細加工技術として関心が高い集束イオンビーム注入についても紹介する。

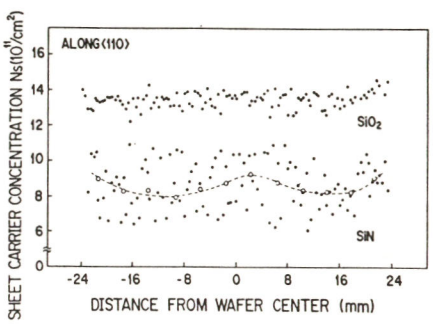
§2　ＧａＡｓへのイオン注入

論理ＩＣの開発ではＦＥＴチャンネル層を半絶縁性基板への直接イオン注入で形成するのが　均一性の高いV_{TH}を実現する有望なプロセスと考えられている。これを指向して低濃度イオン注入（$<10^{13}/cm^2$）の研究が著しく進展している。図－２は　その一例でSi^{28}を６０ｋｅＶで$5\times10^{12}/cm^2$注入した試料のシートキャリヤ密度の面内分布である。［２］　基板は10^4～$10^5/cm^2$の転位をもつＬＥＣアンドープ結晶である。　アニール中の保護膜としてSiO_2を用いたとき高い活性化率が得られる。この原因は従来から知られているＧａが容易にSiO_2を透過し過剰空孔が生じるためＧａサイトを占めるＳｉが増加することによる。ＰＬ測定でもＳｉアクセプターの発光線は認められない。

キャリヤ密度の変動はＳｉＮを保護膜としたとき顕著であり　結晶の不均一に起因したもので巨視的には転位密度のＷ形の分布を反映している。ＬＥＣ結晶の転位近傍ではＡｓが過剰で固有欠陥密度の変動が大きいと考えられており　他よりもＡｓサイトを占めるアクセプターが減少するため活性化率が上昇する。これを支持する実験結果としてⅥ族Ｓの注入では逆に転位近傍での活性化率の減少が認められている。さらに有転位であってもＭＢＥ成長層に注入したときは転位の影響は見られない。これは低温成長のため転位近傍の固有欠陥の変動が小さいためと考えられる。［３］また基板結晶のメルト組成と活性化率の相関も検討され　Ａｓ過剰の方がＧａサイトを占めるＳｉの成分が増すことが示された。［４］これらの結果は活性化過程が基板結晶の結晶品位と化学量論的組成に強く依存することを示唆している。実際Ｉｎ添加無転位結晶では一層高い注入特性の均一性が得られておりＧａＡｓにおけるＬＳＩの開発が現実的になった。［５］また従来言われてきた低濃度注入層の特性変動は　主として基板など附随技術の未熟に帰すべきものが多く　高品位基板の導入によりイオン注入法の潜在能力が確認されたことになる。



図－１　注入不純物の活性化過程の支配要因



図－２　シートキャリヤ密度の面内分布

一方非晶質層が発生する高濃度の注入では予期するほど良好な特性が得られていない。これは注入欠陥の影響を完全に除去するのが極めて困難なためである。注入による非晶質層の固相エピタキシャルによる回復は比較的低温で起り　その活性化エネルギーとして１．６ｅＶが得られている。［６］しかし再結晶層は通常多くの積層欠陥や微小な双晶を含んでおり完全結晶からは程遠い。また一旦非晶質化すると多結晶になり易く単結晶化が困難とする考えもある。これらの原因として結晶内の局所的な化学量論的組成のずれが考えられている。計算からも構成元素の質量の相違のためＧａとＡｓの反跳分布が異なり組成変動の起こる可能性が示されている。［７］

高温アニールののちも残留す転位ループなど二次欠陥と電気特性の相関が検討されている。［８］Ｂｅ，Ｚｎ お

S. Namba

よびＳｉ，Ｓｅ注入層の活性化率とＴＥＭ観察による転位のアニール特性を調べた。ほぼ同一の転位が存在しても不純物により活性化率は異なり　一般に軽いイオンの方が高い。例えばＢｅでは１００％の活性化率とバルクに匹敵する移動度が得られる。このことは転位単独の効果では活性化率の低下を説明できないことを意味し　ＴＥＭで観察できない点欠陥やそのクラスターに原因を求めている。これらが関与した複合欠陥の形成による不純物の中性化や自己補償効果が不活性化機構として考えられる。

§３　集束イオン・ビーム（ＦＩＢ）注入

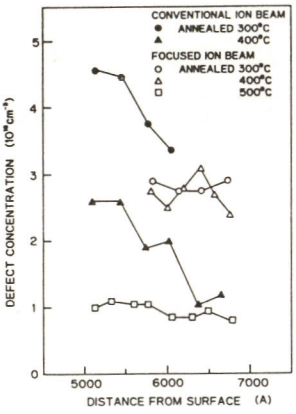
一般に集束イオン注入では電流密度が非集束の通常の注入に比べ桁違いに大きい。そのため注入特性に相違が現われる可能性がある。図－３はＳｉ注入試料における注入欠陥に附随した電子トラップの分布を示す。［９］各アニール温度とも欠陥密度はＦＩＢ注入の方が若干多い。また欠陥の種類はＤＬＴＳ測定から非集束注入によるものと同一であることがわかった。残留欠陥に関してＦＩＢ注入に特有な問題点はなく　従来のアニール法で不純物の活性化が可能であることが示唆される。またラマン分光ではより表面側ではむしろＦＩＢ注入の方が誘起欠陥が少ないことが認められている。

図－４はＳｉ注入試料のキャリヤおよび移動度の分布測定の例である。［１０］アニール温度は８５０Ｃである。ＦＩＢ注入の方が深い分布を示しその傾向は注入量が多いほど顕著である。Ｓｉの分布はアニール前後で変化しないことから注入中の増速拡散により分布が広がると解釈されている。このように注入層は従来法によるものに匹敵する特性を示し高電流密度注入に起因する悪影響は認められていない。

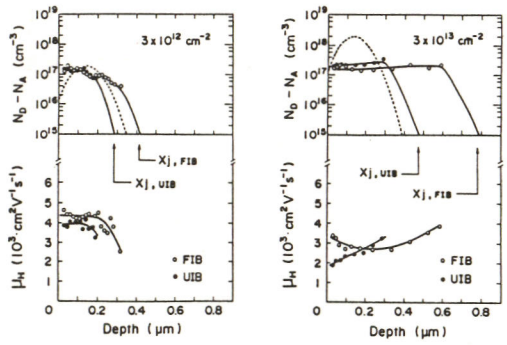
ＦＩＢ注入によりｐおよびｎ形層の他に高抵抗層が作製できる。［１１］図－５はＧａをＦＩＢ注入し８５０Ｃでアニールした試料の抵抗率の注入量依存性を示す。ｎ形層ではドーパントによらず$10^{14}/cm^2$程度の注入量において$2\times10^{4}\Omega cm$以上の高抵抗が得られる。この方法は５００Ｃ程度のアニールで効果が消失する従来のプロトン照射による高抵抗化に比べ熱的安定性に優れている。また最適の注入量は試料のキャリヤ密度やアニール温度に依存し　これを越えるとキャリヤが発生する。一方ｐ形層では顕著な抵抗変化は認められない。これらから高抵抗化の機構としてアクセプター型の欠陥例えばGa_{As}等の効果が考えられるが結論は得られていない。応用の観点からサブミクロンサイズの素子分離層形成の可能性があり期待される。

§４　おわりに

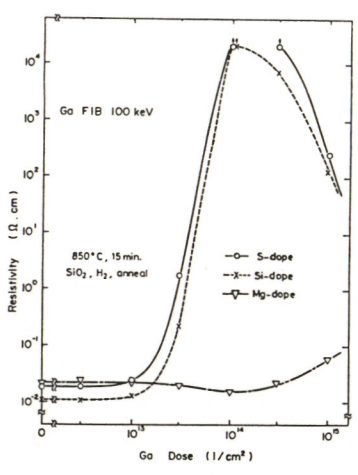
ＧａＡｓへの低濃度イオン注入法は基板など関連技術の向上によりほぼ素子技術として確立されたといえる。一方高濃度注入では残留欠陥の影響が無視できずなお今後に待つべき点が多い。ＦＩＢ注入では従来法と遜色のない注入特性が得られておりこれを中心としたマスクレスプロセス技術の今後の展開が期待される。



図－３　Ｓｉ注入層の欠陥分布とアニール特性



図－４　ＦＩＢ－Ｓｉ注入層のキャリヤ密度と移動度の分布　破線：計算値、○：ＦＩＢ、●：ＵＩＢ



図－５　ＦＩＢ－Ｇａ注入層の抵抗率のドーズ依存性

《文献》

[1]蒲生編著　半導体イオン注入技術　産業図書 1986
[2]F.Hyuga etal, Appl.Phys.Lett. 48 (1986) 1742
[3]M.Shinohara etal,J.Appl.Phys. 60 (1986) 304
[4]A.R.Von Neida etal,Appl.Phys.Lett. 49 (1986) 1708
[5]M.Hirayama etal,IEEE Trans.Elect.Dev. 33(1986)104
[6]C.Licoppe etal,J.Appl.Phys.58 (1985) 3094
[7]W.G.Opyd etal,Appl.Phys.Lett. 49 (1986) 973
[8]S.J.Pearton etal,Appl.Phys.Lett. 48 (1986) 38
[9]Y.Yuba etal,Nucl.Instr.Method.(in press)
[10]Y.Bamba etal, Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) L6
[11]K.Nakamura etal,J.Vac.Sci.Technol.B5 (1987) 203

E3S5

化合物半導体IC

三菱電機株式会社 LSI研究所 石原 理

1. はじめに

GaAsFETは，1970年頃より，高周波トランジスタとして活発に研究が進められ，実用化されてきた。その後，GaAsFET開発の成果を基にして1970年代の終り頃からGaAsICの研究が始められ，今日に至っている。

GaAsICは，母材であるGaAsの電子移動度が高いため，SiICに比べて高速で動作すること，イオン注入技術・リソグラフィ技術・ドライエッチング技術などSiICで培われた技術を用いて半絶縁性基板上に直接素子の集積化が行えることなどの優れた特徴を有しているため，将来のスーパーコンピュータ・高密度情報処理システム・衛星通信システム・衛星放送システムなどを実現する基本デバイスとして注目され，米国・日本を始めとする世界各国で実用化に向けて意欲的な研究開発が続けられている。

GaAsICは大別してデジタルICとアナログICに分類される。デジタルICはメモリICを筆頭にSSIからLSIまで各種ICが研究されており，MSIレベルまでは一部製品化が始っている。一方，アナログICは，マイクロ波回路のIC化を目的に開発が進められており，一部は実用の段階に至っている。

以下では，化合物半導体ICの中のGaAsICについて，現状を概観する。

2. デジタルIC

GaAs LSIとして，メモリIC，およびロジックICを，MSIとしてプリスケーラICを取上げ，現状について述べる。

2-1. メモリIC

SRAMは高速コンピュータ用などで超高速の要求があり，各研究機関で研究が進められている。GaAsSRAMは，1981年に16ビットの試作例[1]が報告されて以来，高集積化に向けて研究が進められ，1984年には16Kビットが報告[2]されている。表1にGaAsSRAMの現状を示す。

表1. GaAs SRAMの現状

規模	アクセス時間(ns)	消費電力(W)	セルサイズ(μm^2)	文献	規模	アクセス時間(ns)	消費電力(W)	セルサイズ(μm^2)	文献
1K	2.0	3.4	1882	7	4K	1.7	0.6	1504	12
1K	1.0	0.7	1225	8	4K	2.5	0.2	1044	13
4K	2.0	0.84	1333	9	4K	1.0	1.6	1175	14
4K	2.6	1.8	3216	10	16K	5.0	1.0	756	15
4K	2.4	1.08	3795	11	16K	4.1	2.52	1333	2

2-2 ロジックIC

表2にLSI規模のロジックICの発表例をまとめた。初期はフルカスタムの設計法が主であったが，最近はゲートアレイなどのセミカスタムが増えつつある。

表2. GaAs ロジックLSIの現状

機能	ゲート規模	基本回路	スピード	消費電力(W)	文献
8×8 乗算器	1K G.A	SBFL	390 PS/gate	0.27 mW/gate	16
8×8 乗算器	2K G.A	DCFL	215 PS/gate	0.5 mW/gate	17
20b. シフトレジスタ	3K G.A	BFL	134 PS/gate	4.6 mW/gate	18
8×8 乗算器	2K G.A	SDFL	4 nS/gate	100 μW/gate	19
4b ALU	3K G.A	E/D BFL	285 PS/gate	2.5 W	20
12×12 乗算器	6K G.A	SDFL	1.4 nS/gate	0.74 mW/gate	21
16b. シリアルパラレルデータ変換器	6K G.A	SLCF	256 PS/gate	1.2 mW/gate	22
16×16 乗算器	3.2K F.C	DCFL	162 PS/gate	0.3 mW/gate	23
12×12 乗算器	1.08K F.C	BFL+SCFL	170 PS/gate	1.7 mW/gate	24
8×8 乗算器	1.8K F.C	DCFL	170 PS/gate	—	25
16多重T-SW	1.11K F.C	DCFL	740 MB/s	0.82 mW/gate	26
12b DAC	F.C	—	1G word/s	5.0 W	27

G.A：ゲートアレー，F.C：フルカスタム

2-3 プリスケーラIC.

移動通信の分野では電池駆動による低消費電力のプリスケーラICが要求される。GaAsICは，高速性と共に，低消費電力性も有している。この特徴を生かして低消費電力のGaAsプリスケーラICの開発が進められている。

図1に，GaAsプリスケーラICのチップの例を示す。このチップは，FET209個，ダイオード99個，抵抗99個，容量4個を含むMSIである。[6]

GaAsプリスケーラICは，現在市販品を入手できるレベルにあり，信頼性等実用化研究の報告例[3]も見られる。

表3にGaAsプリスケーラICの報告例をまとめる。

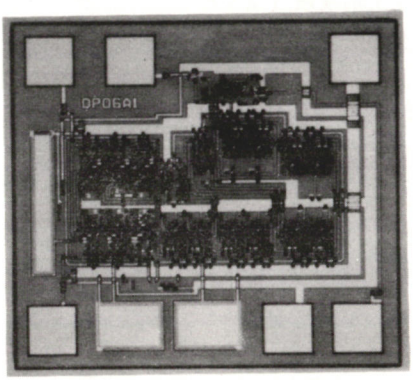


図1. GaAs プリスケーラチップ

O. ISHIHARA

表3 GaAsプリスケーラICの現状

分周数	基本回路	最大分周動作周波数	電源電圧(V)	電源電流(mA)	文献
128/129	SCFL	1.0 GHz	5.0	5.0	6
64/65/128/129	SCFL	1.0 GHz	5.0	3.8	28
128/130/256/258	SCFL	1.0 GHz	4.0	3.2	29
128/129	DCFL	500 MHz	1.0	(5mW)	30
64/65/128/129	DCFL	1.1 GHz	1.0	(6.1mW)	31
128/129	SCFL	1.0 GHz	4.9	5.1	32

3. アナログIC

GaAsアナログICは，マイクロ波通信・レーダなどの各種マイクロ波機器への応用を目的としたものが主で，これらのICはMMIC(Monolithic Microwave IC)とも呼ばれる。

MMICの報告例は増幅器に関するものが多いが，増幅器以外にも，発振器，移相器，スイッチ等多数にわたっている。また，使用周波数はUHF帯の1GHz程度のものから30GHz前後の準ミリ波帯まで広く分布しており，さらには100GHz以上のミリ波帯での報告[4]もある。

MMICの例として広帯域増幅器を取上げる。図2は広帯域増幅器MMICのチップの例を示す。ゲート長0.5μm，ゲート幅150μmのGaAs FET4個を用い，分布型増幅器の構成をとっている[5]。

表4に広帯域増幅器の報告例をまとめる。

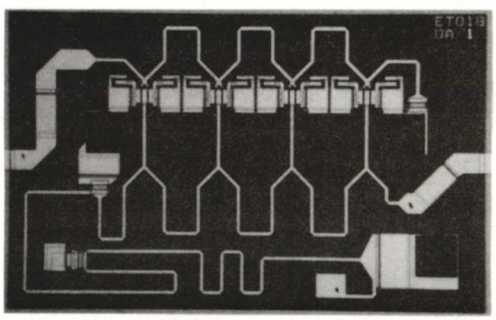


図2 広帯域増幅器MMICチップ

表4 広帯域増幅器MMICの現状

周波数(GHz)	利得(dB)	雑音指数(dB)	出力, P_{1dB}(dBm)	文献
2 ~ 18	6.7±0.7	6.7	14	5
2 ~ 18	7±0.5	5.6	15.7	33
2 ~ 20	3.5±0.5	6.9	10	34
2 ~ 18	4±1.5	—	13	35
2 ~ 18	5±0.5	6.5	10	36
2 ~ 18	6±1.0	—	22	37
2 ~ 20	6±1.0	—	—	38
2 ~ 26.5	9±0.5	9.3	19	39
2 ~ 30	6±0.3	5.4	13	40
2 ~ 40	8	9	12	41

4. おわりに

化合物半導体ICのなかでも比較的研究の進んでいるGaAs ICにスポットをあて，いくつかの例について現状を述べた。GaAs ICは，MMICやMSIレベルのデジタルICについては実用化の域に達しているが，LSIについては今暫く時間を要するものと考えられる。

GaAs LSIが製品レベルで実現するためには，再現性の良い製造プロセス技術の確立・基板結晶の品質向上と大口径化・高速パッケージの開発・高速テスト技術の開発などが課題となる。

文献

(1) K.Asai et al: Int.Symp. GaAs&Related Comp., 533 (1981)
(2) Y. Ishii et al: GaAs IC Symp., 121 (1984)
(3) M.Katsumata et al: The 1986 GaAs Reliability Workshop, (1986)
(4) H.Q.Tserng et al: GaAs IC Symp., 11 (1985)
(5) 清野他: 昭和61年度電子通信学会, 805 (1986)
(6) 前村他: 三菱電機技報, Vol.60, No.8, 15 (1986)
(7) A. Fiedler et al: GaAs Symp., 84 (1986)
(8) B.L.Grung et al: GaAs IC Symp., 93 (1986)
(9) Y. Ishii et al: GaAs IC Symp., 121 (1984)
(10) T. Migoguchi et al: GaAs IC Symp., 117 (1984)
(11) T. Takahashi et al: ISSCC., 68 (1985)
(12) H. Kawata et al: SSDM, 409 (1985)
(13) N. Tanino et al: GaAs IC Symp., 101. (1986)
(14) H. Tanaka et al: Isscc., 138 (1987)
(15) S. Takano et al: Isscc., 140 (1987)
(16) H. Nakamura et al: Isscc., 204 (1985)
(17) N. Toyoda et al: Isscc., 206 (1985)
(18) H. Hirayama et al: Isscc., 72 (1986)
(19) A. Pecsalski et al: CICC., 517 (1986)
(20) W. H. Davenport: GaAs IC Symp., 19 (1986)
(21) B. K. Gilbert et al: GaAs IC Symp., 23 (1986)
(22) T. Terada et al: Isscc., 144 (1987)
(23) Y. Nakayama et al: Isscc., 48 (1983)
(24) T. Furutsuka et al: IEDM, 344 (1984)
(25) M. Wada et al: GaAs IC Symp., 195 (1985)
(26) T. Togashi et al: Int. Symp. GaAs & Related Comp., 523 (1985)
(27) K-C. Hsieh et al: GaAs IC Symp., 187 (1985)
(28) 山本他: NEC技報, Vol 139, No.3. PP46-48 (1986)
(29) 長谷川他: 昭60電子通信学会, 半・技全大. 172 (1986)
(30) Y. Kamatani et al: GaAs IC Symp. 179 (1985)
(31) 市岡他: 昭61電子通信学会総合全大 429 (1986)
(32) 斉藤他: 昭60電子通信学会総合全大 503 (1985)
(33) 清野他: 昭61 TV学会 無線技術研究会 (1986)
(34) 江森他: 昭61 信学技報 ED86-10 (1986)
(35) 中村他: 昭61 信学総大 808 (1986)
(36) Microwave J., Jan. PP196~199 (1986)
(37) Eric M. et al: 1986 IEEE MTT-S Dig. 811 (1986)
(38) Y. Ayasli et al: GaAs IC Symp. (1982)
(39) Jerry Orr.: 1986 IEEE MTT-S Dig. 817 (1986)
(40) J. M. Schellenberg et al: GaAs IC Symp. 77 (1984)
(41) R. G. Pauley et al: GaAs IC Symp. 15 (1985)

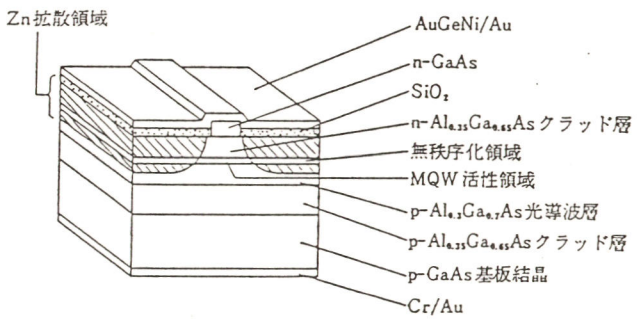
E3S6

Ⅲ－Ⅴ化合物を用いた光電子デバイスの問題点

光技術共同研究所　　成沢　忠

1．はじめに

GaAs，InPなどのⅢ－Ⅴ化合物半導体のヘテロ接合や、これら半導体と金属、絶縁物との界面を利用すると従来にない高性能の光電子デバイスが可能となる。光通信の発展をもたらした半導体レーザや、高速のコンピューターに期待されている超高速トランジスタ等がその例である分子線結晶成長法（MBE）などの制御性の高いエピタキシャル成長法の進展がこれら新しいデバイスの実現に大きく寄与している。典型的な例として、屈折率導波型のAlGaAs埋込み多重量子井戸（MQW）レーザー[1]の構造（Fig．1）を見てみよう。



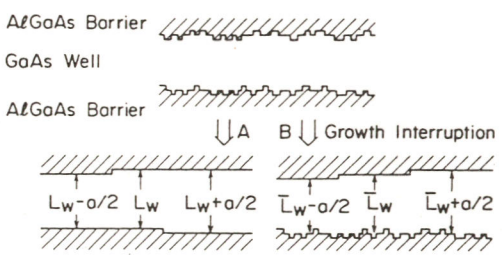
Fig．1　AlGaAs　MQWレーザの構造

このレーザーは、p型GaAs基板結晶にAlGaAsクラッド層、MQW活性層などをMBE成長させ、その後Znの選択拡散によってストライプ構造を形成させたものである。MQWは5個のGaAs井戸（8nm）と4個の$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$障壁（12nm）からなっているので、多数の界面を含む。これ以外にも、Znが拡散している領域と拡散していない領域の界面、金属電極とGaAs結晶との界面、絶縁膜（SiO_2）とAlGaAs結晶との界面、など多くの界面がFig．1の構造には存在する。このデバイスが期待通りの性能を発揮するかどうかは、これら界面の完全性にかかっていると言っても過言ではない。MQWの界面にだれがあれば量子準位が広がって発光はブロードなスペクトルを示すようになるだろうし、金属，絶縁膜－AlGaAs界面はレーザーの劣化に関係してくる。界面はFETにも重要である。本稿では、Ⅲ－Ⅴ化合物半導体の各種界面の問題と、それらの評価および改善の試みについて、光技術共同研究所の成果を中心に述べる。

2．ヘテロ界面の急峻性

GaAsやAlGaAsのMBE成長中に反射高エネルギー電子回折（RHEED）の強度を測定すると、周期的な振動が観察される[2]。この振動は単分子層ごとの成長に対応することが知られているが、長時間成長を続けていると、振巾は徐々に減衰し、RHEEDのコヒーレンス長の範囲内でステップが生じることを示唆している。界面におけるこのようなステップ構造は、量子井戸を試料とした低温でのフォトルミネッセンス（PL）やカソードルミネッセンス（CL）で非破壊的に評価することができる。

厚さ～50ÅのGaAs層を$Al_{0.5}Ga_{0.5}As$層ではさんだ量子井戸のPLを1．8kで測定すると、量子準位間の励起子遷移に対応する発光が観察される。この発光ピークは、通常のMBE成長ではややブロードな1本のピークであるが、界面のところで一旦成長を中断ししばらく待ってから次の層を成長させるようにすると、2本ないし3本の鋭いピークに分離することが確認された[3]。このピーク分離は、成長中断によって界面が平坦となり、単分子層テラスのサイズが励起子の半径に比べて大きくなったことによるものとして理解される（Fig．2）。



Fig．2　MBE成長中断による界面の平坦化

テラスの大きさは、細く絞った電子ビームで試料表面を走査し、エネルギー分解CLマップを描かせると観察できる。成長中断を120secとした試料では～5μm程度に達する単分子層テラスが観察されている[4]。CLによる界面の平坦さの評価は、まだ始まったばかりであるが、その結果を成長条件にフィードバックして行くことが、より良い界面を形成する上で重要である。また、このような基礎的な知見と現実のデバイス特性との相関を正確に把握することも必要であろう。

3．超格子－無秩序化領域界面

Fig．1のMQWレーザーでは、Znを～600℃で拡散することによって、超格子を選択的に無秩序化している。無秩序化領域は、超格子領域に比べて低い屈折率を持つことが知られており[5]、またZnが入ることによってp型となるので、光，電流双方をストライプ領域に閉じ込める。無秩序化領域と超格子領域の界面近傍の断面透過電子顕微鏡写真[6]をFig．3に示す。黒い線状の部分がGaAs井戸（8nm）で、白い線状の部分が$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$障壁（6nm）に対応し、無秩序化した領域と超格子との境界が徐々に変化しているのがわかる。その遷移領域の巾は～0．2μmで、Zn濃度が徐々に変化している領域に対応する。

Tadashi　NARUSAWA

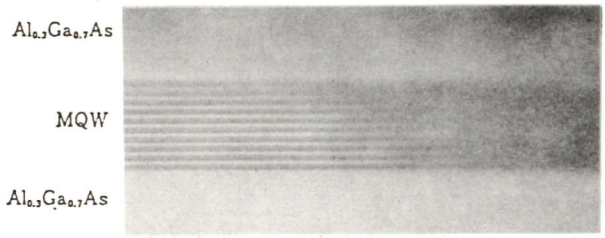


Fig. 3　Znを選択的に拡散したMQW構造の断面透過電子顕微鏡写真

最近、Si^+などのイオンビームを細く絞って（～0.1μm）マスクなしで基板の任意の領域にイオン注入する技術（集束イオンビーム注入，FIBI）が使えるようになってきた。Fig. 4[7]は、この技術によって超格子を無秩序化し、～.4μm周期の回折格子を形成した例である。AlGaAs－GaAs（各30nm）の超格子にビーム径0.2μmのSi^+イオンビーム（80keV）を格子状に打込み、その後、As圧下で850℃，1hrのアニールを行った試料で得られた。Alオージェ信号が強い領域は超格子領域、弱い領域は無秩序化領域に対応している。この場合にも、無秩序化は高温アニール時でのSiの拡散によって起こるので、拡散のメカニズム[8]、イオン注入に伴なう損傷[9]などについて詳細な理解が今後の進展にとって必要とされている。

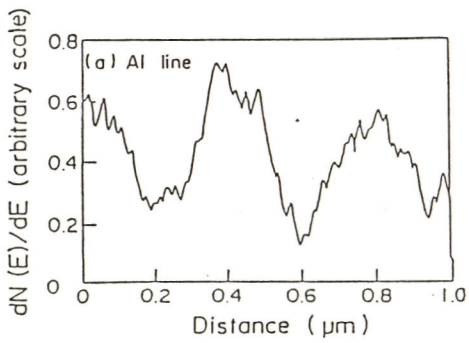


Fig. 4　Si－FIBIによる回折格子のAES線分析

4．金属，絶縁膜－化合物半導体界面

セルフアラインでMESFETを作る場合、高温アニールプロセスが入るので、化合物半導体基板と反応しない安定なショットキー電極材料が必要となる。Fig. 5は悪い例で、WSi_x電極が850℃アニールでGaAs基板と反応してしまった場合を示すRBSスペクトル[10]である。

LaB_6－GaAs界面は、XPS，RBS，電気特性などの測定によってきわめて安定であることが確認され[11]さらに試作されたMESFETもWSi_xなどに比べて良好な動作特性を示した[12]。

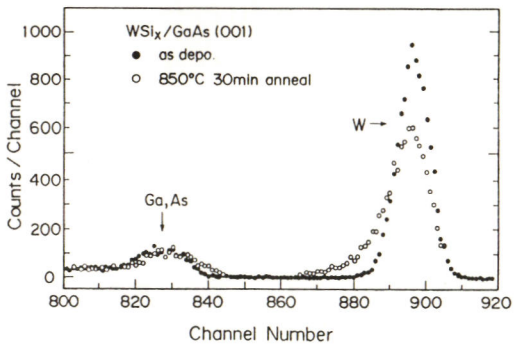


Fig. 5　WSi_x－GaAs界面のRBSスペクトル

化合物半導体デバイスではパッシベーションが大きな問題として残されているが、GaAs－絶縁膜界面の研究は遅れている。InPでは種々の絶縁膜を用いて優れた特性のMISFETが試作されている。また、InP－Al_2O_3界面では、チャンネリング法とC－V測定によって、界面準位密度が界面原子構造に強く依存する結果が得られている[13]。

以上述べてきたように、Ⅲ－Ⅴ化合物半導体を用いた光電子デバイスの問題点は界面の問題に帰する点が多い。本稿でふれたいくつかの評価法を活用して、さらに界面の解析を進めるとともに、もっと優れた評価法の開発が期待される。金属、絶縁膜については、LaB_6の例に見られるように、さらに広範囲の材料探索が必要であろう。

本稿で述べた研究は、通商産業省工業技術院の委託研究として実施されたものである。

引用文献

1）T.Fukuzawa et al.; Appl.Phys.Lett. 45 (1984) 1.
2）J.H.Neave et al.; Appl.Phys. A31 (1983) 1.
3）T.Fukunaga et al.; Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) L510.
4）福永　他　；電子通信学会，研究会資料 OQE 86-171 (1987) 51.
5）Y.Suzuki and H.Okamoto ; J.Electron.Mater. 12 (1983) 397.
6）K.Ishida et al.; Jpn.J.Appl.Phys. 24 (1985) L620.
7）K.Ishida et al.; To be published in Jpn.J.Appl.Phys.(1987)
8）中島　；応用物理　54 (1985) 1167.
9）K.Matsui et al.; Jpn.J.Appl.Phys. 26 (1987) 482.
10）Y.Uchida et al.; Jpn.J.Appl.Phys. 25 (1986) L767.
11）T.Yokotsuka et al. and Y.Uchida et al.; To be published in J.Appl.Phys.
12）S.Takatani et al.; To be published.
13）H.Ohyama et al.; To be published.

E3S7

ＭＯＣＶＤ用有機金属の高純度化

住友化学工業（株）愛媛研究所　澤　良　憲　一

１．はじめに

ＭＯＣＶＤ（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）は有機金属の熱分解を利用した薄膜成長法であり、原料がガス体であるために大面積の成長、膜の均一性および組成制御などに優れた技術である。歴史的には1959年の米国モンサント社の特許[1]に端を発し、その後、原料の高純度化や成長技術の向上によって長足の進歩を遂げ、レーザー素子の開発では一部実用化されるまでに至った。

図１に示されるように、トリメチルガリウム（ＴＭＧ）中の代表的な不純物であるSiの濃度は年を追って減少し、一方、GaAs（アンドープ）の移動度は向上している。

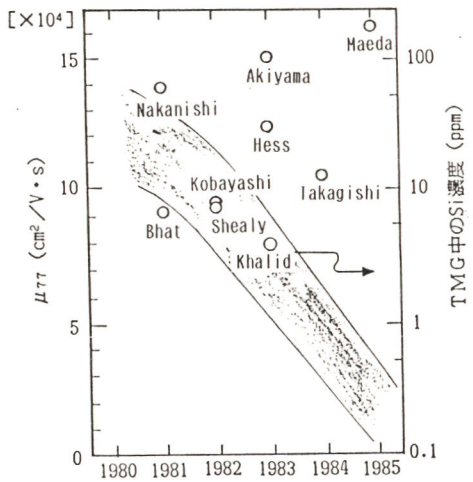


図１ ＭＯＣＶＤ成長ＧａＡｓ結晶の77K移動度およびＴＭＧ純度の推移

このように、高純度原料の出現は高品位膜の製作に少なからず寄与してきたことがわかる。本講演では高純度の有機金属を製造するための方法と製品の取扱いによる純度への影響について、Ⅲ族有機金属に関する具体例をあげて説明する。

２．合成ルートと不純物の挙動

有機金属もその応用分野によって問題とされる不純物の種類は異なってくるが、Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体では膜の電気特性などに影響を及ぼす不純物としてSi，Sn，Ge，C，S，Zn，Mg，O，Cu，Mnなどがある。したがってⅢ族およびⅤ族の有機金属の製造にあたっては、これらの不純物が混入しないように十分な配慮が必要である。

図２にⅢ族有機金属の製法を示した。一般的には金属または金属ハロゲン化物が原料として使用される。Ⅲ族に限らず高純度品の合成で考慮すべき点は、高純度原料を使用することはもちろんであるが、製品の沸点と原料、副生成

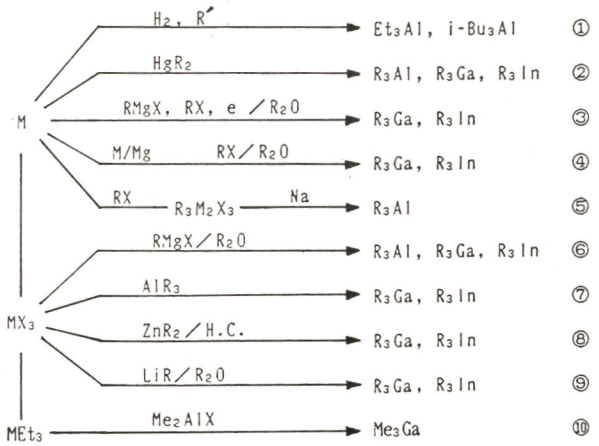


図２ Ⅲｂ族有機金属の製法

物の沸点との温度差ができるだけ大きな反応系を選択することが大切である。そうすることにより、代表的な製造法である蒸留での不純物の分離除去が容易となる。

Fedrovら[2]はＴＭＧの合成において、原料のGa化合物にZnを添加して二種類の方法で合成し、Znの製品への混入度合を調べている。（表１）

表1 ＴＭＧ合成ルートの違いによるＺｎの混入度合

ＴＭＧ合成法	不純物（Zn）含量（mol%）		分離度
	出発原料中	ＴＭＧ中	α
④ＧａＣｌ／Ｍｇ＋ＭｅＩ	9.0 (asZn)	1.7	5.3
⑦$GaCl_3$＋Me_3Al	2.3 ($asZnCl_2$)	0.000096	23500

＊）α＝（原料中のZn濃度）／（製品中のZn濃度）

製品中のZn含量は⑦の方が④よりも圧倒的に少ない。これは副生したZnのメチル化合物が$GaCl_3$と錯体を形成し、不揮発化するためとしている。また④では揮発性のヨウ化メチル（ＭｅＩ）や含酸素溶媒（エーテル）が蒸留時にＴＭＧに混入する可能性があることを指摘している。

Jonesら[3]は図２の③のようにGaメタルを電極にしてグリニャール試薬を電気分解し、生成したＴＭＧと溶媒（エーテル）の配位化合物（$Me_3Ga \cdot OR_2$）を加熱分解させながら蒸留することにより高純度のＴＭＧを得ている。しかしこの方法では溶媒の混入が心配である。

このほか、Lokhovら[4]は④の方法でトリエチルインジウム（ＴＥＩ）を合成した時の金属不純物の挙動について報告している。

３．精製法

最も一般的な方法は精密蒸留である。Kutinら[5]は石英コイルを充填した蒸留塔でＴＭＧを蒸留し、不純物除去効果を

K．Sawara

調べている。表２に示されるように、Cu，Si，Znが相対的に分離しにくいようである。

表２ TMGの蒸留精製効果

（単位：ppm）

	Cd	Zn	Al	Si	Cu
蒸留前	3540	410	187	270	53
蒸留後	108	36	12	25	9
分離度 α	32.7	11.4	15.6	11	5.9

○蒸留塔；12mmφ×1500Hガラスカラム，石英コイル充填
○分析法；分光分析

Hessら[6]は由来の異なる二種類のTMG を蒸留し、不純物の分析はもとより、実際にＭＯＣＶＤで成長させたGaAs膜の電気特性の変化を調べている。表３に蒸留前後のキャリア濃度（n77 ）と移動度（μ77）を示した。Ａ，Ｂともに蒸留後はキャリア濃度が低下しており効果が認められるが、その度合はTMG の製法の違いにより異なることが指摘されている。

表３ 二種のＴＭＧの性能比較

評価 ＼ TMG		A	B
購入品	n_{77} (cm^{-3})	2.9×10^{15}	2.4×10^{14}
	μ_{77} ($cm^2/V\cdot s$)	29800	87500
精製品*)	n_{77} (cm^{-3})	3.8×10^{14}	5.5×10^{13}
	μ_{77} ($cm^2/V\cdot s$)	76200	68400

＊）蒸留塔；12mmφ×1000H，石英ヘリコイル充填

蒸留以外の精製法には吸着や変性蒸留などがある。前者の例としてアルキルアルミニウムをシリカゲルと接触させて微量の遷移金属不純物を除去する方法[7]や有機金属の一部分を加水分解して生成した固体析出物に不純物を吸着させて除去する方法[8]などがある。また後者の例として、Ⅲ族有機金属がエーテルやアミンなどのルイス塩基と配位化合物を形成する性質を利用して、いったん有機金属を高沸化して低沸不純物を除去した後、配位化合物を加熱分解しながら有機金属を蒸留回収する方法がある。

４．原料純度と膜の特性

原料純度が膜の特性にどのような影響を及ぼすかを明確にした報告は比較的少ない。それはＣＶＤにおける成長パラメーターが多く解析が困難であること、あるいは特定不純物に着目しても製法の違いなどにより他の不純物の影響が無視できないことなどの理由があげられよう。

表４にはTMG 中のSi，Fe，Cu，Zn，Snの濃度とGaAsの電気的特性の例を示す。

表４ TMG純度とＧａＡｓの特性

		Jones[3]	中西[9]	前田[10]
TMG中の不純物 (ppm)	Si	<0.5	11	<0.5
	Fe	<0.5	1.7	<0.2
	Cu	<0.5	—	<0.2
	Zn	<0.5	0.1	<0.2
	Sn	<0.5	—	<0.2
n_{77} (cm^{-3})		1×10^{15}	1.9×10^{14}	3×10^{13}*)
μ_{77} ($cm^2/V\cdot s$)		53000	99000	163000*)

＊）未補正（μ_{77}は光照射下の値，暗条件ではμ_{77}＝154000）

Jones らは５元素とも 0.5ppm 以下のTMG を用いたにもかかわらず良い膜を得ていない。この原因として、TMG の製造に使用した溶媒のエーテルの混入などの影響が考えられる。一方、中西らはSiとFeが比較的高濃度のTMG を用いても高移動度の膜を得ている。これはおそらく、SiとFeの不純物の大部分が不揮発性のものであったと推察される。

このように、膜特性の良し悪しは単に原料中の不純物の濃度だけではなく、不純物の形態によって大きく影響されるものと考える。すなわち最も影響度が大きいのはＭＯ－ＣＶＤの性格上、揮発性不純物であると言えよう。前田らは有機性Siができるだけ取込まれないように配慮して製造されたTMG を用いて高純度のGaAsを得ることに成功した。

５．各種有機金属の純度

現在のところ、有機金属にはメーカー間の統一的な品質規格はない。しかし純度はメーカーによって差はあるものの、年々向上する傾向にある。TMG などのⅢ族有機金属は膜特性の点から見れば、ほぼ満足するレベルに到達したと言えよう。種類によって差はあるが、最近はSi，Fe，Cu，Zn，Snなどの不純物が 0.1ppm 以下のものも得られるようになった。

表５には参考までに当社の主な製品の分析例を示した。

表５ 住友化学の主な有機金属の分析例

略称	化学式	不純物元素（ppm）				
		Si	Fe	Cu	Zn	Sn
TMG	$(CH_3)_3Ga$	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
TEG	$(C_2H_5)_3Ga$	<0.5	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
TMA	$(CH_3)_3Al$	<0.5	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
TEA	$(C_2H_5)_3Al$	<1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
TMI	$(CH_3)_3In$	<1	<1	<1	<1	<1
TEI	$(C_2H_5)_3In$	<1	<1	<1	<1	<1
DMZ	$(CH_3)_2Zn$	<1	<1	<1	<1	<1
DEZ	$(C_2H_5)_2Zn$	<1	<1	<1	<1	<1

○分析は原子吸光法，不純物濃度はメタル基準

このほか、保存容器中の製品の取扱いにおける純度への影響および分析法については当日説明する。

６．おわりに

ＭＯＣＶＤは前述したその優れた特長を生かして、ますます応用分野は広がるものと予想される。来たるべき時代に備えて我々有機金属メーカーは、今後とも既存製品のより一層の高純度化と新しい製品の開発に力を注いでゆきたい。

引用文献

1) モンサントケミカル：特公昭38-7709
2) V.A.Fedrov et al：Zh.Prikladnoi Khim.,48,1810 (1975)
3) A.C.Jones et al：J.Crystal Growth,68,1 (1984)
4) N.S.Lokhov et al：Zh.Prikladnoi Khim.,53,1163 (1980)
5) A.M.Kutin et al：Zh.Fizi.Khim.,51,511 (1977)
6) K.L.Hess et al：J.Electron.Mater.,11,1115 (1982)
7) 住友化学：特公昭60-4194
8) 住友化学：特開昭59-148790
9) 中西ら：J.Crystal Growth,55,255 (1981)
10) 前田ら：第46回応用物理学会予稿，2a-E-3,p.612 (1985)

F 会場

F 101～F 132
F 201～F 212
F 301～F 329

F 101

電気化学的吸着による酵素薄膜の形成とその応用

（東工大　工）相澤益男，○千葉恒雄，篠原寛明

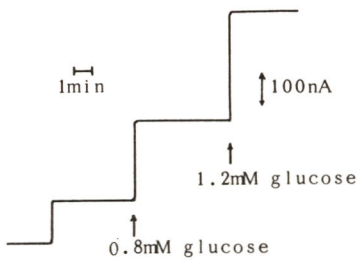
1．演者らは、グルコースオキシダーゼ（ＧＯＤ）あるいはカタラーゼなどの酵素を含む溶液に電極を挿入し、直流電界を印加すると電極表面に酵素が吸着し、薄膜を形成することを見出した。[1] このような現象は、電気化学的吸着によって酵素の分子膜を容易に作成できることを示唆している。とくに、この方法は酵素を用いたバイオセンサの作成技術として、きわめて有効であると考えられる。本報では、電気化学的吸着法で作成したＧＯＤ薄膜を利用した酵素センサを構成し、本法の有効性と酵素薄膜の特性を明らかにする。

2．ＧＯＤを含む硫酸酸性水溶液およびリン酸緩衝液を、酵素薄膜作成の基礎液とした。酵素薄膜作成の基盤としては、白金板($0.5\times0.5cm^2$)、白金ディスク(0.22 cm)、In_2O_3 蒸着透明電極などを用いた。対極、参照極として、白金板電極、銀・塩化銀電極をそれぞれ用いた。酵素薄膜の作成は、定電位で行った。

ＧＯＤ薄膜を白金ディスク表面に形成し、グルコースセンサとした。ＧＯＤ薄膜においてグルコースが酸化され、H_2O_2が生成するので、ディスク電極を ＋0.6 V vs. Ag/AgClに設定し、H_2O_2の酸化電流を検出した。

3．白金電極におけるＧＯＤの電気化学吸着量は、酸性領域でもっとも顕著に認められた。そこで、硫酸酸性水溶液（pH 3.0)を基本として、ＧＯＤ薄膜を作成した。ＧＯＤ電気化学吸着の電位依存性を検討したところ、0.1～0.6 Vの電位領域ではほとんど電位依存性が認められなかったが、0.6 V より正の電位領域では、電気化学吸着が減少した。しかし電極表面からの脱着等を考慮し、グルコースセンサ用のＧＯＤ薄膜は pH 3.0、0.9 V で電気化学吸着して作成することとした。

pH 3.0、0.9 V で白金ディスク表面にＧＯＤ薄膜を形成し、グルコースセンサとしての特性を検討した。対極を白金とし、白金ディスク電極の電位を0.6 V vs.Ag/AgClに設定して、H_2O_2酸化電流を測定した。ＧＯＤ薄膜を試料溶液に直接接触させて、グルコースに対する応答性を検討したところ、極めて早い応答を示すことが明きらかとなった。種々のグルコース濃度における応答特性を図に示す。試料注入後、1～2秒間で定常電流に達している。従来報告されているグルコースセンサの応答速度は10秒程度であるので、著しく応答速度が向上することが示された。



Glucose-response of a GOD-Pt electrode.

1) 相澤，千葉，篠原：電気化学協会86年秋季大会講演要旨集 p.94(1986).

M.Aizawa, T.Chiba, H.Shinohara

F 102

白金黒微粒子電極に薄膜状固定化して得られる酵素電極の基本特性

（国立リハビリセンター研究所，住友セメント中研[*]）　　碇山義人，山内　繁，○行足智明[*]，潮田博夫[*]

1．　最近カーボンファイバーやＦＥＴをもとにしたミクロセンサに関する研究が盛んである．　とくにバイオセンサのミクロ化のためには，トランスデューサのミクロ化，および酵素膜の薄膜小型化が必要と考えられる．我々は既に酵素膜の電着法による超薄膜化の手法を開発した[*]．

本報では電気化学的手法で多孔性担体電極を成長させ，ついで酵素分子を電極のポア内部にとり込むことを特徴とする新しいミクロバイオセンサについて報告する．

2．　電極として電気化学的手法で容易に多孔性を付与できる白金黒ミクロ電極に着目した．　すなわち，白金線（ϕ=50 μm,200 μm）をソーダガラスに封入後，先端をアルミナ粉末で研磨して平滑白金電極を作製した．白金黒の電析は定電流法で行った．　たとえば，径２００ μm の白金電極では，－２０ μA で２分間ついで－３０ μA で５分間通電し表面に白金黒を析出させた．　電解液は酢酸鉛０．０３％を含む３％の塩化白金酸溶液を用いた．　得られた白金黒電極を蒸留水でよく洗浄した後，グルコース酸化酵素（110 u/mg）のリン酸緩衝液（50 mg/mL）に浸漬し，白金黒電極内部に酵素を含浸させた．　ついで，５％の牛血清アルブミンを含むリン酸緩衝液（pH 6.8）に電極を浸漬し，続いて１％のグルタルアルデヒドを含むリン酸緩衝液（pH 6.8）中で架橋処理し，電極表面にアルブミンの薄膜を形成させた．　以上の操作で調製した電極を５％のアルブミン中に一昼夜保存したのち，リン酸緩衝液（pH 6.8）で一昼夜撹拌洗浄した．

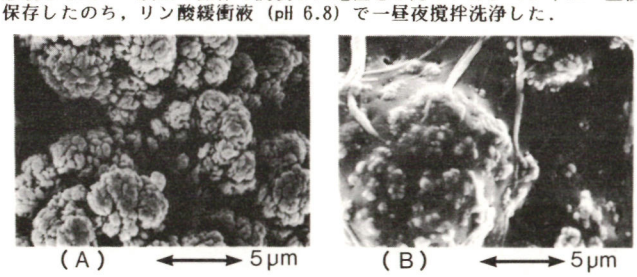


Fig. 1　SEM observation of platinized platinum (A) and enzyme-entrapped platinized platinum (B).

Y.Ikariyama, S.Yamauchi, T.Yukiashi, H.Ushioda

本センサの基本特性は，酵素担持白金黒電極の電位を０．６ Ｖ (vs Ag/AgCl) に設定して調べた．

3．　本法で調製した白金黒電極および酵素担持白金黒電極の電顕観察像を図１に示す．　白金黒の微粒子の内部に細かいポアがあることがわかる[図1 (A)]．　一方酵素を担持させた電極では表面にアルブミンの薄膜（膜厚数百Å）が形成されているのが観察された[図1 (B)]．酵素分子は白金黒微粒子内のミクロポア内に担持あるいはアルブミン薄膜内に固定化されているものと思われる．

つぎに，本センサー（ϕ=200 μm）の応答特性を調べた．センサーをリン酸緩衝液（pH 6.8）に浸し，撹拌しつつ各種濃度のグルコースを添加した．　グルコース添加後，直ちにセンサー出力は上昇し３秒以内に一定となった．　グルコース濃度とセンサー出力との関係を調べたところ，図２に示す検量線が得られた．すなわち，グルコース １ μM～１０mM の広い濃度範囲でよい直線性が得られた．

以上の結果は，酵素を電極内部に担持させうるような手法を取ることによって，極めて迅速にして，しかも高感度のバイオセンサーが作製できることを示している．　さらに，本法の原理はバイオセンサーのミクロ化，多機能化をも可能にするものと考えられる．

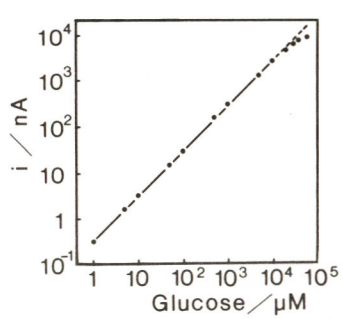


Fig. 2　Calibration curve for glucose.

[*] 碇山義人，山内　繁，行足智明，潮田博夫，日本化学会第５４春季年会予稿集（１９８７）．

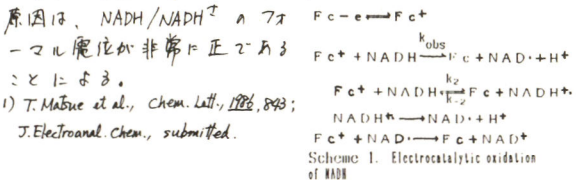
F 103　電気化学的手法を用いたNADH酸化反応の解析

（東北大学工学部）°末永智一，須田正之，内田勇　（東北大学薬学部）長哲郎

1．NADHは補酵素として様々の生体内酸化還元反応に関与しており，その酸化反応には興味が持たれている。電極反応においてもNADHは酸化されるが，直接酸化のためには大きな過電圧を要する。本研究ではフェロセン類をメディエーターとしたNADHの電解触媒酸化反応について詳細に検討し，NADHの酸化反応に関する検討を行なった。[1)]

2．測定にはサイクリックボルタンメトリー（CV）を用いた。使用したフェロセン誘導体はフェロセニルメタノール（FM），フェロセンカルボン酸（FCA），フェロセニルメチルジメチルアミン（FDMA）およびフェロセニルメチルトリメチルアンモニウム（FA^+）である。これらフェロセン誘導体を用いた場合のNADHの触媒酸化電流値をデジタルシミュレーション法を用いて定量的に解析することにより，各パラメーターを決定した。

3．図1に4種のフェロセン類を用いた場合のCV図を示した。NADHを電解液中に添加すると酸化電流が増大し，電解触媒的にNADHが酸化されていることがわかる。触媒効果は明らかにフェロセン類の半波電位（$E^{1/2}$）に依存し，$E^{1/2}$が正であるFA^+は大きな触媒効果を示したが，$E^{1/2}$が比較的負であるFMの触媒効果は非常に小さかった。フェロセン類を用いたNADHの電解触媒酸化反応はスキーム1に示した機構により進行すると考えられる。触媒電流値を解析し，各フェロセン類に対してk_2を決定し，$E^{1/2}$に対してプロットすると図2のようになる。$\log k_2$と$E^{1/2}$は良好な直線関係を示し，その傾きは$1/63\ mV^{-1}$であった。これは拡散律速過程で予想される値$1/59\ mV^{-1}$とほぼ一致する。この直線を拡散律速限界$\log k_{diff} = 9.5$へ補外することにより$NADH/NADH^+$対のフォーマル電位1.02 V vs. NHEを得た。$NADH/NAD^+$対のフォーマル電位は−0.32 V vs NHEであるので，両酸化還元対のフォーマル電位差は実に1.34 Vとなる。NADHを直接酸化するために要する大きな過電圧の原因は，$NADH/NADH^+$のフォーマル電位が非常に正であることによる。



Scheme 1. Electrocatalytic oxidation of NADH

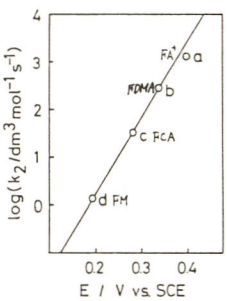


Fig. 2. A plot for log k_2 vs. $E_{1/2}$.

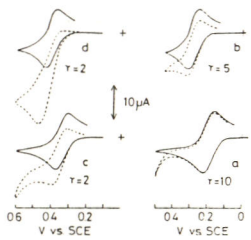


Fig. 1. Cyclic voltammograms of ferrocene derivatives in the absence (——) and presence (---) of NADH at pH 7.0.
a; FA^+, b; FDMA, c; FCA, d; FM. γ; Ratio of initial concentration of NADH to that of ferrocene derivatives. Scan rate; 0.05 V s^{-1}.

Tomokazu MATSUE, Masayuki SUDA, Isamu UCHIDA, Tetsuo OSA

F 104　ジアフォラーゼ修飾電極上でのNAD^+の電解触媒還元

（東北大学工学部）°末永智一，須田正之，内田勇　（東北大学薬学部）長哲郎

1．NAD^+を電気化学的に還元することは可能であるが，この場合にも大きな過電圧を要し，また一般には$NAD^+ \rightarrow NADH$の反応は進行せず，生成物は二量体である。これは下式に示すようにNAD^+の一電子還元により生成したNAD·が二量化反応を起すためである。本研究ではジアフォラーゼを用いることにより二量化反応を抑制し円滑にNADHを生成するシステムについて検討した。

$$NAD^+ + e \longrightarrow NAD\cdot \xrightarrow{\text{dimerization}} \tfrac{1}{2}\ NAD_2$$

2．サイクリックボルタンメトリー（CV）は作用電極としてグラッシーカーボン（GC）を使用し，25°Cで行なった。マクロ電解にはGC板あるいはグラファイト板を使用し，アルブミン-グルタルアルデヒド法によりジアフォラーゼを電極表面に固定した。一定時間毎に電解液をサンプリングし，液体クロマトグラフィーにより生成物を分析した。

3．図1にメチルビオロゲン（MV^{2+}）のCV図を示した。電解液にNAD^+を添加すると第2波の還元電流が増加し，電解触媒的にNAD^+が還元されていることを示している。逆走引における0.2 Vの酸化ピークは$NAD_2 - 2e \rightarrow 2\,NAD^+$に起因しており，NADHの酸化ピークは認められなかった。これにジアフォラーゼを共存させると第2波はさらに増大し，0.6 VにNADHの酸化に起因するピークが現われた。この場合には0.2 Vの酸化ピークは認められなかった。これらの現象からスキーム1に示す反応が推定される。次いで，マクロ電解を行なった。グラファイトを作用電極とし，1 mM MV^{2+}，2 mM NAD^+存在下で−1.0 V vs SCEにて定電位電解を行ない，たが，NADHは全く生成しなかった。しかし，ジアフォラーゼ修飾電極を用いた場合には図2に示すように同条件下でNADHが生成した。この場合にはNAD_2はほとんど生成せず，電極表面に固定されたジアフォラーゼが効率的に$MV^{+\cdot}$とNAD^+の間の電子移行を触媒していることが明らかとなった。

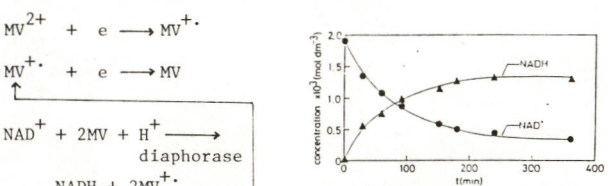


Fig. 1. Cyclic voltammograms for 0.5 mM MV^{2+}(a), (b); (a) + 1.0 mM NAD . (c); (b) + 30 U diaphorase.

$$MV^{2+} + e \longrightarrow MV^{+\cdot}$$
$$MV^{+\cdot} + e \longrightarrow MV$$
$$NAD^+ + 2MV + H^+ \xrightarrow{\text{diaphorase}} NADH + 2MV^{+\cdot}$$

Scheme 1

Fig. 2. Dependence of NAD^+ (●) and NADH (▲) concentrations on electrolysis time.

Tomokazu MATSUE, Masayuki SUDA, Isamu UCHIDA, Tetsuo OSA

F 105

分極性油水界面リン脂質単分子膜の電気二重層構造

京都大学農学部　仲西正寿，垣内隆，前田広景，千田貢

［目的］ 生体膜やリポソームなど生体膜モデル系の膜近傍におけるイオン分布、各種の物質と膜との相互作用、膜を横切るイオン透過などについての定量的な知見はこれまでのところ限られている。本研究は界面の電気的状態が明確な分極性油水界面に吸着ないし展開したリン脂質単分子膜の電気二重層構造を明らかにすることを目的とする。

［方法］ 0.1 Mテトラペンチルアンモニウムテトラフェニルボレートのニトロベンゼン溶液（10％の3:2トルエン・クロロホルム溶液を含む）に溶かした鎖長のことなる種々のフォスファチジルコリンおよびフォスファチジルエタノールアミンをかえ、0.1 M LiCl水溶液と接触させた。界面電位差を四電極式または二電極式ポテンショスタットで規制した条件下で界面張力（画像処理技術を用いる懸滴法）および界面インピーダンス（位相選択式交流ポーラログラフ法）により、それぞれ電気毛管曲線および微分容量－電位曲線を測定した。

［結果］ 図1は油相中に種々の濃度のジラウロイルフォスファチジルコリン（DLPC）を加え充分に吸着平衡に到達せしめてから測定した電気毛管曲線である。界面張力はDLPC濃度とともに大きく低下し、また零電荷点（PZC）は負電位方向（水相側負）にシフトした。E＝0.24 VではDLPC濃度が10 μM以上で飽和単分子膜が形成され、その密度は0.93 nm^2/分子であった。これは微分容量測定から求めた値（0.73 nm^2/分子）よりやや大きいが、気液界面におけるDPPC単分子膜の気体膜から液体膨張膜への転移点の面積とほぼ等しく、DLPC膜の状態は液体膨張膜の状態にあることを示している。

この飽和DLPC単分子膜によるPZCのシフトは170 mVであり油相正、水相負の電位差が生じる。この電位差はDLPC分子の双極子イオン部分の配向や溶媒双極子の脱着では説明できない。PZCのDLPC濃度およびLiCl濃度依存性からこのシフトにはLi$^+$イオンのリン脂質膜の極性基部分への特異吸着が大きく寄与していることが明らかとなった。

DLPC単分子膜に100 mV以上の水相正、油相負の電位をかけると膜は急激に不安定になりDLPC分子の界面からの脱着、膜の破壊がおこった。この現象はより長鎖のPCでも観察された。他方、膜にこれと逆方向に数100 mV電位差を加えても膜は安定であり、電位差に対する膜の安定性は電位の向きについて著しく非対称であった。

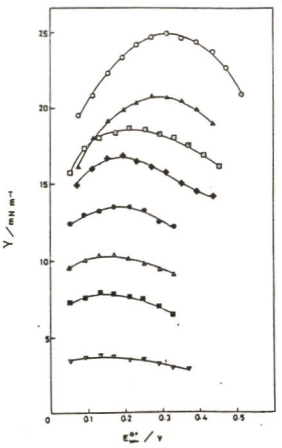


図1　DLPCの電気毛管曲線
0（○），0.5（▲），1（□），2（◆），5（●），10（△），20（■），50（▽）μM dm^{-3} in nitrobenzen.

Nakanishi Masatoshi, Kakiuchi Takashi, Maeda Hiroaki, Mitsugi Senda

F 106

分極性油水界面におけるフォスファチジルエタノールアミン単分子膜のイオン透過性

京都大学農学部　垣内隆　小谷充慶　仲西正寿　千田貢

［目的］ 分極性ニトロベンゼン－水界面に配向したフォスファチジルコリン（PC）単分子膜は炭化水素鎖が14以下では一分子あたりの占有面積が0.7～0.9 nm^2の液体膨張膜状態の単分子膜を形成する。このPC膜は膜を横切るイオン移動反応を全く阻害しない。一方フォスファチジルエタノールアミン（PE）は極性基のサイズがPCより小さく気液・油水界面でPCより密な単分子膜を作り、また相転移温度も50℃と高いなどその膜の物理化学的性質がPCと異なることが知られ、この相違は生体膜中でも大きな役割を果していると考えられている。本研究ではニトロベンゼン－水界面にジラウロイルフォスファチジルエタノールアミン（DLPE）単分子膜を形成し、その膜の形成条件、イオン透過性を調べることを目的とする。

［方法］ 0.1 Mテトラペンチルアンモニウムのニトロベンゼン溶液にDLPEを加え、0.1 M LiCl水溶液と接触させて界面インピーダンスを位相選択式交流ポーラログラフ法で測定した。また界面に既知量のDLPEを直接展開する展開法もおこなった。

［結果］ DLPEは10 μM以上の濃度で飽和単分子膜を作る。この膜の二重層容量は5 μF cm^{-2}で、同一鎖長のPC膜の½以下であった。この値は液体凝縮膜を作る炭化水素鎖18以上のPCの場合と近い。膜が安定な電位領域はDLPCよりも正側（水相正側）に約0.1 V広い。展開法により作った膜の微分容量 vs 展開量曲線は0.83 nm^2および0.50 nm^2の二カ所に折れまがりを持つ。この結果より、DLPE膜はニトロベンゼン－水界面で膨張膜から凝縮膜への転移をおこすことが明確となった。この相転移は吸着法で膜形成にともなう微分容量の時間変化からも明らかとなった。被覆率の低い段階ではDLPEの拡散支配で膜が形成されていくが、密度が1 nm^2/分子以上では微分容量の時間変化はDLPEの油相中の濃度に依存しなかった。この過程では膜内での膨張膜→凝縮膜への相転移が律速になっていると考えられる。

テトラエチルアンモニウムイオン（TEA^+）の水相から油相へのイオン透過に対するDLPE凝縮膜の効果を調べた。25℃ではDLPC膜は標準イオン移動速度定数k_0を全く変化させないことがわかっているが、DLPE膜はTEA^+イオンのk_0を20％減少させた。DLPE膜のイオン透過阻害の程度は、温度に依存する。30℃以上では、k_0は膜の存在によって影響をうけないが5℃では1/3に減少した。

水相側にLiOHを加え、pH＝12.7とするとDLPE飽和単分子膜の容量値は7 μF cm^{-2}に上昇し、また膜が安定な電位領域が50 mV正（水相正）にシフトした。このことはDLPEのアミノ基がH^+を失い分子が全体として負の電荷を帯びることによるものと考えられ、単分子膜中のDLPE分子の極性基部分が水相側に露出していること、膜中のDLPE分子間の静電反発の増大により、膜の密度がより小さくなることを示している。この膜はTEA^+イオンの透過性を妨げない。

温度、コレステロール添加の効果についても報告する。

Kakiuchi Takashi, Kotani Mitsuyoshi, Nakanishi Masatoshi, Senda Mitsugi

F 107

グルコン酸デヒドロゲナーゼ電極におけるバイオエレクトロカタリシス過程の解析

(京都大学農学部)・池田篤治、三木功次郎、伏見文良、千田貢

(目的) 電極表面を酸化還元酵素で修飾して、電極自身が電子受容体又は供与体となるようにした電極では、基質のエレクトロカタリティックな酸化又は還元が可能となる。我々は酵素修飾p-ベンゾキノン(BQ)ねり込みカーボンペースト電極(CPE)がこのような機能を有することを示した[1]。ここでは細胞膜由来のグルコン酸デヒドロゲナーゼ(GADH)を固定化したBQ-CPEの場合を例にとって、この型の電極でみられるバイオエレクトロカタリシス過程の解析について報告する。

(方法) BQ-CPEをGADH溶液中10分間保持し、表面に(0.09 cm²) GADHを非可逆吸着させた電極〔GADH-BQ-CPE〕と、一定量のGADH液(5~20 μl)を電極表面に添加、溶媒蒸発後その表面を透析膜(厚さ20~60 μm)で覆った電極〔膜被覆-GADH-BQ-CPE〕を作成した[1]。電気化学測定: 0.1 mol/dm³ 酢酸緩衝液(PH 4.5)中のグルコン酸(GlcA)に対する電極の電流応答を三電極方式で溶液かくはん下25°Cで測定した。

(結果) GADH-BQ-CPE. 定常限界酸化電流I(+0.4 V vs SCEでの値)のGlcA濃度および酵素層中のBQ量依存性は(1)式で合理的に説明できた。$I/I^{max} = 1/(1+(K_M'/{}^{\circ}C_0)+(K_S'/C_S))$ ---- (1)

ここでI^{max}は最大電流、K_M', K_S'はそれぞれBQ, GlcAの見かけのミハエリス定数、${}^{\circ}C_0$, C_Sはそれぞれ電極/酵素層界面でのBQ濃度、酵素層/溶液界面でのGlcA濃度である。電流-電圧曲線も(1)式を用いて得られる式で説明できた。膜被覆-GADH-BQ-CPE. I(0.4 V)のGlcA濃度依存性は(1)式で説明できず、酵素固定量が多いほど、また膜厚が厚い程Iはミハエリス定数K_Sをこえて、より高濃度まで直線的に増大した。酵素層内での基質の拡散および膜中の基質透過速度を考慮したモデルを用いると、これらの影響をそれぞれ表わす2つのパラメータのおよびP_mの値を用いて$I/I^{max} \sim {}^{\circ}C_S/K_S$の関係($K_M/{}^{\circ}C_0 \ll$の場合)を求めることができる。$I^{max}$, K_S, のおよびP_mに適切な値を用いることによって、実験結果をこのモデルで合理的に説明できた。図1に酵素固定量の異なる3つの電極(膜厚20 μm, 酵素量 a:5, b:10, c:20 μl)での$I/I^{max} \sim {}^{\circ}C_S/K_S$曲線の実験結果($K_S \approx K_S'$とし$I^{max} = \lim_{1/C_S \to 0} 1/I$とした)と、適切なの、$P_m$の値($C_S/K_S \ll 1$の条件での実験によって評価した)を用いて数値計算で求めた対応する曲線(実線)を示した。(${}^{\circ}C_S$は被覆膜/溶液界面での濃度。ここではバルク濃度に等しい)

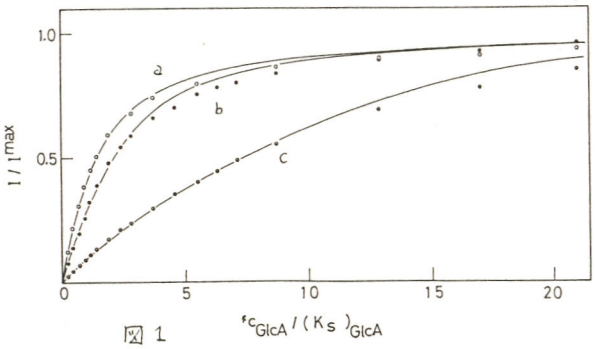


図 1

1) M. Senda et al. Analytical Sciences, 1986, 501

T. Ikeda, K. Miki, F. Fushimi, M. Senda

F 108

アポ酵素カラムを用いる微量銅イオンのバイオセンシング

幾徳工業大学・工学部・工業化学工学科　佐藤生男，南部俊成

1．目的　固定化金属酵素カラムと触媒活性検出デバイスとを心臓部とするＦＩＡ（フローインジェクション分析法）システムは，原理的に重金属イオンのバイオセンシングに適用できることを報告してきた[1~3]。

ここではアスコルビン酸オキシダーゼ(以後A.S.O.D.と略す)を銅イオンの選択的レセプター素子として用い，電気化学的に触媒活性を検知するセンシングシステムの特性について報告する。

2．計測原理と方法

2.1 原理　金属酵素はその活性部位に特定の金属イオンが結合した状態（ホロ酵素）で，初めて触媒活性を発揮できる。このホロ酵素にキレート剤を作用させて金属イオンを除去すると，不活性なアポ酵素が得られる。そこで一定量のアポ酵素に金属イオンを賦与すると，その賦与量に対応して活性が回復する。したがって，酵素活性の回復率を指標とすることで，アポ酵素に添加された金属イオンの量を計測できるものと考えられる。

この計測法はレセプター素子としての金属酵素を適宜選択することで，各種重金属イオンを直接，特異的に定量できる特長を有す。また酵素を固定化（素子化）し，カラムに充塡後，フローシステムに組み込むことで，連続的再使用が可能となり，各種計測分野への応用が期待される。

2.2 方法　多孔性ガラス(C.P.G.)を担体として，共有結合法により調製した固定化A.S.O.D.を微小プラスチックカラムに充塡し，Fig.1 の計測システムに装着した。銅(Ⅱ)イオンの計測は

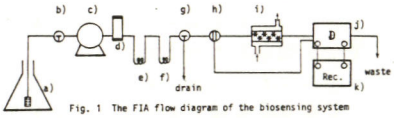


Fig. 1 The FIA flow diagram of the biosensing system with use of the apoenzyme column

a) carrier reservoir (0.05 M phosphate buffer, pH 5.6); b) three way valve; c) peristaltic pump (flow rate 1.0 ml/min); d) damper; e) rotary injection valve (0.5 ml for Cu^{2+} or 1.0 ml for the chelating agent); f) rotary injection valve (0.1 ml for ascorbic acid); g) three way valve; h) switching valve; i) immobilized ascorbate oxidase column* with water jacket (* 0.26 ml, 30.0°C); j) O_2 probe connected with potentiostat); k) recorder.

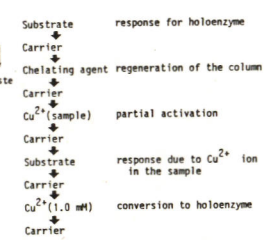


Fig. 2 Schematic presentation of the assay procedure for the biosensing system

Fig.2 に示した手順にしたがって行ない，アスコルビン酸の酸化反応で消費される酸素量を酸素電極で検知し，酵素活性の指標とした。

3．結果　酵素カラムのアポ化に要するキレート剤（ジエチルジチオカルバミン酸塩）の通液量や，活性の回復率に及ぼす銅(Ⅱ)イオン液の濃度等について検討した。その結果，既報の熱量法[1]や吸光光度法[2]により酵素活性を検出し，回復率を求めた場合と同様であり，n mol レベルでの銅(Ⅱ)イオン計測の可能性が認められた。

文献
1) 佐藤生男，木村伸一，手良村知央，第5回化学センサ研究発表会 講演要旨集　21頁(1986年) 東京
2) 佐藤生男，木村伸一，南部俊成，第6回フローインジェクション分析研究会講演会　講演要旨集　2頁(1986年) 東京
3) I. SATOH, K. IKEDA, N. WATANABE. Proceedings of the 6th Sensor Symposium. p. 203(1986) Tsukuba

Ikuo SATOH, Toshinari NAMBU

F 109

コレステロール測定センサー

(旭電化*、東工大資源研) 亀田裕子*・軽部征夫・早出広司

1、目的 臨床検査分野では、血中コレステロール測定は動脈硬化の診断に極めて重要であり今までいくつかのコレステロールセンサーが開発されてきた。本研究では、白金電極とコレステロールオキシダーゼ(COD)を組み合わせてコレステロールセンサーを構築した。すなわち白金電極の電極表面と親和性がよいPVA-SbQを用いて酵素を固定化し、コレステロールセンサーを製作し、その特性を検討した。

2、実験 電極材料としては白金板を使用した。この白金板上に酵素を以下のような方法で固定化した。

光架橋化性のポリマーであるPVA-SbQ(1)にCODを混和した後、電極表面に塗布しこれに紫外線を照射することによって酵素固定化膜を製作した。

この酵素固定化電極を作用極とし、対極として白金板、また参照電極として飽和甘コウ電極を用いた。これらをポテンシオスタット・レコーダーに接続してコレステロールセンサーシステムを製作した。(Fig. 1) 700mVの電位をかけ基質であるコレステロールを添加し、その時生成する過酸化水素を電流値として測定し、コレステロール濃度を求めた。

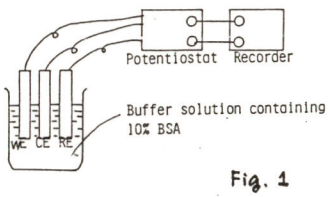
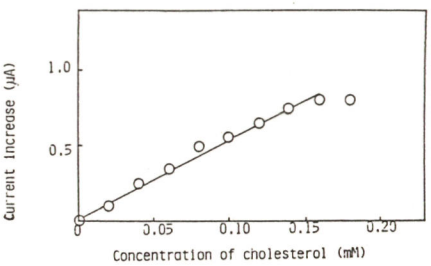


Fig. 1

3、結果 Fig. 1に示す装置を用い電位を+700mV(過酸化水素が酸化される電位)に保持した。既知濃度のコレステロールを添加しこのコレステロールセンサーの検量線を作成した。その結果、コレステロール濃度0.02-0.16mMの範囲で電流値との間に直線関係が得られた。(Fig. 2) センサーの応答は約3分間であった。またこのコレステロールセンサーのpHについて検討したところ、pH7.0で最大応答が得られた。温度について検討したところ40℃で最大応答が得られた 42℃以上において急激な応答値の低下が見られたが酵素は失活しておらず、再び40℃にもどすと同じ応答値が得られた。



Calibration Curve for Cholesterol Fig. 2

また酸素の代わりにフェロセンを電子受容体として用い、溶存酸素濃度の影響をうけずにコレステロールを測定できるシステムについてもあわせて報告する。

文献(1) J. Polym. Sci Vol. 20 1982 Kunihiro Ichimura

YUKO KAMEDA · ISAO KARUBE · KOJI SODE

F110 プレーナ型過酸化水素電極の開発とグルコースセンサへの適用

立石ライフサイエンス研究所 °滝沢耕一・中嶋聡・荒井真人

1. 目的: ISFETを好例として酵素電極の微小化、ワンチップ化が活発に研究されており、従来のアンペロメトリック型の酵素電極についても試作されている。私達は、とくに製造法の簡易化を目的として、よく用いられるH_2O_2検出型の酵素電極を、微小なプレーナタイプの電極として開発した。

2. 方法: 基板としてアルミナセラミック(アルミナ96%、厚さ0.4mm)を利用し、電極金属はスパッタリングにより白金(約1500Å)を装着した。この白金は、作用電極と対照電極の一対から成り、フォトレジスト法により露出面を定めた。酵素膜は、中間層が酵素となるアセチルセルロース(AC)膜によるサンドイッチ構造で、酵素は、グルコースセンサへ適用するためにグルコースオキシダーゼ(GOD)を牛血清アルブミン(BSA)とともにグルタルアルデヒド(GA)で架橋固定化した。

3. 結果: まず電極金属を選定すべく、H_2O_2溶液に対しての電流-電圧曲線を調べた。その結果、「白金(作用電極)VS銀(対照電極)」がベストであるが、製造工程上、同一の金属とし、「白金VS白金」を採用した。また印加電圧は、+0.5Vとした。フォトレジストはネガ型の感光性ポリイミドを用い、白金上の電極露出部とリード線との連結部以外を被覆した。酵素膜は次のように装着した。まず電極表面側のAC膜は2%AC/アセトン・シクロヘキサノン溶液から形成させた。このAC膜は、H_2O_2透過性を有し、通常干渉物質となるアスコルビン酸等は透過させず、そのため、いわゆる「差動タイプ」の構成を必要としない。酵素層の作製においては、GOD、GA、BSA、各濃度について検討した。また酵素層は、作用電極の露出面部分のみに装着されていればよい。したがって、作用電極と対照電極とを分離型とし、作用電極のみを交換することも可能である。溶液側のAC膜は、2%AC/アセトン・エタノール溶液でディップ法により形成した。その結果、用いる酵素液100μLにおいて、GODとBSAの総蛋白量としては10mgがよく、また、GOD量および溶液側の膜のAC濃度によって、図2に示すように、種々の検量線を得ることができた。さらにWet-Dryを繰り返す使用耐久性においても、2週間以上測定が可能であった。以上のように、この電極は、廉価で簡単に製造でき、グルコースセンサ以外にも広い適用範囲を有していると思われる。

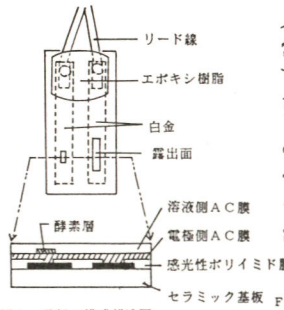


図1 電極の模式構造図

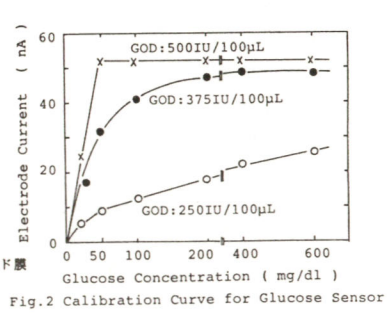


Fig.2 Calibration Curve for Glucose Sensor

K.Takizawa, S.Nakajima, M.Arai

F111

酵素固定化磁気微粒子を用いた光ファイバーグルコースセンサー

東京農工大学工学部資源応用化学科　○松永　是、　鈴木秀喜

1，走磁性細菌は、菌体内に粒径約1000Åのマグネタイト（Fe_3O_4）の微粒子を合成する。この磁性細菌粒子は粒径及び長軸と短軸の比から、磁気モーメントの大きい単一磁区構造をとるものと推定されている。磁性細菌粒子に酵素を固定化した場合粒径が小さいことから重量当たりの表面積が大きく、酵素固定量が増加することがすでに示された[1]。この酵素固定化磁気微粒子は、高い酵素活性を示し、再使用も可能であった。そこで今回は酵素固定化磁気微粒子の利用として、光ファイバーセンサーへの応用について検討した。

2，血中糖濃度の測定を目的として、グルコースオキシダーゼ（以下ＧＯＤと略す）を固定化した。磁気微粒子にγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（γ-APTES）を10分間反応させアミノ基を外側に出し、リン酸緩衝液で洗浄後、0.5%グルタルアルデヒド溶液を超音波処理しながら１時間反応させた。再度洗浄後、この磁気微粒子を４℃でＧＯＤ溶液（1mg/ml）中で12時間反応させＧＯＤの固定化を行った。測定系は、グルコースとＧＯＤとの反応により生成するH_2O_2と o-ジアニシジンの酸化発色による吸光（436nm）の変化を測ることを原型とした。実際には透過光型及び反射光型プローブを用い、その中に酵素固定化磁気微粒子を分散させ、吸光度変化をフォトダイオードの電圧変化として測定した。また、プローブ下部に置いたマグネティックスターラーによって、プローブ中のＧＯＤ固定化磁気微粒子を磁気的に撹拌し、応答性・測定範囲等について検討した。なお、粒径の約1000Åのマグネタイトを比較として用いた。

T．Matunaga、H．Suzuki

3，透過光型プローブ中にＧＯＤ固定化磁気微粒子を分散させてグルコース溶液の濃度測定を行ったが、酸化発色反応の進行と共に磁気微粒子の沈降が起こり、透過光量が増大したため、正確な測定を行うことはできなかった。そこで、発色層とＧＯＤ固定化磁気微粒子層を分離した構造の反射光型プローブを作製し測定を行った。その結果 426nmの吸光度とグルコース濃度の関係は、0.1～4.0 mg/mlの濃度範囲で良い直線性を示し、糖濃度の測定が可能である事が示された。またセンサープローブ中に分散させたＧＯＤ固定化磁気微粒子を外部磁場によって磁気的に撹拌することにより、酵素反応が促進され、撹拌しない場合と比較して、約２倍の応答を示した。さらに、走磁性細菌より分離した磁気微粒子と、人工の磁気微粒子との反応性の比較について検討した。

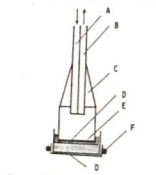


Fig.　Fiber optic probe based on reflected light intensity (A)optic fiber to light source, (B)to detector,(C)epoxy resin, (D)cellulose tube,(E)membrane filter (F)O-ring

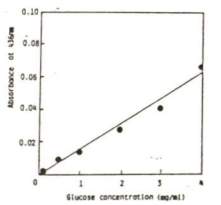


Fig.　Calibration curve of fiber optic probe using enzyme immobilized magnetic particles.

1) T.Matunaga and S.Kamiya, Appl.Microbiol.Biotechnol. (in press)

F112

半導体微粒子及び電極の殺細胞・殺菌効果の選択性

東京農工大学工学部資源応用化学科　友田隆造、重松明典、松永　是

1．演者らの研究室では、加熱や紫外線照射に代わる温和な殺菌法として光半導体微粒子や電極を用いる方法を開発し、一連の研究を行ってきた。光半導体微粒子や電極を用いる殺菌法は大腸菌、乳酸菌、酵母、カビ、藻類などの各種微生物に適用できることが明らかになった。食品工業や発酵工業の分野では、使用微生物以外の微生物による汚染が問題となり、汚染菌の除去が重要である。光半導体微粒子および電極を用いる殺菌法の選択性を大腸菌、酵母などを用いて検討した。

2．大腸菌 Escherichia coli は肉エキス培地で、酵母 Saccharomyces cerevisiae はYPG培地でそれぞれ15時間培養したものを希釈して一定菌体濃度（10^2－10^3 cells／ml）に調製して使用した。また、光半導体微粒子としてはTiO_2粉末（日本アエロジル社P-25、粒子径12.0μm以下）、電極としてはカーボンクロス電極（巴工業社、310cm^2）を使用した。光半導体系では、菌体懸濁液 4mlにTiO_2微粒子 4mgを加え300Wキセノンランプ（光強度 13.1x10^3μE／m^2・sec）で光照射した。電極系では、カーボンクロス電極に0.7V（vs.SCE）の電位を印加した。反応には容積 17cm^3のリアクターを用い、一定時間反応後、懸濁液一定量を採取し、BPYGS 寒天プレートを用いたコロニー法により生菌数を測定した。

3．E.coliおよびS.cerevisiaeを水（pH 5.3）に懸濁させ、TiO_2微粒子（ 1mg／ml）を加えて光照射（光強度13.1X10^3μE／m^2・sec ）した系では、E.coli（10^3cells／ml）は 1.5時間の光照射で87%、 3時間の光照射で99%殺菌された。しかし、 S. cerevisiae（10^3cells／ml）は 1.5時間の光照射で23%、 3時間で40%、 4.5時間後でも殺菌率は53%にとどまった。E.coliとS.cerevisiaeの混合系（それぞれ5x10^2cells／ml）では 1.5時間の光照射でE.coliが46%、S.cerevisiaeが44%、 4.5時間後ではそれぞれ96%、76%が殺菌された。以上のように、水を用いた系では大腸菌の方が選択的に殺菌される傾向が示された。次に、菌体懸濁液のpHを変化させた。pH8.1の0.1M リン酸緩衝液に菌体を懸濁させた系においては、E.coliは 1.5時間の光照射で 7%、 3時間の光照射で47%しか殺菌されないのに対してS.cerevisiaeは 1.5時間の光照射で54%、 3時間で98%が殺菌された。また、両者の混合系でも 1.5時間の光照射でE.coliが24%、S.cerevisiaeが66%、 3時間後ではそれぞれ28%、 100%が殺菌された。つまり、この系においては逆に酵母が選択的に殺菌されることが示された。また、pH6.7 ではE.coliおよびS.cerevisiaeが同様に殺菌される。以上のように、菌体懸濁液のpHを変化させることにより、大腸菌と酵母をそれぞれ選択的に殺菌することができた。次にカーボンクロス電極では、まずE.coliを10^2cells／mlになるように水（pH 5.3）に懸濁させた。電位印加後、 5分で56%、10分で95%、15分で 100%殺菌された。また殺菌に対する電位の影響を調べたところ、0.5V（vs. SCE）以下では 5%しか殺菌できないのに対して0.6Vでは70% 0.7Vでは95%殺菌できた。次に、S.cerevisiaeを用いて同様の実験を行ったところ水（pH 5.3）中で殺菌率が減少した。また各電位ではE.coliと比較して殺菌率が減少していた。

R．Tomoda，　A．Shigematsu，　T．Matsunaga

F113

塩基性顆粒を含む動物細胞の電極反応

東京農工大学工学部資源応用化学科　○松永　是、重松明典

1．演者らはすでに酵母、大腸菌、乳酸菌などの微生物、マウス腹水胆肝ガン細胞などの動物細胞を、B.P.G.電極を用いたサイクリックボルタメトリーにより検出可能であることを報告した[1]。またこの細胞ー電極間電子移動反応は全て細胞内ＣｏＡにより媒介されていて、細胞壁構造の違いによるピーク電位の差から、これらの細胞が識別可能であることも明らかにした[2]。ここでは、生体内の免疫応答に重要な役割を果たしている塩基性顆粒を含む好塩基球、Ｔ，Ｂリンパ球について、サイクリックボルタメトリーにより検出・識別を試みた。

2．好塩基球ＲＢＬ－１細胞はMEM-Earle90%,FBS10% 培地を用い、CO_2 5%,37℃で培養した。培養細胞は直接メンブランフィルター上に吸着固定した。そして、これをB.P.G.電極表面に直接付け作用極とし、対極には白金線、参照極には飽和甘コウ電極(SCE)を用い、リン酸緩衝食塩水（pH 7.0)中でサイクリックボルタメトリーを行った。また、細胞内ＣｏＡやセロトニンは細胞を超音波処理し、それぞれ酵素法や液クロによって測定した。マウスＴ，Ｂリンパ球などの白血球についても同様な実験を行った。

3．好塩基球懸濁液についてサイクリックボルタメトリーを行ったところ、 0.34V-0.35V(vs.SCE)付近に特異的なピーク電流が得られた。ところが、電極の表面を透析膜で覆い、細胞と電極が直接反応しない状態では全くピークが得られず、超音波処理した上清中では透析膜で覆った電極でも 0.28V(vs.SCE)付近にピークが得られた。これより,0.28V-0.35V(vs.SCE)付近で電極反応している物質は細胞内物質で低分子量であることが示唆された。また、Ｔ，Ｂリンパ球では 0.64V-0.65V(vs.SCE)のピーク電位のみが得られた。種々の白血球から得られた 0.64V-0.70V (vs.SCE)のピーク電流値と細胞内ＣｏＡの間には相関関係が得られ、ＣｏＡがこの電位における細胞ー電極間の電子移動反応の媒介物と推定された。また、塩基性顆粒成分の一つであるセロトニンのピーク電位は 0.27V(vs.SCE)で、超音波処理した上清から得られたピーク電位とほぼ等しかった。これより、好塩基球から得られる0.34V-0.35V(vs.SCE)のピーク電位はセロトニンがリン脂質膜の顆粒及び好塩基球の細胞膜によって閉じ込められているため、見かけ上ピーク電位が変化したと考えられた。実際、塩基性顆粒のみを細胞から取り出し、ピーク電位を測定すると0.30V (vs.SCE)のピーク電位が得られた。さらに、セロトニンの生合成の原料であるL-トリプトファンを培地に添加し、細胞を培養したところ 0.90μA/10^5cellsと無添加に比べ1.6倍のピーク電流値を示した。また、細胞数とピーク電流値の関係も0.4×10^5-3×10^5cellsの範囲で直線関係が得られた。以上のことから、電極による細胞の識別は細胞壁中のＣｏＡのみでなく、細胞内電極活物質の違いによっても行えることが示された。つまり、好塩基球はピーク電位の違いで他の白血球と識別が可能であり、ピーク電流値によって細胞数も測定できることが明らかとなった。

1)T.Matsunaga and Y.Namba: Anal.Chem.,56,798 (1984)
2)T.Matsunaga et al.:Appl.Environ.Microbiol.,50,238(1985)

T．Matsunaga,　A．Shigematsu

F117

バイオイメージセンサーシステムを用いる組織中癌細胞の定量的評価

（東京工業大学資源化学研究所）○鈴木正康，民谷栄一，軽部征夫
（国立予防衛生研究所細胞免疫部）片岡哲朗，徳永徹

1．最近生物化学や臨床化学の分野で細胞診断技術が注目されている．しかし組織のレベルで定量的な診断が可能な方法は殆どないのが現状であった．演者らはこれまでにモノクローナル抗体を用いた免疫化学反応と二次元イメージセンサーとを組み合わせたバイオイメージセンサーシステムを用いた癌細胞の検知に関する一連の研究を行ってきた[1,2]．またこれを細胞表面のレセプターの測定にも適用することができた[3]．本研究ではこれらの成果をふまえ，バイオイメージセンサーシステムを組織中に浸潤した癌細胞の定量的評価に適用した．その結果，組織レベルでの定量的解析の可能性を示すことが出来たので報告する．

2．組織切片は以下の様にして調製した．Strain-2モルモットの背中にモルモット肝癌細胞 L-10 を皮内接種した．1週間後腫瘍を摘出し，-80 ℃ のn-ヘキサン中に浸漬して凍結し，ミクロトーム･クリオスタットを用いて厚さ約4μmの超薄切片にした．

組織切片中の L-10 細胞は蛍光抗体法により特異染色した．まず切片を L-10 細胞に特異的なマウスモノクローナル抗体 3C4で処理したのち，FITC結合抗マウスIgG抗体と反応させて L-10 細胞のみを標識した．

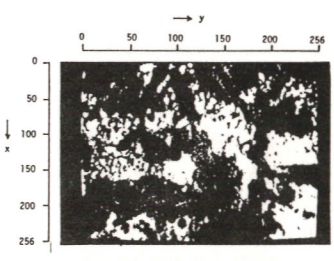
イメージセンサーシステムとしては二次元イメージセンサーに超高感度テレビカメラ（SIT管）を用いた従来と同様のシステムを用いた．

3．腫瘍画像の抽出：蛍光抗体染色に基づく蛍光と組織自体の自然蛍光とを区別して腫瘍領域を画面上から抽出するため，コントラスト増強，サブトラクション，擬似カラー表示の３つの基本的な画像処理を適用したところ，腫瘍細胞の部分のみを明確に示すことができた．

腫瘍の浸潤度の算出：組織切片画像を異なった２つのいき値で二値化し，組織及び腫瘍の面積を求めた．そして組織に対する腫瘍の部分の面積の占める割合を算出し，腫瘍細胞の浸潤度を算出することができた．

組織表面抗原の測定：レセプター測定用に開発したプログラムを組織切片解析に適用した．これにより各腫瘍領域毎の位置や，輝度積算値，平均輝度，面積を１画面あたり１分程度で算出することができた（図１）．

腫瘍細胞の分散状態の評価：腫瘍領域の面積分布をヒストグラムで示すことにより，腫瘍細胞の分散状態を評価した．



(a) original image

[1] CENTER=(160,134) AREA=2489, INTENSITY=29904, (I/A)=12
[2] CENTER=(90, 93) AREA= 371, INTENSITY= 2548, (I/A)= 7
[3] CENTER=(18,102) AREA= 163, INTENSITY= 1364, (I/A)= 8
[4] CENTER=(46,109) AREA= 225, INTENSITY= 1712, (I/A)= 8
[5] CENTER=(225,133) AREA=1947, INTENSITY=27499, (I/A)=14
[6] CENTER=(44,134) AREA= 145, INTENSITY= 1370, (I/A)= 9
[7] CENTER=(110,157) AREA= 877, INTENSITY=12699, (I/A)=14
[8] CENTER=(58,155) AREA= 663, INTENSITY= 5402, (I/A)= 8
[9] CENTER=(231,216) AREA=1868, INTENSITY=21191, (I/A)=11
[10] CENTER=(78,229) AREA= 141, INTENSITY= 1291, (I/A)= 9
[11] CENTER=(109,241) AREA= 128, INTENSITY= 891, (I/A)= 7
[12] CENTER=(56,244) AREA= 217, INTENSITY= 2158, (I/A)=10

total intensity: 122555

(b) data of fluorescent intensity (area≥121 pixels)

図１ 組織表面抗原の測定

〈参考文献〉
1) M.Suzuki et al. Clin.Chem.(in press), 2) M.Suzuki et al. Anal. Lett. (in press)
3) 鈴木他，日化 54春季年会 (1987)

M.Suzuki, E.Tamiya, I.Karube, T.Kataoka, T.Tokunaga

F 118

金属電極による植物の葉のガス応答計測

（東京農工大学・工学部・工業化学科）○本間知夫，盛　弘之，武川征弘，松岡英明

1．目的：演者らは植物の葉が種々のガス分子に対して応答するという性質に注目し、これを利用した新しい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。応答測定に際して、これまでは先端径1μm以下のガラス微小電極を用いてきたが実用的にはこの電極は寿命が短く壊れやすくて扱いにくいので、さらに堅牢で簡便な電極の開発が必要である。そこで本研究では種々の金属電極を試作し、これらを用いて植物の葉のガス分子に対する応答を測定し、ガラス微小電極によって得られる応答と比較することによって金属電極の使用の可能性について検討することを目的としている。

2．方法：金属電極としてはステンレス針，先端を電解研磨処理したステンレス針，先端を白金黒化した白金線，銀線，金線を使用した。植物はジシバリ（Ixeris stolonifera）を選び、これに金属電極を刺入して測定電極とし、また葉柄を浸した基準電解液（KH_2PO_4-K_2HPO_4：$[K^+]$=0.3M，NH_4Cl：0.1M，pH6.5）にガラス微小電極を浸漬して基準電極とした（図1）。そして光照射下で空気，窒素ガス，炭酸ガスなどをあてた時の応答を測定した。

3．結果：ガラス微小電極及びそれぞれの金属電極によって測定されたジシバリの葉の炭酸ガスに対する応答を図2に示す。ガラス微小電極の場合の応答パターンはオーム型であるのに対して、金属電極の場合はいずれもオーム型である。応答の大きさは金属によって違いがあり、例えばあて始めた時に最大振幅値を示すものなど様々である。これは各金属の持つ特性の違いによるものと思われる。しかし金属電極によって得られた応答は、基本的にはガラス微小電極によって得られる応答とよく似ており、金属によってはむしろガラス微小電極よりも応答が大きい場合もみられる。さらに匂い物質の一例としてシトロネロールに対する応答を金属電極で調べたところ、金属によっては炭酸ガスに対する応答の一部が大きくなるなどの変化も認められた。

以上のように、植物の葉のガス分子に対する応答が金属電極によっても可能であることがわかり、植物の葉を実用的にガスセンサーとして利用できる可能性が示された。

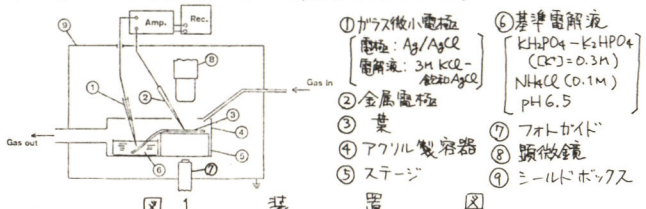


図1　装置図

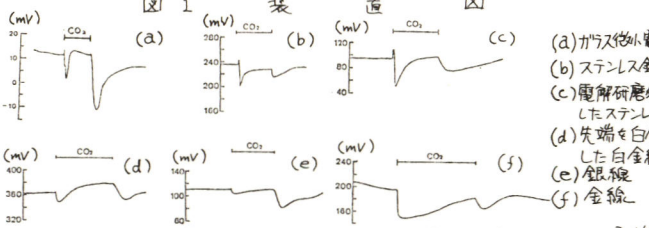


図2　種々の金属電極により得られたジシバリの葉への炭酸ガスに対する応答

T. Homma，H. Mori，Y. Takekawa，H. Matsuoka

F 119

細胞成長のベクトル制御用電極の開発と電場解析

（東京農工大学・工学部・工業化学科）○松岡英明・松本　聡・木下　円・根岸克幸

1．目的：生物現象に電場を印加する場合，実験目的に応じて電極形状を選ぶ必要がある．演者らはこれまで細胞の成長方向の制御，すなわちベクトル制御に関する一連の研究を行なってきたが，特に酵母細胞の出芽方向制御においては先端径0.05μmのマイクロエレクトロード（μE）が適していると考えられ，実際に利用してきた。しかしμEは高インピーダンスで形状も複雑であるため、電極先端に実際に印加される電場の評価が困難であった。本研究はベクトル制御に有用なμEの開発及びそれを用いて得られる実効電場の評価法の開発を目的としている。

2．方法：実測法として四端子法を採用した。KCl充填型μEを酵母出芽実験に即して先端間20μmに配置した。この間に一対の測定用電極を挿入し，KCl充填型μEに±15 V，10 KHzの矩形波を印加した時の出力波形を調べた。解析法ではμEをR_c（直流抵抗）とC_c（コンデンサ）の並列回路でモデル化した。同様に電極間溶液部分のインピーダンスもR_s，C_sを並列に接続した合成抵抗と考えモデル化した。各々のインピーダンスをZ_c，Z_sとすれば、μE先端間にかかる電圧は$V_s=\{Z_c/(Z_s+Z_c)\}V_0$，但しV_0は外部から印加する電圧，となる．このZ_c，Z_s+Z_c（$=Z_T$）の値は電極間に飽和KCl（$\sigma=3.8\times10^{-1}$ mho·cm^{-1}），培地（$\sigma=3.5\times10^{-3}$ mho·cm^{-1}）を各々満たして実測したインピーダンス（at 1 KHz）の値とした。μE先端間にV_sがかかっている時の溶液内電位分布は軸対称電極間電場解析プログラム（静電場）“SUPERFISH”で求めた。さらにこの電場内に置かれた酵母細胞の細胞膜内外電位分布を算出し，細胞各部に生じると思われる電場の影響を推定した。

3．結果：ベクトル制御に有用なμE 3種を試作したが，密閉型KCl充填μEが最もすぐれていた（連続4日以上使用可能）。この電極について実測した実効印加電圧は±7.5 Vであった。一方，解析法で求めた場合はZ_c=10～40 MΩ，Z_T=10～80 MΩよりV_s=±9.2 (V)（平均）となり，実測値と大体一致した。この値を用いて溶液内電位分布を求めたところ、細胞固定位置では1.61 KV·cm^{-1}となった。さらに酵母細胞各部の電位分布を求めたところ，電場方向の細胞膜に472 mV，細胞内で40 V·cm^{-1}の電場が生じていることがわかった。細胞膜にかかる電圧、あるいは細胞内外に生じる電場強度の値と，電場条件により誘起される現象についてまとめると表1のようになる。これに基くと，酵母の出芽方向制御機構と最も密接に関わっているのは細胞膜の力学的歪（細胞膜の開孔，破壊には至らない），それに伴うイオン透過性の変化ではないかと考えられる。

表1．電場条件と細胞に及ぼす影響

	Electric Field in Medium E(V·cm^{-1})	10^0	10^1 (b)	10^2	10^3	10^4	10^5
	Cross Membrane Potential Vm(V) *1)	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1} (a)	10^0	10^1	10^2
I	Dielectrophoresis	←					
II	Pearl Chain Formation	←					
III	Electroporation of Cell Membrane			←			
IV	Cell Fusion of Plotoplast			←			
V	Perturbation of Ionic Flux through Cell Membrane			←			

*1) 細胞直径：4 μm
$V_m=1.5\times4\times10^{-4}E$

a) 細胞膜にかかる最大電圧

b) 細胞内電場強度

H. Matsuoka，S. Matsumoto，M. Kinoshita，K. Negishi

F 120

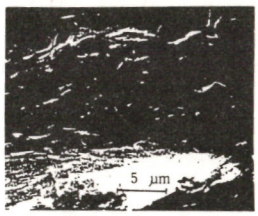
グラファイト化合物を用いた神経トランスミッター電気放出デバイス

東京工業大学工学部　○篠原寛明，相澤益男

1．演者らは生体内ケミカルコミュニケーション系の代表例である神経シナプスの前膜に注目し，電気刺激により情報分子を放出するデバイスの設計について一連の研究を行ってきた．既に層状構造を有するグラファイトを用いて非水溶液中においてカチオン性神経トランスミッターであるアセチルコリンを電気化学還元によって層間にインターカレートし，電気化学中性化によってデインターカレートできることを報告した．本報ではグラファイト微小片を用いてアセチルコリンの電気放出チップを製作し，ミリ秒幅のパルス印加によるアセチルコリンの放出特性を明らかにするとともにグラファイト構造の変化などからデバイスの使用条件を検討した．

2．ホイル状グラファイト(Union Carbide社製GRAFOIL)の微小片(長さ5mm，先端面0.13mm×1.0mm)にCuリード線を導電性ペーストで接着した後，エポキシ樹脂で被覆した．先端をカッティングし，グラファイト層断面を露出させたものをデバイスとして用いた．アセチルコリンの電気化学インターカレーションは0.1M塩化アセチルコリン／0.1M CH_3CN溶液中で行い，デインターカレーションは同溶液あるいは0.1M リン酸緩衝溶液中で行った．パルス放出電流はディジタルストレージオシロスコープを用いて測定した．

3．0.1M塩化アセチルコリン／CH_3CN溶液中でグラファイトデバイスの微分パルスボルタンメトリーを-1.0～-2.4V vs.Ag/AgClの電位域で行った．-1.8Vより負電位で還元電流が立ち上がり，アセチルコリンのインターカレートが示唆された．一方逆方向走査では-1.5Vにピークを持つ酸化電流が測定され，アセチルコリンのデインターカレートが示唆された．-1.8V以下でアセチルコリンのインターカレートがおこり，中性電位へのシフトによりデインターカレートがおこることは重量変化により確かめられた．しかし-2.5V程度でインターカレートするとFig.1に示すようにグラファイト層間が大きく膨潤することが示された．Fig.2には-2.0Vから正電圧パルスをミリ秒印加した際のアセチルコリンの放出電流を示す．放出特性と機構を考察する．



-2.0 V intercalation



-2.5 V intercalation

Fig.1 SEM pictures of graphite foils which were intercalated by acetylcholine at controlled potentials. (x 3000)

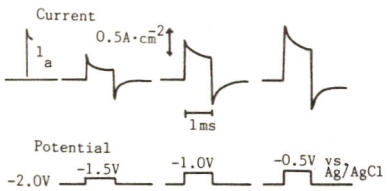


Fig.2 Pulse release of acetylcholine from a graphite device by various potential step for a millisecond.

Hiroaki Shinohara, Masuo Aizawa

F 121

バイオレセプターモデル用液面コントローラーの開発

(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：演者らは既にバイオレセプターモデルの概念を提唱し，この原理に基くイムノアナライザーの可能性について報告してきた[1),2)]。本研究は，実用型イムノアナライザーの開発を究極の目的として，ゲート機能膜〔水面上に展開させたイムノグロブリンG(I_gG)等の単分子膜(超薄膜を含む)〕を極めて静かに自動的に上下し得る液面コントローラーの開発及びそれを用いたCandida albicansの免疫分析を目的としている。

2．方法：新たに開発したイムノアナライザーシステムを図1に示す。円錐型反応器に香料(ベルガリド)を飽和させたリン酸緩衝液を満たし，水面上部での匂いの強さをFI(Flavour Intensity)であらわし，便宜上FIを5段階で表わすことにした。抗原(C.albicans)を抗体(I_gG)と反応させた後，この反応液の所定量を液面に展開させた。匂いの消失を(FI≦0.5)確認した後液面を徐々に上昇させ，匂いが顕著に感知された時の水位を求めた。この水位と抗原濃度の関係を求めた。水面には未反応の抗体のみが展開されると考えられるが，この抗体量を求める方法として本研究では，水位固定モード，水位移動モードの二通りで行った。

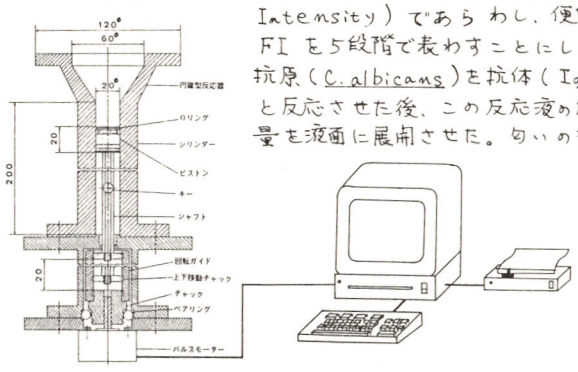


図1　イムノアナライザーシステム　(mm)

3．結果：水位固定モードでは，反応液を匂いが消失するまで添加し続け，展開させた総量と抗体濃度の関係を求めた。水位移動モードでは反応液を液面に展開させ匂いが顕著に感知された時点の水位レベルを求めた。この結果をもとにゲート開となった時の単位面積あたりの反応液展開量を算出し，抗原濃度との関係を求めた(図2)。いずれのモードによっても，10^3～10^5 (cells·ml^{-1})の範囲でC. albicans濃度を求め得ることが明らかとなった。

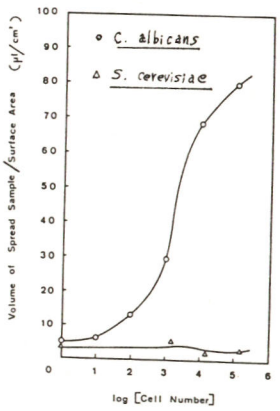


図2　液面移動モードによる抗原濃度の決定

《文　献》

1) 武川，牟田，松岡；日本化学会第50春季年会講演予稿集，2J04 (1985)
2) 松岡，牟田，武川；繊維学会昭和60年度年次大会講演予稿集，2B06 (1985).

Y.Takekawa , A.Sudoh , H.Matsuoka

F 122

酸性・中性・アルカリ性溶液中でのチトクロムcの酸化還元電位の温度依存性

（熊本大・工）　○ 谷口　功，栗原寛文，肥後信弘，安河内一夫

1．6-メルカプトプリン修飾金電極（PuSH-Au）を用いると、チトクロムc（Cyt.c）の酸化還元挙動をpH＞2.8の広いpH領域でとらえることができる[1]。一方、Cyt.cは、pHによって種々の構造をとることが知られている。そこで本研究では、Cyt.cの構造とその酸化還元挙動との関係についての知見を得るため、種々のpHで E°'及びその温度依存性を測定した。

2．Cyt.cはカラムクロマト法により精製して使用した。Cyt.cの酸化還元挙動は、Cyclic voltammetryにより測定した。詳細は既報[1]の通りである。

3．PuSH修飾電極を用いてCyt.cの酸化還元挙動を測定すると、pH4～7付近の領域で、E°'はほぼ一定の値を示す。pH4付近から酸性側では電流値は変化しないが、E°'の陰電位シフトが認められる。OTTLE法でも同様のE°'の陰電位シフトが認められた。一方、アルカリ性側では 0 V(vs.SCE.)付近とそれより約0.4 V陰電位側の２つの波が認められる。Cyt.cはアルカリ性溶液中でMet-80-Sがヘム鉄に配位した中性型から、Lys-79-Nが配位したアルカリ型に変化することが知られており、ピーク電流のpH依存性から前者は中性型のまた後者はアルカリ性型のCyt.cに基づく波と考えられる。OTTLE法でアルカリ溶液中でのCyt.cの E°'を測定すると、アルカリ型の E°'が反映してCyt.cの見かけの E°'は大きく陰電位シフトする。しかし、PuSH電極では、溶液中の中性型とアルカリ型を区別して測定できる利点がある。前者の E°'は詳しく検討すると本来の中性型のCyt.cのE°'より若干陰電位シフトしており、中性型（Ⅲ型）からアルカリ型（Ⅳ型）に移行する中間型（$Ⅲ_b$型）になっているものと考えられる。アルカリ溶液中の$Ⅲ_b$型Cyt.cのE°'は、温度とともに陰電位シフトし、40℃付近で折れ曲がったbiphasicな直線となる。一方、pH4～7の領域でⅢ型 Cyt.cの E°'の温度変化にはこのような折れ曲がりはない。しかし、E°'の陰電位シフトがみられたpH4～3の領域でE°'の温度変化を測定すると$Ⅲ_b$型の場合と同様に、40 ℃付近で折れ曲がるbiphasicな挙動が認められた（Fig.1）。すなわち、pH4～3の領域でCyt.cは$Ⅲ_b$型と類似した構造（$Ⅲ_a$型）になっていることを示している。ヘム鉄とMet-80-Sとの相互作用に基づく695nmの吸光度のpHおよび温度依存性は、E°'のそれらとよく一致している。すなわち、$Ⅲ_a$型はⅢ型から酸性型（Ⅱ型）への中間型で、$Ⅲ_a$や$Ⅲ_b$型では Met-80-Sが配位している。pHや温度変化によって生じる$Ⅲ_a$,$Ⅲ_b$型の構造変化がヘム鉄とMet-80-Sの相互作用を変化させE°'の陰電位シフト、温度によるbiphasicな変化をもたらしたものと推察される。

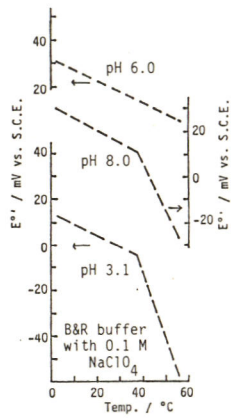


Fig.1 Effect of pH on the temperature dependence of E°' for Cyt.c at PuSH-Au

1) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 206(1986)341

I. Taniguchi, H. Kurihara, N. Higo, K. Yasukouchi

F 123

NMRと電気化学的方法の併用による多核分子の酸化還元電位の決定

横浜国大工，*阪大蛋　°范可君，阿久津秀雄，*京極好正，仁木克己

1.〈目的〉　硫酸還元菌（*Desufovibrio vulgaris Miyazaki*）の電子伝達系に存在するチトクロムC3は，四つのヘムをもつ多ヘム蛋白質である．四つのヘムの酸化還元によって電子を運ぶ役割を果している．チトクロムC3は他の蛋白質と著しい異なる電気化学的な性質を示すため，広く注目されてきた。電気化学の測定から，すでにチトクロムC3の酸化還元反応は1電子ずつの4段階反応であることが確認された。また，微分パルスポーラログラフィーの測定から，4段階反応に対応する四つのマクロ的な酸化還元電位が求められた．ここではNMRと電気化学の方法を併用し，チトクロムC3の四つのマクロ酸化還元電位を実験的に求めることを試みた．

2.〈方法〉　チトクロムC3は硫酸還元菌より抽出，精製した微量なヒドロゲナーゼ（約1/400モル比）を添化し，in vitroな酸化還元系の一部を構成した．系内に水素ガス及びアルゴンガスを導入することにより，様々な酸化還元中間状態にあるチトクロムC3が得られた．このような安定な中間状態にあるチトクロムC3の^{1}H-NMRスペクトル及び吸収スペクトルを同時に測定した．吸収スペクトルから，酸化還元電位に換算するため，光透過性電極を用いた．500 メッシュの金泊を作用極とし，様々な電位に設定されたとき，電極近傍のチトクロムC3の吸収スペクトルを測定することより，電位と吸光度の関係を定めた．また，NMRの測定には JEOL GX-500s を用いた．

3.〈結果〉　図1に酸化 → 還元の順にチトクロムC3の^{1}H-NMRスペクトルを示す．f_i（i＝0,Ⅰ,Ⅱ,Ⅲ,Ⅳ）と記されたのはそれぞれ i 電子還元状態にあるチトクロムC3のシグナルである．また，低磁場の順に，ヘムメチル基のシグナルと帰属されたものをA,B…Mと記した．このように，NMRスペクトルでは五つの酸化還元状態を区別することができた．五つのf_iのシグナルの強度積分を行なうことによって，f_iのモル分率を得た。同時に吸収スペクトルの測定から，光透過性電極を介して酸化還元電位を求めた．このようにNMRの強度測定と光透過性電極を通したの酸化還元電位測定から，電位に対する五つの酸化還元状態のモル分布図が得られた．このモル分布図から，四つのマクロ酸化還元電位を求めた．これは電気化学から得られた結果に近い．また，飽和移度法を適用することにより，A,B…Mのシグナルを四つのヘムへの帰属ができた．これに基づいて，ミクロ的な酸化還元電位の決定を試みた．

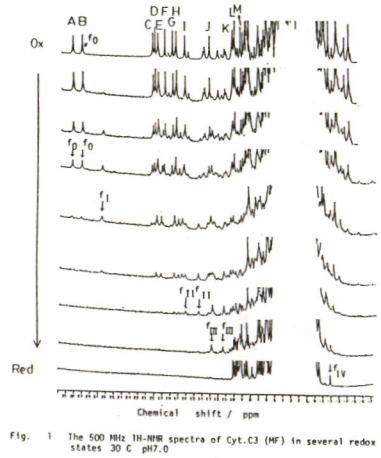


Fig. 1 The 500 MHz 1H-NMR spectra of Cyt.C3 (MF) in several redox states 30 C pH7.0

K.J. FAN,　H. AKUTS,　M. KYOGOKU,　K. NIKI

F 124

チトクロムCのLB膜への固定化及びその電気化学的特性(II)

東京大学工学部　°佐藤 智洋・横田 徹・伊藤 公紀・藤嶋 昭

1. チトクロームC（Cyt.C）の不均一電子移動反応は、分子の配向がkineticsの重要なfactorとなっている反応の代表例である。本研究では、前回に引き続き、種々の条件でLB法により固定されたCyt.Cの電気化学的特性、及び比較としてSnO₂電極上の溶液中Cyt.Cの反応の経時変化を追跡した。

2. Cyt.C（SIGMA type VI）を前回と同じ方法でフォスファチジルコリン（DPPC）にとりこませた後、SnO₂電極上にLB法で固定した。固定系ならびに、比較のための溶液中Cyt.Cの電気化学的測定は、サイクリックボルタンメトリーにより行った。吸着量評価は、可視吸収測定により行った。

3. 図1に、1×10^{-5} M Cyt.C水溶液にSnO₂作用極を浸漬した後の電流－電位曲線の経時変化を示す。3分後まで0mV vs. S.C.E.を中心とする電流が増加し、その後、i_pの減少とΔEの増加、及び−60 mV vs. S.C.E.を中心とするΔEの小さい（≃20 mV）波の出現が観測された。3分後までのi_pの増加は、速い反応が可能なCyt.Cの電極上への吸着に対応すると思われる。

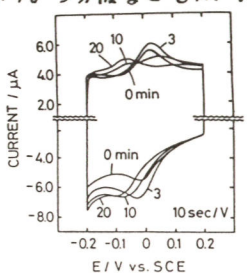


図1. SnO_2上Cyt.C水溶液の電流－電位曲線の経時変化　0.1 M $NaClO_4$

図2に、上と同じ溶液からガラス基板上に非可逆吸着したCyt.CのSoret Bandの吸光度Abs，図1の0mVよりもanode側、及び−60mV vs. S.C.E.のRedox波のアノードピーク電流値i_{pa}，i_{pa}'のCyt.C水溶液浸漬時間に対する経時変化を示す。Absの値は、所定時間，ガラス基板をCyt.C水溶液に浸漬した後取り出して，図3に示すように，水洗いしても吸光度が変わらなくなったときの値を採用した。

i_{pa}，i_{pa}'，Absの経時変化は、よく対応しており、およそ30分後にはすべてほぼ一定となった。従って、nativeな状態に近い、溶液から弱く吸着したCyt.CのE°′≃0mV，SnO_2上に非可逆吸着したCyt.CのE°′≃−60mV vs. S.C.E.であり、図1の経時変化の原因は、SnO_2上に非可逆吸着するCyt.Cが増加し、30分後にはSnO_2のほぼ全面を覆ってしまうためと考えられる。

LB法により、DPPCとともに固定されたCyt.Cの電気化学的特性は、LB膜作製時のpH，温度，表面張力などを変えて、現在検討中である。

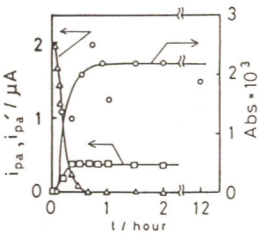


図2. i_{pa}，i_{pa}'，Absの経時変化　△：i_{pa}，□：i_{pa}'，○：Abs

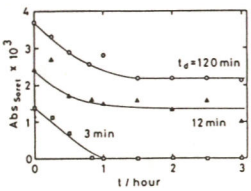


図3. ガラス基板上に吸着したCyt.Cの水浸漬による脱離過程　t_d：吸着に要した時間

T. Satoh , T. Yokota , K. Itoh , A. Fujishima

F 125　UV-VS 反射スペクトル法によるチトクロム c 電子伝達プロモータの研究

横浜国立大学工学部，CNRS 界面電気化学研：　仁木克己，C. Hinnen

はじめに: 4,4'-bipyridine, Bipy, がチトクロム c の電極反応の電子伝達プロモータとして有効であることが Hill らによって見いだされて以来、多くの電子伝達プロモータが提案されている。本研究では、電子伝達プロモータとして Bipy および Bis(4-pirydyl) disulfide, $(PyS)_2$,を選びボルタンメトリーと UV-VS electroreflectance, er,を併用して電極表面における電子伝達プロモータとチトクロム c との相互作用を検討した。

実験方法: 電位掃引を繰り返し多結晶金電極を清浄にした。これにチチトクロム c 吸着させた電極、あるいは、$(PyS)_2$ で修飾した電極表面にチトクロム c を吸着させた電極を支持電解質に浸漬し測定を行った。Bipy の場合は、支持電解質溶液に Bipy を溶解(10 mM)させた溶液中にチトクロム c を吸着させた電極を浸漬し測定を行った。

実験結果: 金電極に吸着したチトクロム c は − 0.6 ～ 0.9 V (vs. Hg_2SO_4/Hg)に可逆的な酸化還元ピークを示し(支持電解質および溶液の pH に依存する)溶液中に存在するチトクロム c の E°', − 0.3 V, に比し著しく卑な値を示す。Fig. 1 に金電極上に吸着したチトクロムの E°'(ad) における er を示す。この結果からも電極表面に吸着したチトクロムの電子授受反応速度が大きいことがわかる。

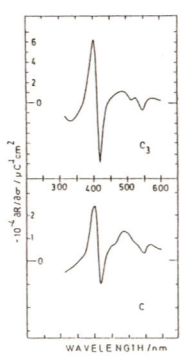


Fig. 1 er spectra of cyt. c and c_3 adsorbed on Au at $E^{\circ\prime}_{ad}$.

Fig. 2 に $(PyS)_2$ で修飾した金電極上に強く吸着(固定化)されたチトクロム c の $KClO_4$ 溶液中におけるボルタングラム、二重層容量曲線 および er スペクトルを示す。これから、$(PyS)_2$ 上に吸着したチトクロム c の酸化還元電位は、E°'(ad) から native な状態の E°' にシフトしていることが分かる。溶液中に存在するチトクロム c は、この複合修飾膜上で可逆的な酸化還元反応を行う。Fig. 3 は チトクロム c で覆われた金電極を 10 mM Bipy 溶液に浸漬した場合の応答である。吸着チトクロム c の酸化還元電位は native な E°' まではシフトしないが、溶液中のチトクロム c はこの電極上で可逆的な電子授受反応を行う。

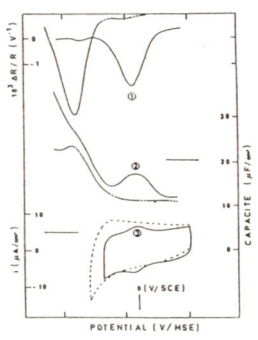


Fig. 2 i-V, C-V and er spectra of cyt. c adsorbed on Au with and without $(PyS)_2$.

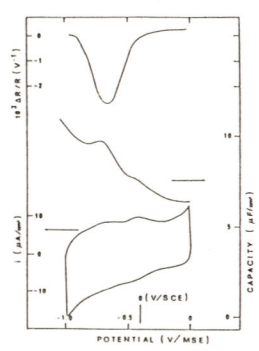


Fig. 3 i-V, C-V and er apectrum of cyt. c adsorbed on Au in the presence of 4,4'-bipy.

Katsumi NIKI and Charlotte HINNEN

F126

光透過性電極（OTTLE）によるウマチトクロムCの吸光係数の決定

（横浜国大 工学部）○丹羽一明・斎藤宏文・仁木克己

1. 序論

昨年、第32回ポーラログラフィー討論会において、本研究室では電子伝達たんぱく質であるチトクロムC₃（Cyt.C₃；Miyazaki & Hildenborough株）の還元体におけるα吸収帯（λ=552nm）の分子吸光係数をOTTLE（Optical Transparent Thin-Layer Electrode）を用いて測定したことを報告しました。今回は、この方法を用いてチトクロムC（Cyt.c；ウマ心筋）の還元体におけるα吸収帯（λ=550nm）の分子吸光係数εの測定にあたり、測定上の誤差についても一層の検討を加え報告します。

2. 実験

図1にOTTLEの全体図を示します。セルは脱酸素の効果を高めるために、アクリルの箱の中へ窒素ガスで封入しました。ウマCyt.Cは、イオン交換クロマトグラフィーにて精製したもの（P.I.=1.3）を用いました。

3. 結果及び考察

Lambert - Beer's Law

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \qquad (1)$$

電解に要するクーロン量

$$Q = \int i\,dt = n \cdot F \cdot V \cdot C \qquad (2)$$

OTTLE法では、吸光係数εを決定するのにセル中の溶液濃度Cを、還元(or酸化)に要するFaraday電流の積算値であるQを用いて算出した。(1)・(2)式において、OTTLEセルの厚さlと体積Vは未知であるが、εの既知な参照溶液として力リシアン化カリウム($K_3Fe(CN)_6$)を使い、以下の様にして求めた。(1)・(2)式より

$$A = \varepsilon \cdot \frac{1}{nF} \cdot \frac{1}{V} \cdot Q \qquad (3)$$

AとQには1次の関係が成り立つ。そこで、各Qに対してAをプロットした直線の傾きより、セル定数(l/V)が得られる。ここで、測定上の留意点はQである。(3)式成立の条件として、電流は試料の還元(or酸化)に要する電流、Faraday電流のみでなければならない。容量電流や他のFaraday電流を含んではならない。この直線が、原点を通ることにより、Qへの容量電流の寄与は非常に小さいと言えるであろう。また他のFaraday電流についても直線性の良さ、Qの再現性より無視しうると言えるであろう（e.g. O_2還元等）。

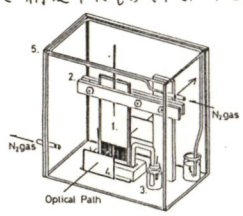


図1：OTTLEの全体図

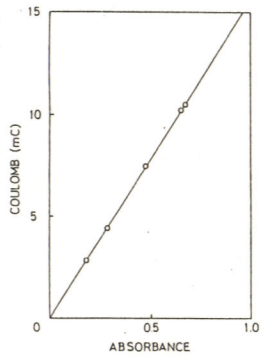


図2：0.29mM～1.08mM Cyt.Cの吸光度A（at 550nm）とクーロン量Q

吸光係数εは再び(3)式より、A vs. Qの直線の傾きより容易に得られる。

	ε / mM⁻¹·cm⁻¹	
Cyt. C (Horse Heart)	28.4±0.5	
Cyt. C₃ (D. V. M)	120	/1/
Cyt. C₃ (D. H)	116	/1/

(1) K.Niwa, T.Koide & K.Niki, Rev. Polarogr., 32 (1986) 59

Niwa Kazuaki , Saitô Hiroyuki , Niki Katsumi

F127

チトクロムC固定化電極を用いたNADHの酸化

東京農工大学工学部 ○田中靖之、山元宏一、大道高弘、赤池敏宏

1. 緒言　我々は、ポリアニオン膜であるpoly-γ-benzyl-L-glutamateの65%加水分解物(Glu-65)を電極上に被覆することにより、その膜内にチトクロムC(Cyt.C)が静電的相互作用により固定化されたCyt.C固定化電極を調製できることを見いだしてきた。本報告では、この電極の機能として、ジアホラーゼに対するメディエーター機能を検討すると共に、そのNADH酸化能を評価した。

2. 実験　In_2O_3/SnO_2蒸着ガラス電極に所定量のGlu-65溶液をキャストした。この電極を40μMCyt.C溶液（pH7.4リン酸緩衝液）中に一定時間浸漬させることによりCyt.C固定化電極を調製した。ジアホラーゼはNADH溶液中に存在させた場合と、Cyt.C固定化電極上にアニリンの電解重合膜によって固定した場合の2通りについて検討した。ジアホラーゼ・Cyt.C固定化電解重合膜は、先に述べたGlu-65被覆電極を0.1Mアニリンを含むCyt.C、ジアホラーゼ混合溶液中に浸漬し、Glu-65膜中にCyt.Cが固定化されたことを確認した後、+1.0V vs. SCEで定電位酸化することにより合成した。

3. 結果及び考察　Fig.1にこの反応系の模式図を示す。一般に、NADH:(acceptor)oxidoreductaseであるジアホラーゼのacceptorとしては色素が知られている。我々は、Cyt.Cもジアホラーゼのacceptorになり得ることを見いだした(Fig.2)。そこで、Fig.1に示すようなCyt.C固定化電極系を用いてNADHの酸化を試みた。Fig.3に、Cyt.C固定化電極を用い、20U/mlのジアホラーゼを含むNADH溶液を+0.2V vs. SCEで定電位酸化したときのUVスペクトルを示す。340nmのピークが減少し、260nmのピークが増加していることより、この電極によってNADHが酸化されていることが示された。すなわち、Cyt.Cがジアホラーゼに対してメディエーター機能を発現していることが示唆された。

次に、上述した方法でCyt.C固定化電極の上にさらにジアホラーゼを固定した。ジアホラーゼ・Cyt.C固定化電解重合膜は、Glu-65のゲル膜より安定であった。この電極を用いてNADH溶液を定電位酸化したところ、NADHの酸化が観察された。

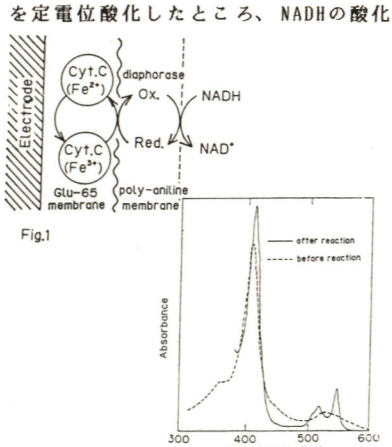


Fig.1

Fig.2 UV spectra of NADH-diaphorase-cytochrome C mixed solution. We found that cytochrome C was recieved a electron from diaphorase.

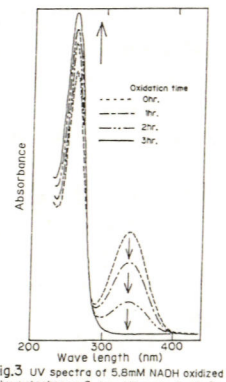


Fig.3 UV spectra of 5.8mM NADH oxidized by cytochrome C-immobilized In_2O_3/SnO_2 electrode with 2U/ml diaphorase (E=+0.2V vs.SCE).

Y.Tanaka , K.Yamamoto , T.Daidou , T.Akaike

F 128　ジクロロ－２－アミノエチルスルホニルパラジウム（II）錯体とDNA構成ヌクレオシドとの相互作用

（埼玉大学工学部）○菅原　享，飯田武揚，宮下　晃，三田村　孝

1．緒言　われわれはこれまでにジクロロ－２－アミノエチルスルホニル白金（II）錯体を新規に合成し、そのがん細胞増殖抑制障害性を報告した。[1] そこで、今回は中心金属をパラジウムに変えジクロロ－２－アミノエチルスルホニルパラジウム（II）錯体（図１）を合成し、この錯体とDNA構成ヌクレオシドとの相互作用を研究した。

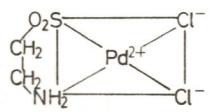


Fig.1 The estimated structure of $[PdCl_2(SO_2CH_2CH_2NH_2)]$.

2．実験　錯体の構造は、IRスペクトル、原子吸光分析、元素分析などで解析し、あらかじめ10mMHEPES緩衝液(pH6.8～pH7.0)に溶かしたヌクレオシド溶液に、この錯体を添加比ｒ（ｒ＝［パラジウム錯体］／［ヌクレオシド］）を変えて加え、30℃で２日間インキュベーションした。また、塩化物イオン電極を用いて、ヌクレオシド存在下でｒ＝1.0，30℃におけるパラジウム錯体の塩化物イオンの解離濃度を測定した。

3．結果　パラジウム（II）錯体とヌクレオシドとの相互作用で用いたヌクレオシドは、グアノシン、アデノシン、シチジンとチミジンである。これらのヌクレオシドは各々260nm付近に吸収極大をもつが、この吸収極大はパラジウム（II）錯体と結合することにより長波長側にシフトするいわゆる深色効果を示す。そこで錯体の添加比を変えて各ヌクレオシドとのＵＶスペクトル変化を測定するため、ＵＶ差スペクトルを測定した（図２～３）。これらの結果から、グアノシンとアデノシンに等吸収点が観測された。等吸収点の存在は、１つの平衡系でＵＶ吸収に関与する化学種が２つあることを示唆しており、反応系がヌクレオシドとヌクレオシド－パラジウム（II）錯体の２成分系の平衡であることを示唆している。ジクロロ－２－アミノエチルスルホニルパラジウム（II）錯体の塩化物イオンの解離濃度は、グアノシン、アデノシンとも約１０分で、Cl^-/Pd^{2+}が約２．０となった。この事実はこれらのヌクレオシド存在下において、１モルのジクロロ－２－アミノエチルスルホニルパラジウム（II）錯体がヌクレオシドと錯体を形成し、その結果として塩化物イオンが２モル解離していることを示唆している。ジクロロ－２－アミノエチルスルホニルパラジウム（II）錯体のがん細胞増殖抑制障害性の測定は現在検討中である。

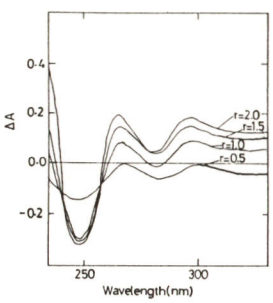


Fig.2 UV difference spectra resulting from aquated$[PdCl_2(SO_2CH_2CH_2NH_2)]$-guanosine interaction at pH6.98 and 30℃,and the incubation time was 2 days.

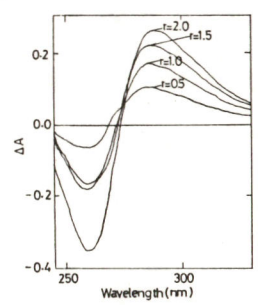


Fig.3 UV difference spectra resulting from aquated$[PdCl_2(SO_2CH_2CH_2NH_2)]$-adenosine interaction at pH6.97 and 30℃,and the incubation time was 2 days.

T.Sugawara,T.Iida,A.Miyasita,T.Mitamura

1）菅原，飯田，宮下，三田村、日本化学会誌，NO.4（1987）

F 129　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．目的　真核生物の染色体の機能を解析するうえで，特定部位を切断することは極めて重要である．しかし，染色体が膨大な量のＤＮＡを有することや極めて複雑な構造となっていることなどから，従来の制限酵素等を用いる解析は困難である．そこで新たなＤＮＡ切断技術の開発が要請されている．演者らは既に電気化学的手法によるＤＮＡ切断について報告している．今回は電極材料の検討や，ＥＳＲによりラジカル測定を行ったので，このことについて報告する．

2．方法　試料ＤＮＡにはλファージＤＮＡ（宝酒造，約48,000塩基対）を用いた．このＤＮＡを10mMトリス塩酸－1mMＥＤＴＡ緩衝液（ＴＥ緩衝液）に，約20 $\mu g \cdot ml^{-1}$ になるように溶解させた．その試料溶液とＫＣｌ飽和溶液とを塩橋で連絡した．作用極には金，対極には白金，及び参照極には銀－塩化銀電極を用いた．所定時間電解した後，アガロースゲル電気泳動法によりＤＮＡを分画し，切断効果を評価した．ＤＮＡと相互作用する化合物として，ブレオマイシンの同族体で末端のアミノ基のみ異なるペプロマイシンを用いた．この鉄（Ⅲ）錯体をＤＮＡ溶液に添加し，その切断効果を検討した．また生成すると考えられるラジカルは，スピントラップ剤の5,5-ジメチル-1-ピロリン-N-オキシド（ＤＭＰＯ）を用いてＥＳＲで測定した．

3．結果　ＤＮＡのみの溶液を　-0.6V～+0.6V（vs.Ag/AgCl）の一定電位で電解したところ，ＤＮＡの切断は観測されなかった．ここに10nMのペプロマイシン－Ｆｅ（Ⅲ）錯体を共存させ，電解したところ，0～+0.6V（vs.Ag/AgCl）の間の一定電位でＤＮＡが切断された（Fig.1）．ペプロマイシン－Ｆｅ（Ⅲ）単独ではＤＮＡ切断活性はなく，電気化学的な作用がこの切断に関与していると考えられた．まず，ペプロマイシン－Ｆｅ（Ⅲ）による酸化還元波をサイクリックボルタンメトリ-で測定したところ，有意なピークが得られなかった．そこで他の因子について検討する目的で，スピントラップ法によりラジカルの生成を調べた．すなわち，ＴＥ緩衝液にＤＭＰＯを0.5Mになるように溶解させ，ＤＮＡ溶液の代わりにこの溶液を定電位電解した．20分間電解した後，測定用石英キャピラリーに溶液を入れ室温でＥＳＲの測定を行った．その結果，負の電位で電解した場合には，ＤＭＰＯ－ ･ＯＨ由来の，大きな４本の分裂線（a=14.5ガウス）が観測された（Fig.2），　一方，正の電位で電解した場合に異なるラジカル種の生成が認められた．

またラジカル捕捉剤でＤＮＡ切断が阻害されることも明らかになった．これらのことから，電気化学的に生成したラジカル種がＤＮＡ切断に深く関与していることが示唆された．

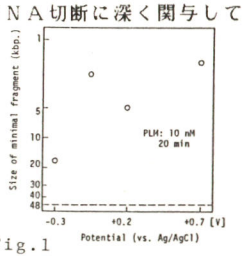


Fig.1 Effect of potential on DNA cleavage at Au electrode with Peplomycin-Fe(III)

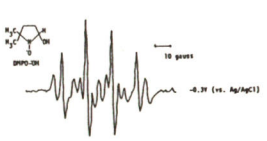


Fig.2 ESR spectrum

E.Tamiya, Y.Nakajima, I.Karube

F 130

半導体光触媒を用いたDNAの切断

(東京工業大学資源化学研究所) ○上岡裕之, 民谷栄一, 早出広司, 軽部征夫

1、目的 染色体の構造を解析することは、今日きわめて重要な研究課題となっているが、染色体DNAはきわめて長く、かつ種々のタンパク質などと複合体を形成しているため、従来のDNA切断方法では、限界のあることが指摘されている。そこで演者らは、半導体光触媒に着目し、これを用いる新たなDNAの切断方法について検討した。今回は、DNA切断に関わる因子を明らかにするとともに、選択的なDNA切断の可能性について検討を行なった。

2、方法 半導体光触媒としては、SiC, CdS, Fe_2O_3, TiO_2, CdO, WO_3 を用いた。DNA試料としては、λファージDNA および、pBR 322 を用いた。超音波照射により、半導体光触媒をTE緩衝液 (10mM Tris-HCl, 1mM EDTA; pH 8.0) 中に懸濁させ、これにDNA試料を加えた後に、レーザー光 (YAGレーザーの第三高調波; 355nm) を照射した。DNAの切断は、主にアガロースゲル電気泳動法による解析から評価した。OHラジカルは、•OHのトラップ剤であるDMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide) を用いてESR測定より求めた。また、DNAの特定部位を認識し、結合するタンパク質として、各種制限酵素 (BbeI, XhoI, CfrI0I, Sau3AI, TaqI, AluI, HaeIII) を用い、これらのDNA切断に及ぼす効果について検討した。

3、結果 種々の半導体光触媒を用いて、DNAの切断を行なったところ、WO_3 が最も高い切断効果を示し、10 秒間のレーザー光 (10Hz) 照射でDNAの切断が認められた。なお、半導体光触媒を加えない系では、2分間レーザー光を照射しても、DNAの切断はほとんど認められなかった。次に、pBR322 について同様に切断実験を行なったところ、閉環状DNAが開環状DNAに変化した後、微小断片へと切断されることがわかった。次に半導体光触媒によるDNAの切断に関与する因子について調べるために、ラジカル捕捉剤を添加しDNAの切断実験を行なったところ、DNAの切断が阻害されることがわかった。そこで、スピントラップ剤であるDMPOを用いて•OHの測定を行なった。その結果高いDNAの切断効果がある WO_3, Fe_2O_3 で•OHの生成が認められた。したがって、半導体光触媒によるDNAの切断は、光照射によって生成するラジカル種が関与しているものと考えられた。次に半導体光触媒によるDNAの切断に選択性を賦与するため、結合認識部位の異なる制限酵素を、DNA認識タンパク質として利用し、これらをDNAに結合させた後にDNAの切断実験を行なった。その結果、制限酵素の結合数の増加とともに、DNAの切断が阻害される傾向が認められた (表1)。この結果は、DNA結合タンパク質がDNAに結合することにより、DNAの切断が阻害されることを示していると考えられる。これはDNA結合タンパク質で特定のDNA部位を保護したまま、切断が行なえる可能性を示唆していると考えられる。

表1. 制限酵素のDNA切断に与える影響

制限酵素	λDNAに対する認識部位数	*相対切断度
Bbe I	1	84
Xho I	1	86
Cfr 10 I	61	70
Sau 3A I	116	60
Alu I	143	34
Hae III	144	34
No Enzyme	-	100

* 相対切断度：最小断片の移動度より求めた

H. Kamioka, E. Tamiya, K. Sode, I. Karube

F 131

細胞形態におよぼす電気効果

東工大工・国立身体障害者リハビリセンター* ○矢尾板仁, 相澤益男, 篠原寛明, 碇山義人*

1．最近、細胞骨格構造の研究が進展し、細胞機能と細胞形態の関係が明らかとなってきた。演者等は、電気的な効果を利用した細胞機能の制御を目的として一連の研究を行ってきた。細胞を電極上で培養した後電極電位を一定にすると、細胞形態が電位に依存して変化することが見出された。これは電気的効果による細胞膜構造の変化が密接に関連しているものと考えられる。本報では、細胞形態におよぼす電気効果を明らかにし、その機構について検討する。

2．本研究ではヒト癌細胞由来のHeLa細胞を用いた。In_2O_3 蒸着透明ガラス電極上にHeLa細胞を接触し、CO_2 インキュベータ中で2日間培養を行った。その後HeLa細胞が吸着した電極を生理食塩水中に浸漬し、ポテンシオスタットを用いて電極電位を所定の値に設定した。対極には白金板、参照電極には銀・塩化銀電極を用いた。細胞の形態変化は倒立顕微鏡下で、TVカメラシステムを用いて観察し、写真およびビデオ記録した。

3．In_2O_3 電極上でHeLa細胞を2日間培養したところ、ガラスシャーレ上と同様に細胞の形態は紡垂形を保持していた。一定電位に設定した後の細胞形態変化を模式的に図1に示す。電極電位を+1.0 Vに60分間設定すると、細胞の形態は短径が著しく拡大し、吸着面積の増大が認められた。一方、-0.5 Vにおいては長径が急速に短くなり球形変化する。さらに、電位設定後約50分間で細胞は破壊することが観察された。これらの形態変化を長径と短径の経時変化を指標として図2に示す。

細胞の形態変化は細胞膜の構造変化を伴うものと推察される。そこでANSを蛍光プローブとして、細胞膜の蛍光異方性の電位依存性を検討した。細胞膜の異方性の経時変化を図2に併せて示す。+1.0 Vでは、異方性が増大し20分程度で最大となった。一方、-0.5 Vでは30分まで異方性が減少した。この異方性の変化は細胞形態の変化と対応していると考えられる。さらに、蛍光プローブによって膜透過性の変化を検討した結果を考慮すると、正側の電位域では細胞膜構造が密となり、負側では逆に疎となることを示唆している。本報では、細胞形態におよぼす電気的な効果の電位依存性を明らかにし、同時にその機構について考察する。

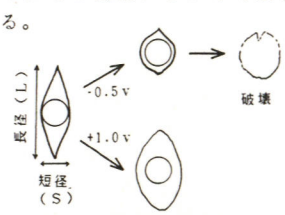


図1．電気的効果による細胞形態変化

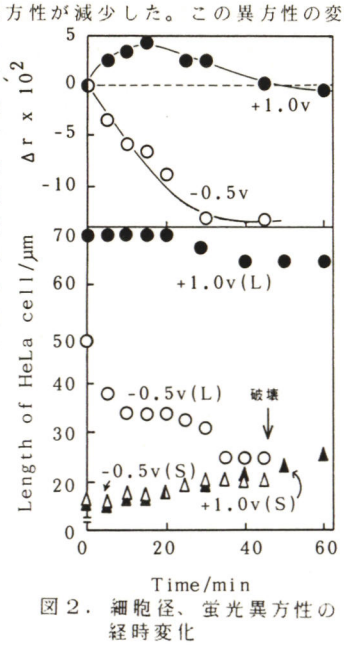


図2．細胞径、蛍光異方性の経時変化

M.Yaoita, M.Aizawa, H.Shinohara, Y.Ikariyama

F 132

導電性高分子被覆微小電極を用いた細胞破壊操作

東京工業大学工学部　○篠原寛明，小島淳一郎，矢尾板　仁，相澤益男

1　最近高電圧高周波パルスの印加による細胞融合など電気的細胞操作法が注目されてきた。演者らは低電圧印加によってもイオン環境等の変化により細胞の形態や機能を制御し得るものと考え，一連の研究を行っている。前報では，電位制御により陰イオンの移動をダイナミックに起こすことのできるポリピロール膜被覆電極の表面においては，わずかな電位変化によっても赤血球を破壊できることを見い出し報告した。本報では，ポリピロール膜電極を用いた赤血球の破壊機構を検討するとともに，細胞操作への応用を考え，ポリピロール被覆微小電極を用いて単一赤血球の破壊を試みた。

2　モデル細胞として赤血球をヒツジ保存血より遠心分離により分画し，生理食塩水(0.9% NaCl水溶液)に10^{5}個・mL^{-1}程度に懸濁した。電気破壊特性と機構の検討はポリピロール膜被覆In$_2$O$_3$:SnOTEを用いて行った。ポリピロール膜はNaCl水溶液中でピロールを電解酸化重合した。フラットシャーレ底部にポリピロール電極，白金対極を設置し，赤血球懸濁液を加え，電極表面に沈降吸着した赤血球の電位シフトによる形態変化を倒立顕微鏡とテレビカメラシステムを用いて観察した。またポリピロール膜電極表面のpH変化を先端径1.2 mmの微小ガラスpH電極を用いて測定した。単一赤血球の電気破壊は，先端をポリピロール膜被覆したテフロンコート白金ファイバー(直径 50μm)をマイクロマニピュレータ操作し，先端を標的赤血球に接触させ，電位シフトによる変化を顕微観察した。

3　ポリピロール膜被覆In$_2$O$_3$:SnOTEの電位を-0.6V vs.Ag/AgClから種々の酸化電位へシフトしたところ，Fig. 1に示すように1.0V程度の電位シフトにより赤血球破壊が観察された。一方，1.0V以上の電位シフトによりポリピロール膜表面のpHは大きく酸性へ変化することが明かとなり，赤血球破壊の主要因と推察された。

Fig. 2には，ポリピロール被覆微小電極を用いた単一赤血球破壊の観察写真を示す。0.1 V vs. Ag / AgClから0.8 V vs.Ag/AgClへの電位シフトで数十秒以内に接触赤血球が破壊された。

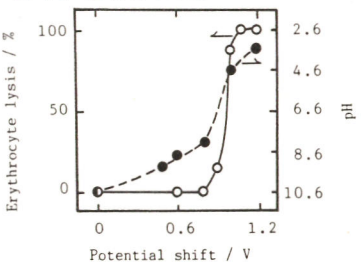


Fig.1 Erythrocyte lysis and pH change on a polypyrrole film by potential shift from -0.6V vs. Ag/AgCl.

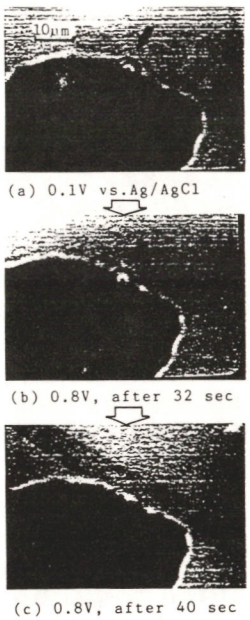


Fig.2 Electrically stimulated lysis of a target erythrocyte with a polypyrrole microelectrode.

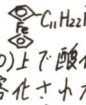
H.Shinohara, J.Kojima, M.Yaoita, M.Aizawa

F 201

ミセルの電気化学的 離散・集合現象を利用した有機薄膜の作成

東京工業大学工学部　○星野 勝義・佐治 哲夫

1. 光導電体材料，電力機器材料，表示デバイス材料等の電子材料として有機薄膜が着目されている。本報告では，機能性ミセル溶液を用いた全く新しい有機薄膜作成法について述べる。本法には，膜作成過程で有機溶媒を用いない，及びミセルに可溶化する化学種であればすべて膜の材料として用いることができるといった特徴がある。

2. Scheme 1に膜生成の原理を示す。  ($C_{11}H_{22}\overset{+}{N}(CH_3)_3\ Br^-$)($1^{2+}$)により形成されるミセルは，透明電極(ITO)上で酸化されると，モノマー1^{2+}に開裂する。[1,2] この際，可溶化された色素2(1-phenylazo-2-naphthol)は，もはや溶液中に溶存できないのでITO上に析出する。支持塩として0.2 M Li_2SO_4を含む2mM 1^{2+}水溶液に2を飽和させ，0.30V vs. SCE で20分間電解することにより2の膜を得た。膜の表面観察はSEMにより，また膜厚測定は干渉法により行なった。

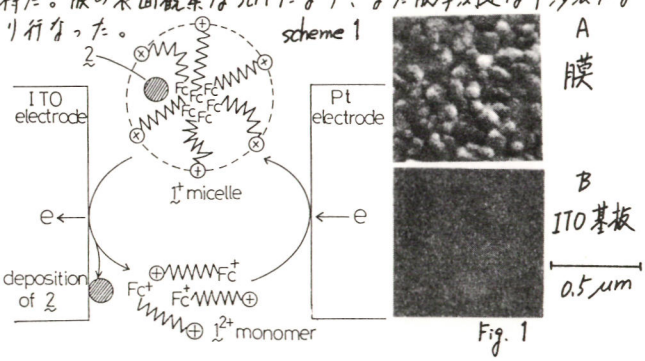


Fig. 1

3. Fig 1A にITO基板上に形成された膜の電子顕微鏡写真を示す。膜は直径600~900 Å程度の球状粒子から構成されている。また膜の断面写真から求められる膜厚は，干渉法により測定した膜厚700 Åとほぼ一致した。Fig. 2A に膜の吸収スペクトルを示す。この膜をC_2H_5OHに溶かし出した溶液のスペクトルBは，C_2H_5OHに溶解させたそのスペクトルCと一致したことから，膜形成種はそであることがわかった。さらに，そを可溶化していない2 mM 1^{2+}のみの溶液中で電解を行なった時のITO基板の吸収スペクトルをFig. 2D に示す。可視及び視外領域に吸収を持たなかった。

本法は(1)膜の大面積化が可能，(2)電極の形状を問わない，(3)有機溶媒を用いない，(4)膜材料の選択の範囲が広い，等の点で有用な膜作成法であると思われる。

1) T. Saji, K. Hoshino, and S. Aoyagui, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 865.
2) T. Saji, K. Hoshino, and S. Aoyagui, J. Am. Chem. Soc., 107, 6865 (1985).

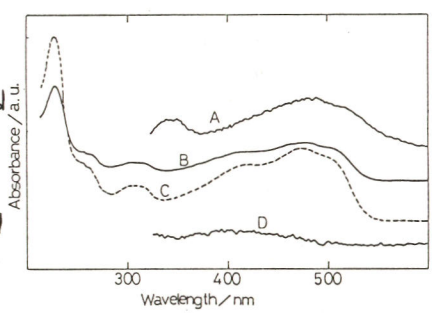


Fig. 2

K. Hoshino, T. Saji

F 202

ＴＣＮＱ単分子膜のＥＳＲによる研究

東京工業大学工学部　藤田　茂、○菅　耕作、藤平正道

１．導電性ＬＢ膜を形成する長鎖アルキルピリジニウムのTCNQ塩と長鎖アルキル置換基をもつTCNQのＬＢ膜を作製し、ＥＳＲスペクトルを用いてそれらの製膜条件と構造との関係について検討する。
２．ＬＢ膜の作製に用いたＮ－オクタデシルピリジニウムとTCNQの1:1塩(C_{18}Py-TCNQ)および1:2塩(C_{18}Py-(TCNQ)$_2$)、Ｎ－ドコシルピリジニウムとTCNQの1:1塩(C_{22}Py-TCNQ)および1:2塩(C_{22}Py-(TCNQ)$_2$)は文献[1]に従って合成した。また、オクタデシルTCNQ(C_{18}TCNQ)は日本感光色素研究所から購入しそのまま使用した。ＬＢ膜は外径1.5㎜のガラス毛細管または厚さ0.5㎜のスライドグラス上に累積した。毛細管試料は外径5㎜のＥＳＲ試料管中に脱気封入して、またスライドグラス試料は外径5㎜のガラス管に接着剤で固定して、ＥＳＲスペクトルを測定した。
３．二つの1:1塩の粉末試料のＥＳＲスペクトルはいずれも自由電子に近いg値を持つ中心の強い一本のピークのほかに分裂幅80-250Gを持つ三重項状態の信号と考えられるいくつかの弱いサイドピークを示した。一方、二つの1:2塩の粉末試料のＥＳＲスペクトルはいずれも自由電子に近いg値を持つ一本の強いピークのみを示した。また、1:1塩のＥＳＲスペクトルの強度は1:2塩の強度の1/100以下であった。

1:1塩のＬＢ膜の紫外－可視吸収スペクトルはTCNQ$^-$の吸収のほかに660nm付近にダイマージアニオン$(TCNQ)_2^{2-}$の吸収を示した。一方、1:2塩のＬＢ膜はこの領域にほとんど吸収を示さず、このＬＢ膜中のTCNQ$^-$はこの領域に吸収を持たない混合原子価化学種$(TCNQ)_2^-$として存在しているものと考えられる。

1:1塩および1:2塩のＬＢ膜のＥＳＲスペクトルは、全て自由電子に近いg値を持つ一本のピークのみを示し、サイドピークは観測されなかった。

図１はC_{22}Py-(TCNQ)$_2$塩のＬＢ膜のＥＳＲスペクトルの累積層数に対する依存性を示したものであり、累積層数の増大と共にその線幅(ΔH_{pp})は 3 Gから 1.5 Gまで減少し、その強度［ピーク高さ×$(\Delta H_{pp})^2$］は4層の値を1とすると8層では21、18層では260と著しく増大した。また、このＬＢ膜のＥＳＲスペクトルの強度はその上からアラキジン酸のＬＢ膜を累積することによっても顕著に増大した。これらの結果は、累積層数の増大と共に、このＬＢ膜の内側の単分子層中のTCNQ$^-$とTCNQの作る２次元相の秩序性が増大することを示している。

C_{22}Py-(TCNQ)$_2$ 塩のＬＢ膜をスライドグラスに累積した試料のＥＳＲスペクトルは静磁場とのなす角度に対して顕著な依存性を示し、膜面に垂直な方向に強く配向していることを示している。

C_{18}TCNQのＬＢ膜はその中のTCNQの全部または一部を電気化学的に還元してそのＥＳＲスペクトルを測定し、その線幅と角度依存性が還元率によって変化することを見出した。

文献 1) 中村，田中，関口，川端，日本化学会誌，1986，281.

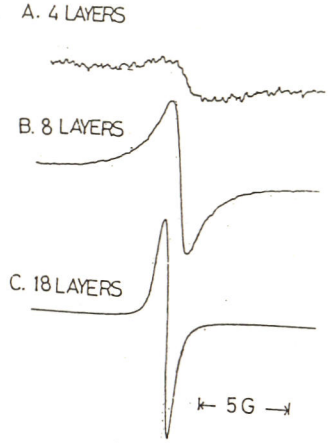


図　1

Fujita Shigeru, Suga Kousaku, Fujihira Masamichi

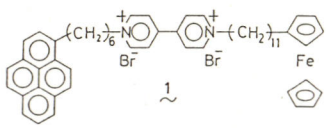
F 203

TRIAD 単分子膜による光電変換

東京工業大学 工学部 ・○山田 浩，藤平 正道

1．我々は、これまでに下記に示したTRIAD化合物1、すなわち同一分子内に電子受容体(A)、増感剤(S)、電子供与体(D)を有する分子を合成し、それを単分子膜として金半透明電極(AuOTE)に被覆した系がフォトダイオード機能を発現することを発表してきた。[1] 今回、量子効率への表面圧依存性を検討した。
2．単分子膜は、Langmuir trough上に展開し、一定の表面圧の下で垂直浸漬法により基板表面上に移し取った。電気化学的測定には三極式セルを用い、作用電極AuOTEと参照電極SCEの間の電位はポテンショスタットで規制し、500Wキセノン灯の光を分光器を通して照射し流れる光電流を記録した。
3．図1は化合物1とアラキン酸の1:2の比率の混合膜の表面圧－面積曲線(π-A曲線)である。18 dyn cm^{-1}付近に相転位を示す部分があり、これより分子配向の変化、各機能部位(A,S,D)の配列の変化が予想される。膜を基板に移す際に、親水性表面を有する基板をsubphaseから引き揚げるときに面積の減少が観測されたことから、親水部であるビオロゲン部位を基板に向けて配向しているものと考えられ、さらに各機能部位を結ぶアルキル鎖の長さを考慮すると高い表面圧まで圧縮した状態では、図1のさし絵aに示した様に基板表面からA,S,Dの順に配列することが期待される。そこで、図1に示した相転位前後の点PおよびQの表面圧でAuOTE上に被覆した単分子膜系について光電流の測定を試みた。図2は、点P,Qの表面圧で作製した単分子膜被覆電極の光電流スペクトルである。観測されたアノード方向の光電流は、図1bに示したエネルギー準位図から予想される電流の方向と一致する。ここで最も興味深い点は、光電流への膜の表面圧依存性が顕著であることである。すなわち、350 nmの光で励起したとき、光電流値は35 dyn cm^{-1}まで圧縮した系で15 dyn cm^{-1}の系の約20倍にも達した。π-A曲線をもとに表面濃度の補正をしてもこの差は極めて優位なものである。これは、高い表面圧まで圧縮した単分子膜において膜構成分子が電荷分離過程に好ましい分子配向をとることが出来ることを示唆している。

1) M. Fujihira et al. Thin Solid Films 132, 77 (1985)



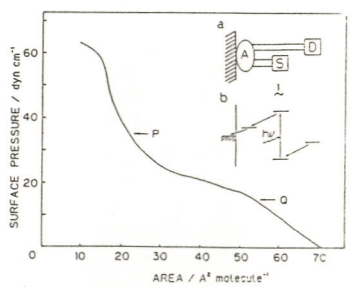


図１．表面圧-面積曲線
P: 35 dyn cm^{-1}, Q: 15 dyn cm^{-1}

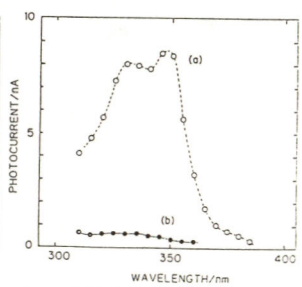


図２．光電流スペクトル
E = -0.2 V vs. SCE, (a): 35 dyn cm^{-1}
(b): 15 dyn cm^{-1}

Hiroshi Yamada, Masamichi Fujihira

F 204　高級脂肪酸とそのピレン置換体混合ＬＢ膜の蛍光顕微鏡及び蛍光分光法による研究

東京工業大学　工学部　　○達　吉郎　　西山勝彦　　藤平正道

累積膜の秩序性を基にした研究は、分子電子デバイスへの応用を目指して盛んに行われているが、その多くは、膜分子の空間配置の安定性を前提とし、かつ、膜分子の膜面における分布を考えないことが多い。この点に関して、ピレンを含む累積膜の研究を行ったのでここに報告する。

膜分子には、ベヘン酸（BA）、アラキン酸（AA）、パルミチン酸（PA）、ピレンデカン酸（PDA）、ピレンヘキサデカン酸（PHA）を使用した。展開溶液は、それぞれの膜分子を１ｍＭ（M = mol dm^{-3}）のクロロホルム溶液として調整し、ピレンを含む混合膜には、これらの溶液を、ピレン置換体が所定の濃度になるよう混合して用いた。単分子膜は、協和界面科学製トラフを用い、サブフェイズ（$CaCl_2$ 0.3 m M, $NaHCO_3$ 0.05 m M 水溶液）上で25 °Cにおいて作製し、石英基板上に累積した（Fig. 1）。蛍光スペクトルは、日立分光蛍光光度計 F-3000 により、またＬＢ膜の観察は、蛍光顕微鏡（Nikon EFD2）により行った。

ピレンには、378 nm付近の鋭いモノマー蛍光と 450 nm付近の鈍いエキシマー蛍光があり、その強度比（I_E/I_M）はピレンの濃度と共に増加する事が知られている。今回作製したＬＢ膜においても同様な結果が得られた（Fig. 2）。次に累積膜の安定性を調べるために、二種の累積膜でのI_E/I_Mの経時変化を測定した（Fig. 3）。PHA-BA混合膜を三層累積した系(○)では、I_E/I_Mはほぼ一定だが、BAを九層その上にPHA-BAを二層累積した系(●)では、I_E/I_Mは時間と共に減少した。この事は、膜面に垂直方向に膜分子が拡散し、PHA-BA混合膜層中のPHA濃度が減少したことを示している。Fig. 2の検量線より、PHAは少なくともBAのみの層の第一層目まで拡散していると考えられる。

また、蛍光顕微鏡でＬＢ膜を観察したところ、膜面はかなり不均一で、ピレン置換体が相分離していることが示された。詳細は当日報告する。

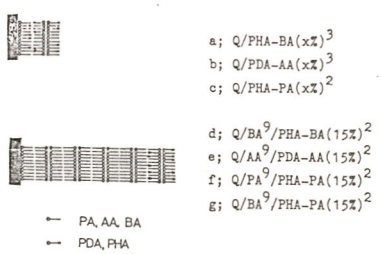


Fig. 1.　Built up LB films studied.

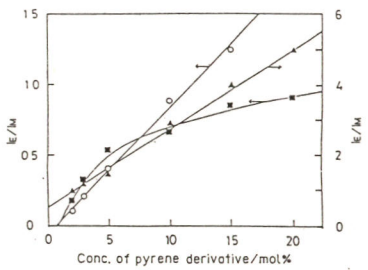


Fig. 2.　I_E/I_M plots as a function of concentration of pyrene derivatives for three types of films; $Q/PHA\text{-}BA(x\%)^3$ (○), $Q/PDA\text{-}AA(x\%)^3$ (■), and $Q/PHA\text{-}PA(x\%)^2$ (▲).

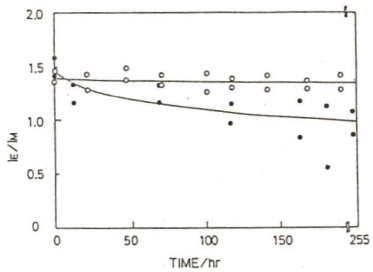


Fig. 3.　Time dependence of I_E/I_M for $Q/BA^9/PHA\text{-}BA(15\%)^2$ (●) and $Q/PHA\text{-}BA(15\%)^3$ (○).

Yoshiro Tatsu, Katsuhiko Nishiyama, Masamichi Fujihira

F 205　スピロピランＬＢ膜による電気化学反応の光スイッチング

東京工業大学　工学部　○西山勝彦　藤平正道

１．目的　近年、光をエネルギーとしてでなく、情報、すなわち種々の機能制御のための信号として用いる研究が数多く行なわれている。膜形成物質の挙動の顕著な変化を引起こす光応答性化合物にはいくつかの種類があるが、本研究では、光照射によって親水基の親水性が変化するスピロピランＬＢ膜による電気化学反応の光スイッチングについて報告する。このデバイスは、光応答性両親媒性物質を含んだＬＢ膜で修飾された金光透過性電極（Au OTE）とそれに接触した酸化還元溶液とからなり、光照射によって誘起されたＬＢ膜の光化学反応が大きな電気化学的酸化還元電流のトリガーとなる。このデバイスの原理をFig. 1に模式的に示したが、これはスピロピランＬＢ膜によるバイオミメティック視覚システムと呼ぶこともできる。

２．実験　使用したスピロピラン両親媒性化合物（SP）とアラキジン酸メチル（AME）を Fig.2に示した。SPは Guruda and Leblanc[1]の方法により本研究室で合成した。単分子膜は、協和界面科学製ラングミュアトラフを用いて、0.05 mM $NaHCO_3$ のサブフェイズの上に膜物質の１mM ベンゼン溶液を展開して作成した。SP単独のＬＢ膜は不安定であるのでAMEとモル比 1:3 で混合して用いた。気液界面で形成した混合単分子膜を表面圧25 mN m^{-1}で Au OTE または石英板上にＬＢ法あるいは水平付着法を用いて累積した。このＬＢデバイスの光電気化学特性の評価には、通常の３電極ポテンショスタットを用いた。照射光は500 W Xeランプからの光をフィルター UV-D35 と Y-45 を用いて紫外光と可視光とにそれぞれ分光して使用した。

３．結果　Fig. 3に、このスピロピランＬＢ膜の吸収スペクトルを示す。(a)は、光照射前のスペクトルで、SP（閉環）タイプに対応している。この膜に紫外光を照射するとMC（開環）タイプのスペクトル（b)になる。可視光を照射するとスペクトルは（c)と回復する。これはスペクトル（a)とほぼ一致している。この吸収スペクトル変化は、SPのベンゼン溶液中における挙動と同じである。この結果は、スピロピランがＬＢ膜内でも可逆な光応答を行なうことを、示している。このスピロピランＬＢ膜修飾 Au OTE を、酸化還元種として10 mM $Fe_2(SO_4)_3$ を含む溶液に接触させ光照射を行なうとFig. 4に示す電流変化が得られた。電極電位は 0.3 V vs. SCEで、この電位においては Fe^{3+}の還元電流が観測されている。この膜に紫外光を照射するとこの還元電流は減少し、光を切ったあとでも電流は維持された。一方、可視光を照射すると還元電流は増大し、元の値に戻り、この電流もまた光を切ったあとでも維持されている。このことは、スピロピランＬＢ膜は、光によってその構造を変え、Fe^{3+}/Fe^{2+}の電極反応を制御することができることを示している。

1)　I. Guruda and M. R. Leblanc, Can. J. Chem., 54,576 (1976).

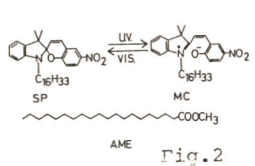


Fig.2

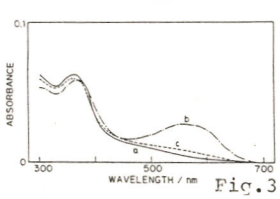


Fig.3

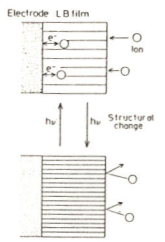


Fig.1

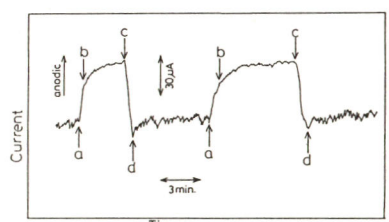


Fig.4

Katsuhiko Nishiyama, Masamichi Fujihira

F206

ＬＢ膜内の光誘起電子移動

東京工業大学　工学部　　○藤平正道　青木克徳　西山勝彦

我々の研究室では、光合成の初期過程をモデルとした光電変換素子として、電子アクセプター(A)、増感色素(S)、電子ドナー(D)をＬＢ膜内に空間規則的に配置したモレキュラーフォトダイオードの研究を進めている。[1] その作動原理をFig. 1に示した。この素子の電荷分離効率を支配する因子として、i) A-S又はD-S間の距離(d)、ii)電子移動反応の標準自由エネルギー(△G°)が重要であることが理論から予想される。本実験ではAとしてのビリジニウム(Py)，アントラキノン(AQ)，ビオロゲン(V)，又はテトラシアノキノジメタン(TCNQ)部位のいずれかを持つ両親媒性化合物と$Ru(bpy)_3^{2+}$の長鎖誘導体とをスペーサーで距離を制御し、石英板上に累積した。このＬＢ膜での励起 $Ru(bpy)_3^{2+*}$部位のＡ部位による電子移動消光速度定数k_qをn秒レーザーによる蛍光減衰曲線より算出し i)，ii)の因子による依存性を先に報告したビレン-A系の結果[2]と合せ、理論との比較を行った。

Fig.2には、用いたＬＢ膜試料のAとSの空間配置を示した。これらのＬＢ膜が意図したとおりの配置であれば、次式で表わされる単一の寿命τを

$$\tau = \tau_0 k_r/(k_{nr}+k_r+k_q) \qquad (1)$$

持ち、指数関数で減衰するはずである。しかし実際には、次式で表されるように、いずれの試料も３つの異なる寿命を持つ指数関数の和の型で減衰

$$I(t) = I_1\exp(-t/\tau) + I_2\exp(-t/\tau) + I_3\exp(-t/\tau) \qquad (2)$$

した。これは膜の累積時、又はその後にAやS分子が膜面に垂直方向に移動したとして解釈することができる。ただし同一単分子膜内でのk_qとの比較から、τ_1とτ_2は、Fig.2に示した理想的タイプⅠ、Ⅱの構造に由来する寿命であると思われる。このことは、d依存性に関しては、炭化水素鎖１層につき、k_qは約２桁減少することを示している。また△G°依存性については、先のビレン-A系と今回の結果を、長鎖１層だけ離した系について示すとFig.3のようになる。PyのE°は励起ビレンと励起 $Ru(bpy)_3^{2+*}$の間に位置するので、前者では消光されるが、後者ではそのk_qは無視できる程度であると予想され、結果と一致している。このような △G°～０付近での理論との一致の他に、△G°《０すなわち inverted regionでの k_qの減衰がTCNQ誘導体で確かめられたが、より詳細な理論との対応を調べるためには、より多くの系での検討が必要である。ただし今回の結果から、フォトダイオードの分子設計には、dと△G° が重要で、しかもある程度理論的な予測が可能であることが示された。

1) Thin Solid Films, 132, 77-82 (1985).
2) 光化学討論会講演要旨集　p.373、堺 (1986).

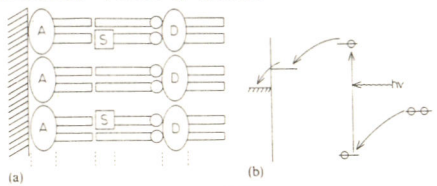


Fig. 1

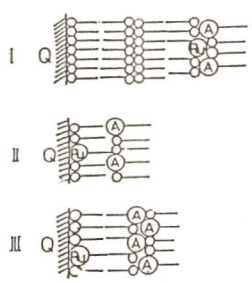


Fig. 2

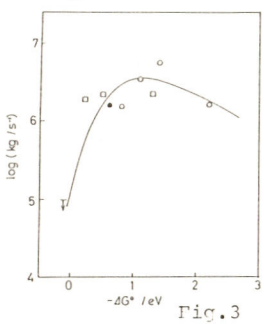


Fig.3

Masamichi Fujihira, Katsunori Aoki, Katsuhiko Nishiyama

F207

アントラキノン部位を有する陽イオン性ポリマーＬＢ膜の電気化学的挙動

東京工業大学　工学部　○後藤　義徳　　山田　浩　　藤平　正道

１、近年、機能性ＬＢ膜の研究が盛んに行われているが、我々の研究室ではＬＢ膜の膜内分子移動や相分離がある場合には機能を低下させることを見出した。本研究ではこの問題点の解決のためにポリマーＬＢ膜に着目し、モデルとしてアントラキノン部位を持つイオン性ポリマーを用いたＬＢ膜を作成し、その電気化学的挙動について検討した。

２、アントラキノン部位を有するカチオン性ポリマー1（ＰＡＱ）を合成した。ＰＡＱ単独では安定な凝縮膜を形成しない（図２－ａ）のでアニオン性両親媒性化合物の一例としてペルフルオロカルボン酸2（ＰＦＣＡ）を用い、ＰＡＱとＰＦＣＡの１：１混合クロロホルム溶液を純水上に展開して単分子膜を形成した（図２－ｂ）。また比較のため、アントラキノン両親媒性化合物3（ＡＱＳ）から成るＬＢ膜も作成した。

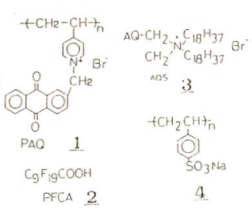


図　1

３、ＰＡＱを用いたＬＢ膜の電気化学的安定性を示すためにＡＱＳを用いたＬＢ膜との比較を行なった。図３－ａは、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（図1、4）の水溶液上にＡＱＳのクロロホルム溶液を展開して作成したＬＢ膜のサイクリックボルタモグラム（ＣＶ）である。掃引を繰り返し行なうと電極反応活性の低下が見られた。一方図３－ｂは、ＰＡＱ－ＰＦＣＡ混合ＬＢ膜のＣＶを示したが、第１掃引、第５掃引ともピーク電流値がほぼ等しく、活性の低下は見られなかった。次に、ｐＨとピーク電位E_pとの関係を検討した（図４）。ｐＨ<12，12<ｐＨ<13，13<ｐＨの範囲で直線の傾きは、それぞれ -60mV/pH，-30mV/pH，0mV/pHで、アントラキノンを２電子還元すると、それぞれAQH_2，AQH^-，AQ^{2-}（ＡＱ：アントラキノン部位）を生じる。式（１）の平衡の二つのｐＫａを求めると、$pK_{a1}\simeq12$，$pK_{a2}\simeq13$となる。

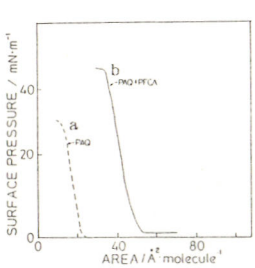


図　2

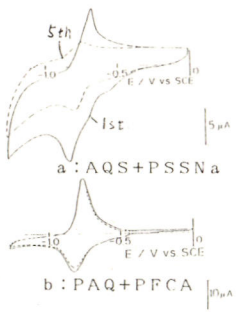


図　3　0.02M　KOH水溶液中でのＬＢ膜のＣＶ

$$AQ^{2-} \overset{pK_{a2}}{\rightleftharpoons} AQH^- \overset{pK_{a1}}{\rightleftharpoons} AQH_2 \qquad (1)$$

以上、ＰＡＱ－ＰＦＣＡ混合ＬＢ膜は、電気化学的に安定で活性であることが示され、超薄膜ポリマーバッテリーなどへの応用も期待できる。

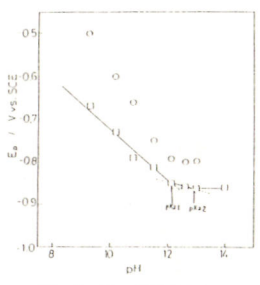


図　4　ピーク電位E_pと、支持電解質のｐＨとの関係

Yoshinori Gotoh, Hiroshi Yamada, Masamichi Fujihira

F 208

イオン結合型 LB膜-レドックス種 修飾電極

(東北大工) ○石王 敦, 板谷 謹悟, 内田 勇

目的 演者等は先の大会において、水面上のステアリン酸単分子膜へ水層よりポリピオロゲンを対イオンとして取り込ませ これを垂直浸漬法により電極上へ掬い取ることにより作成した、イオン結合型LB膜-レドックス種修飾電極の電気化学的挙動について報告した。この方法を用いれば レドックス中心を有する単分子膜を簡便に作成できる。今回は、その延長として 2本の長鎖アルキル基を含むカチオン性アンモニウム単分子膜へ ポリマーではない種々のアニオン性レドックス体($K_4Mo(CN)_8$, $K_3Fe(CN)_6$ 等) を対イオンとして取り込ませた系(Fig.1)の電極反応について検討した結果、興味ある挙動が見られたので報告する。

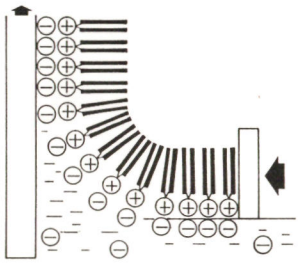


Fig.1 The structure of the monolayer

実験 協和科学株式会社製のLB膜作成装置を用い、次の2つの方法により水面上にレドックス体を含む単分子膜を作成した。① 2×10^{-5} mol dm^{-3} $K_4Mo(CN)_8$ 水溶液上に Dimethyl dioctadecyl ammonium bromide ($2C_{18}N^+Br^-$)の溶液を展開し圧縮した。②$2C_{18}N^+$の溶液を展開・圧縮後 水層へ $K_4Mo(CN)_8$ 水溶液を注入した(2×10^{-5} mol dm^{-3})。これらの膜を 基板(stress annealed P.G., SnO_2 等) 上へ垂直浸漬法によって掬い取り、作用電極とした。

結果 Fig.2には、①の方法により作成した $Mo(CN)_8^{4-}$-$2C_{18}N^+$ 単分子膜の S.A.P.G. 上での C.V. を示す。500 mV (第一波) 及び 800mV (第二波)付近と二つの酸化還元波が見られる。$K_4Mo(CN)_8$ 水溶液中で C.V. を測定すると $E_{1/2}$ = 550mV であり、従って第一波はカソード側へ 50~100 mV シフトしており、又第二波はアノード側へ 200~250 mV シフトしている。次に②の方法で作成した膜の場合、やはり2波出現するものの 第二波の電荷量は第一波の10分の1程度となる現象が見られる。①の方法では $2C_{18}N^+$ 分子間に $K_4Mo(CN)_8$ が圧縮時に取り込まれる可能性が有るが、②の方法ではそれが減少するであろう。従って第二波は、$2C_{18}N^+$ 分子間に存在する $K_4Mo(CN)_8$ に相当すると推察され、膜電位及び疎水場等の影響でその酸化還元波がアノード側へシフトしたと推察される。LB膜における電位シフトに関しては、藤平等がアラキジン酸とアントラキノンマはピオロゲン単分子膜系について報告している。[2] C.V.のピーク面積より求まる 膜に取り込まれた $K_4Mo(CN)_8$ の量は、実験によって多少のばらつきはあるものの約 5×10^{-11} mol cm^{-2} であり、これは $2C_{18}N^+$ 膜分子数の約 20% に相当する。

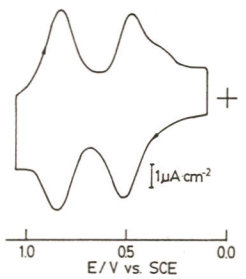


Fig.2 C.V. of $Mo(CN)_8^{4-}$-$2C_{18}N^+$ monolayer modified SAPG in 0.1M KCl at 200mV/S

(1)石王,板谷,内田, "'86電化秋季大会要旨集' P60, (1986) 東京
(2)M. Fujihira, et. al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 2375, (1986)

A. ISHIO, K. ITAYA, I. UCHIDA

F 209

フッ化アルミニウムフタロシアニン電極の酸素還元触媒挙動

東京都立大学 工学部 志村美知子, 坂上正義

1. 緒言

フタロシアニン(Pc), ポルフィリン (Pp) などの金属錯体は酸素の電気化学的還元に対して触媒活性があるといわれる. しかしその作用はほとんど過酸化水素までの2電子還元であり, 水への4電子還元をするものが探索されている. また酸素還元における電子の流れについては, 基板の電極から錯体の中心金属へ次に中心金属より吸着酸素へと考えられており, 配位子を経由する過程はあまり知られていない. そこで配位子の効果を検討するために, Pc環が一次元に積層した形のフッ化アルミニウムフタロシアニン (AlPcF)を用いて触媒挙動を調べた.

2. 実験

2種のRRDE (Pt(disk)-Pt(ring) と stainless steel(disk)-Pt(ring)) を用い, disk上にAlPcF を真空蒸着して電極とした. 電解液は1 mol/l NaOH, 参照電極はHgO/Hgとし, RRDEの回転数は 600 -1200 rpmとした. ring電極の電位はH_2O_2を補捉する目的で + 0.2 V に設定した. diskの電位は, + 0.2 Vよりカソード方向へ, 2 - 10 mVの速度で掃引した.

AlPcF への酸素の吸着状態をESR, ESCA により調べ, H_2Pcなどの場合と比較検討した.

3. 結果

Fig.1 はstainless steel diskにAlPcF を蒸着した場合で回転数800 rpm におけるV－I曲線を示している. 電流は酸素飽和溶液中における結果から窒素により酸素を除去した場合の結果を差引いて示している. stainless steel 単独の場合に比べ, 酸素還元開始電位はアノード側に移動し, I_{lim} も増加している.

Kouteckty-Levich plotをとり(Fig.2) 反応に関与する電子数を求めると 3.6 となった. 過酸化水素の生成率も stainless steel単独の場合に比べて少ない. これより AlPcFは酸素を4電子還元する触媒能を有することが判る.

ESR 結果より求められるAlPcF 中の O_2^- ラジカル濃度は 2.01×10^{22}であり, Pc環の重なりの悪いH_2Pcより100 倍程度多い. Pc環の層間に閉じ込められた酸素に対しては, 電子移動が起きやすく, これが酸素還元に寄与していると考えられる.

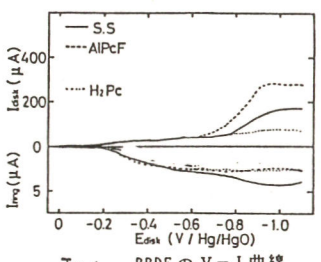


Fig.1 RRDE の V－I 曲線

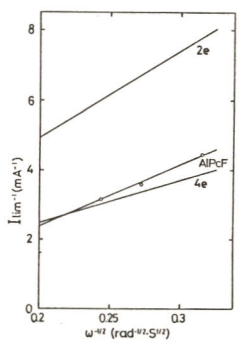


Fig.2 I_{lim}の回転数依存性

M.Shimura, and M.Sakagami

F 210

フタロシアニン電極を用いた二酸化炭素の電解還元

愛媛大学 工学部　岡田元次、柿添勇夫、溝渕博士

目的）電気化学的方法を用いて二酸化炭素を還元し、ギ酸、シュウ酸、アルコールに変換する際かなり負の電位を必要とする。しかし、このような負の電位では水素ガスの発生が起るため、本研究ではフタロシアニンの中心金属に二酸化炭素を配位させその酸化還元電位を利用して、二酸化炭素を低電位で還元し、その反応機構について検討した。

方法）フタロシアニン修飾電極はカーボン（東洋カーボン IG-11）をフタロシアニンのTHF（Tetrahydrofuran）溶液（0.3 mg/cm³）に浸して作成したものと、Ti板にフタロシアニンを真空蒸着させて作成したものをカソード電極として使用した。アノードには白金電極を用い、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。電解質溶液は緩衝溶液を用い、測定は主としてサイクリックボルタンメトリーによりおこなった。

結果）各種金属フタロシアニン修飾カーボン電極を用いてCO_2の電解還元を行った。コバルトフタロシアニン（CoPc）修飾電極において、メタノールへの変換効率が最も良いことが判った。また、ギ酸への変換効率はFePc電極において良い結果を示した。CoPc修飾電極のN_2下、CO_2下のサイクリックボルタモグラムにおいて-1.0～-1.7 V (vs SCE) においてCO_2が還元されていることが確認された。カーボン電極のみのサイクリックボルタモグラムに比較して、N_2下、CO_2下ともに電流値が高く、CoPc修飾カーボン電極の活性が確認された。次にFig.1の電位掃引速度変化時の電流-電位曲線を示す。掃引速度により反応が異なっており速い反応速度では傾きが緩やかであるが、遅い掃引速度（0.83 mV/s）では120 mV/decadeの電位の傾きを示した。このことより、一電子電荷移行律速反応であることが判る。この還元電位領域においてコバルトは2価の酸化状態をとっている。電子状態としては、d_{z^2}に孤立電子対が存在し、Co(II)からCO_2への電子供与により錯体を形成し、反応すると考えられる。反応は電子依存性があり各々の電位において電極表面上の吸着種が異なっていると推測される。これらの吸着種を調べるためにFT-IRによる測定を行った結果をFig.2に示す。実験法はTi板にCoPcを蒸着した電極を用い、各電位で0.5hr保持し、水洗して約0.5hr自然乾燥した後、拡散反射法により測定した。CO_2下 -1.0 V保持後のスペクトルは、N_2下 -1.0 V保持後のものと比較すると、CO_2下において1349 cm⁻¹に新しい吸収が見られ、1597 cm⁻¹のピークが強くなり、1180～1454 cm⁻¹ではブロードな部分が見られる。これは、CO_2とCoヌは還元生成物とCoヒが錯体を形成していると推測される。

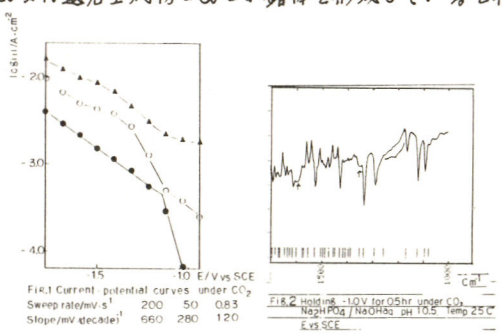


Fig.1 Current potential curves under CO_2

Fig.2 Holding -1.0V for 0.5hr under CO_2

G. Okada　I. Kakigoe　H. Mizobuchi

F 211

種々の電極×ディエーターによる炭酸ガスの接触還元

（山口大工）○小倉興太郎　吉田一朗　内田浩昭

1．均一系触媒の存在において金属ポルフィリン錯体やキノン系化合物を修飾した電極を用いて炭酸ガスの接触電気化学的還元を試みたのでその結果を報告する。

2．金属ポルフィリン錯体は常法により合成した。金属としてはCo^{II}, Fe^{II}, Cr^{III}, Ni^{II}を用いた。金属ポルフィリン(M-TPP)をクロロホルムに溶解し、一定量を白金板上に滴下し、風乾によって被覆膜を作成した。キノン系化合物（アリザリン、インジゴ、P-ベンゾキノン、2-アミノアントラキノン）の修飾においては、この化合物をグラファイト粉末と混合し、これにポリ(メタクリル酸メチル-メタクリル酸)共重合体のエチルセロソルブ溶液を加えてペースト状とし、電極上にコーティングした。また鉄-シアノ錯体であるエベリット塩（ES）も使用した。触媒溶液は金属錯体とメタノールを溶解して$^{12}CO_2$または$^{13}CO_2$を飽和したKCl水溶液である。生成メタノールは試料をガス状に転換したのちガスクロで定量した。

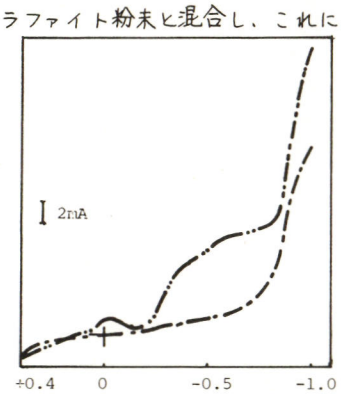


Fig.1, i-E curves of Fe(II)-TPP-Pt electrodes in solutions with (—·—)N_2 and (——)CO_2.

3．図1はCO_2あるいはN_2を飽和した触媒溶液中におけるFe^{II}-TPP修飾電極のカソード分極曲線である。-0.25 V付近よりCO_2の還元による電流の立ち上がりが見られる。$^{13}CO_2$を飽和した溶液の電解後の^{13}C-NMRスペクトルによれば52.09と163.3 ppmにピークが観察され、それぞれ$^{13}CH_3OH$と$H^{13}COOCH_3$によるものであった。つまり、本反応系においてCO_2はギ酸メチルを経てメタノールに還元されることが分る。表1には種々のメディエーターで修飾した電極におけるCO_2の還元結果である。未修飾の白金においてはメタノールの生成はない。ESにおいて生成量は最大であるが、金属-ポルフィリン錯体においてもCO_2の還元は見られる。しかし、電流効率は10～20%程度である。

Table 1, Results of methanol produced at various modified electrodes.[a)]

Electrode	E/V vs SCE	Q/C	$[CH_3OH]$/mM	η_i/%
ES[b)]	-0.4	66.47	0.249	65.1
Co(II)-TPP[b)]	-0.7	83.59	0.178	12.3
Co(II)-TPP[b)]	-0.7	98.56	0.186	13.6
Fe(II)-TPP	-0.9	67.18	0.146	12.6
Ni(II)-TPP	-0.7	47.28	0.180	22.0
Cr(III)-TPP	-0.7	41.21	0.067	9.4
Fe(III)-TPP	-0.7	61.56	0.156	14.7
Pt[c)]	-0.5	53.27	(-0.006)	-

a) Catholyte, CO_2-saturated 0.1M KCl (pH 3.5) containing 15mM Co(II)-nitroso-R-salt + 20mM methanol; the volume of the electrolyte, 100ml; reaction time, 5h.
b) CO_2 was bubbled with CO_2 during the electrolysis.
c) bright platinum.

Kotaro Ogura　Ichiro Yoshida　Hiroaki Uchida

F 212

チトクロムcとチトクロムオキシダーゼの分子間電子移動

（熊本大・工）○谷口 功，肥後信弘，安河内一夫

1．チトクロムc（Cyt.c）と速い電子移動が可能な機能性修飾電極の開発によりCyt.cの電子移動反応が電気化学的に容易に検討できるようになった[1]。この生体分子機能電極を利用して Cyt.c/Cyt.c oxidase/O_2系の呼吸鎖末端の電気化学モデル系を構成する[2]と、Cyt.cとCyt.c oxidaseの蛋白質分子間の相互作用に関する知見が得られる。本研究では、Cyt.cとCyt.c oxidaseの分子間電子移動反応に及ぼす種々の溶液条件の影響を検討した。

2．機能性電極には、ビス（4-ピリジル）ジスルフィド及び6-メルカプトプリン修飾金電極（PySSPy,PuSH-Au）を用いた。蛋白質-蛋白質間相互作用は、Cyt.cの接触還元電流の解析から評価した。

3．Cyt.c oxidase及びO_2存在下では、Cyt.cの還元接触電流が認められる。すなわち、電極で還元されたCyt.cは、溶液中で O_2存在下Cyt.c oxidaseにより酸化され、生成した酸化体Cyt.cがさらに電極で還元される。この接触還元電流の増加から、Cyt.cとCyt.c oxidaseの分子間電子移動速度定数(k_f)として、ほぼ10^6 $M^{-1}s^{-1}$オーダーの値が得られた。

Cyt.cとCyt.c oxidaseの間の分子間電子移動速度への溶液条件の影響を検討した結果、次の様な知見が得られた。（1）ポリ-L-リジンはCyt.cの電極上での電子移動には殆ど影響を与えないが、Cyt.c oxidaseと相互作用し、Cyt.cとの電子移動を妨害する。分子量23,000のポリ-L-リジンでは、0.1 mg/ml 程度の添加で、ほぼ完全に電子移動がブロックされた（Fig.1）。（2）Cyt.cとCyt.c OxidaseはpH6付近で最も効率よく電子移動が起こる。しかし、それより酸性あるいはアルカリ性になるにつれ、酵素反応特有の急速な反応速度の低下が見られる（Fig.2）。すなわち、蛋白質-蛋白質相互作用における分子表面の電荷分布の重要性を示している。さらにCyt.cとCyt.c oxidase間の電子移動反応速度は 30～35 ℃付近で最も大きく、温度による蛋白分子表面の構造変化が分子間相互作用に重要な役割を果たしている事が推察される。

これらの結果は、生体分子機能電極を用いて蛋白質分子間相互作用に関する知見が得られる事を示すもので極めて興味深い。

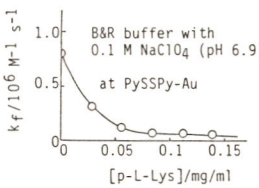


Fig.1 Effect of p-L-Lys addition on the rate of electron transfer between cyt c and cyt c oxidase

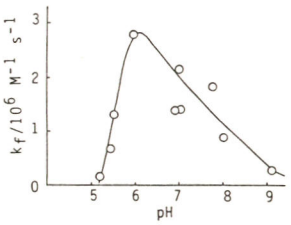


Fig.2 Effect of pH on the rate of electron transfer between cyt c and cyt c oxidase

1) I. Taniguchi et al., J. Electroanal. Chem., 140(1982)187; 164(1984)385; 186(1985)299; 206(1986)341 etc.
2)谷口 功 他，日本化学会 第54春年会 講演 1特 633

I. Taniguchi, N. Higo, K. Yasukouchi

F 301

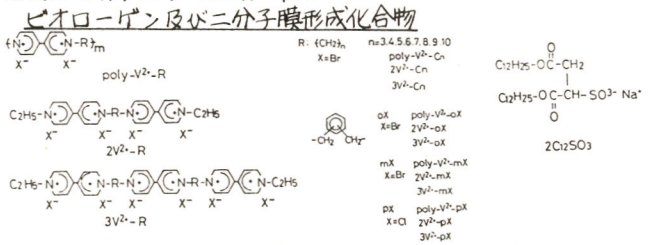
配列制御されたビオローゲンの電気化学 ―$E_{1/2}$とλ_{max}の相関性―

東京農工大・工°宇津木 功二，下村政嗣

1．ビオローゲンポリマーは、アニオン性二分子膜とイオン対を形成して安定なフィルムとなる。このフィルムの吸収スペクトルのλ_{max}はビオローゲンポリマーのアルキル鎖長nに依存し奇偶の効果がみられた[1]。また、このフィルムのサイクリックボルタンメトリーによって得られた半波電位$E_{1/2}$とアルキル鎖長nとの間にも奇偶の効果がみられ(Fig-1)λ_{max}と$E_{1/2}$には何らかの相関性があるものと考えられる[2]。そこで我々は、ポリビオローゲン、ビスビオローゲン、トリスビオローゲンを合成し、その水溶液及びアニオン性二分子膜とのイオンコンプレックスフィルムの還元挙動を吸収スペクトル及びサイクリックボルタンメトリーによって調べ、$E_{1/2}$とλ_{max}の相関性について検討した。

2．ポリビオローゲン、ビスビオローゲン及びトリスビオローゲンは下記のものを用いた。アニオン性二分子膜$2C_{12}SO_3$は相互薬工(株)のものを用いた。

ビオローゲン及び二分子膜形成化合物



ビオローゲンの水溶液と二分子膜$2C_{12}SO_3$の水溶液をイオン組成が等しくなるように混合し、得られた沈殿をクロロホルム抽出し、この溶液を石英板及び白金電極にキャストし、吸収スペクトルの測定及びサイクリックボルタンメトリーを行った。

3．コンプレックスフィルムの吸収スペクトル及びサイクリックボルタングラムより得られたλ_{max}及び$E_{1/2}$は、ビス体、トリス体の場合においてもアルキル鎖長nに依存し奇偶の効果がみられた。一方、二分子膜の存在しない水溶液においてはみられなかった。$E_{1/2}$を、λ_{max}を遷移エネルギーに換算して得られる値(E_T)に対してプロットすると水溶液及びコンプレックスフィルムにおいて−0.93～−0.99の相関係数をもった直線関係が得られ、(Fig-2)$E_{1/2}$とλ_{max}には相関性があるものと考えられる。負の相関性は、ビオローゲンカチオンラジカルのHOMO－SOMOおよびSOMO－LUMO間のエネルギーを考慮することで説明される。

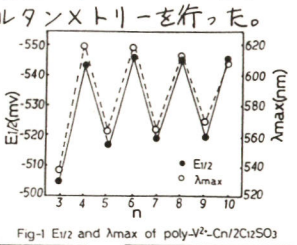


Fig-1 $E_{1/2}$ and λ_{max} of poly-V^{2+}-Cn/$2C_{12}SO_3$

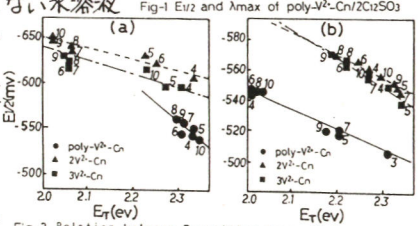


Fig-2 Relation between Transition Energy(E_T) and Redox Potential($E_{1/2}$) (a) Aqueous Soln. (b) Complex Film

1) M. Shimomura, K. Utsugi, K. Okuyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1805 2)宇津木、下村、高分子学会予稿集、35,2514(1986)

K. Utsugi and M. Shimomura

F 302

ビオローゲンポリマーのECD特性および電極反応機構

東京農工大学・工学部，*三菱電機(株)材料研究所　°小山昇，中西正浩，大坂武男，平山佳寿子*，野村健次*

（目的）我々は，ポリテトラメチルビオローゲン（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に導電性粉体を混入することによって，この複合エレクトロクロミック薄膜（Fig.1）のエレクトロクロミック応答速度および膜内の均一電荷移動反応の速度が増加することを報告した[1,2]。本報告では，この導電性粉体混入の効果をさらに定量的に評価した結果について述べる。

（方法）複合エレクトロクロミック薄膜（PTV-PSS/w-10）の作製および電気化学的および分光学的測定は前報[2]と同じである。

（結果）PTV-PSS/w-10複合膜の式量酸化還元電位（$E^{\circ\prime}$）の値は，PTV-PSS膜のそれより約100 mV正であり，導電性粉体の混入によりPTVのビオローゲンユニットの還元体が安定化されていることがわかった。また，電位走引を繰り返すことによって，酸化還元のピーク電流値はPTV-PSS膜系では徐々に減少するが，複合膜系ではほとんど変わらなかった。膜厚が3.7 μmでビオローゲンサイトの表面濃度が3×10^{-9} mol cm^{-2}（約300単分子層に相当）であるにもかかわらず，複合膜は"surface-confined redox species"に対して期待される対称性のよいサイクリックボルタモグラムを与えた。Table 1に，PTV-PSSとw-10の様々の重量混合比の複合膜に対して得られた，膜内での電荷移動反応に対する見かけの拡散係数（Dapp）と色変化の応答速度をまとめて示した。導電性粉体の混入比率が増加するにつれて，Dappは約3ケタ大きくなり，また，これに対応して色変化の応答時間が1/8～1/40になった。

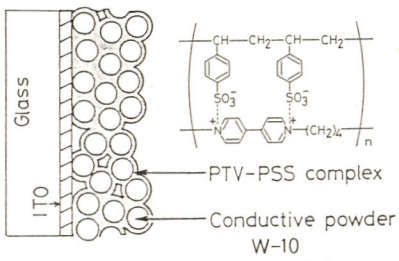


Fig.1 PTV-PSS/W-10 composite film-coated electrode.

Table 1. D_{app}'s and response times of color change for PTT-PSS/w-10 films.

PTV-PSS/w-10 (weight ratio)	D_{app}/cm^{2}s^{-1}	response time/s coloration	bleaching
1 : 0	3.2×10^{-9}	0.95	11
1 : 2	5.8×10^{-8}	0.31	3.8
1 : 3	1.1×10^{-7}	0.25	3.3
1 : 5	3.9×10^{-7}	0.23	1.9
1 : 10	2.9×10^{-6}	0.14	0.53
1 : 20	4.8×10^{-6}	0.14	0.25

1) 野村，増見，平山，表面化学，7，336（1986）．
2) 中西，大坂，小山，野村，平山，1986年電気化学秋季大会講演要旨集，p.14．

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

F 303

電解重合による導電性高分子共重合膜の作成およびその電気化学的特性

阪大工　○伊藤修二・桑畑　進・米山　宏

1．電解酸化により重合することのできる導電性高分子の共重合が最近興味を持たれているが、今までのところ重合電位が近いモノマー同志による共重合が報告されているにすぎない。本研究では、重合電位の離れたピロールとチオフェンあるいは、それらの誘導体を用い、重合電位の低いモノマーの限界電流を利用することで、共重合膜を作成できることを見出したので報告する。

2．ピロール（P）とチオフェン（T）の共重合膜の作成は、2 x 10^{-3} mol dm^{-3} P，0.1 mol dm^{-3} T，および0.1 mol dm^{-3} $LiClO_4$を含むアセトニトリル溶液中、窒素雰囲気下白金電極に定電位を印加することで行なった。N-メチルピロール（N-MeP）と3-メチルチオフェン(3-MeT)の共重合膜も上記の条件で作成した。共重合膜のSとNの組成は、元素分析、電気化学的特性は、0.1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ を含むアセトニトリル中のサイクリックボルタンメトリー、ドープ率は、共重合を酸化するときの電気量より調べた。

3．2．で記載した、PとTのアセトニトリル中での白金電極のI-E特性（図-a）は、それぞれのモノマーだけが含まれた溶液中でのI-E特性（図-b,c）の和になるような形となっており、PとTの共重合が期待出来る。一方、N-MePとと3-MeTでも同様のI-E特性が得られた。そこで、PとTの混合溶液中で、1.37，1.67，1.87，2.07 V vs.Ag/AgClの、またN-MePと3-MeTの混合溶液中で、1.77，1.85，1.97 V vs.Ag/AgClの定電位を白金電極に印加することで、ポリマーを析出させた。表に示すように、重合電位のアノードシフトにより、両者とも析出電位の低いP環，N-MeP環の割合が減少しており、図-aのI-E特性が反映されていることが明らかとなった。一方、作成した膜のサイクリックボルタモグラムは、一対のレドックスピークを示し、このことからそれらは単なるポリピロールとポリチオフェンあるいは、ポリN-メチルピロールとポリ3-メチルチオフェンの混合膜ではなく、共重合膜であることが見出された。また、そのピーク電位（Epa，Epc）あるいは、膜中のアニオンのドープ率が共重合膜の組成に伴って変化することが明らかとなった。

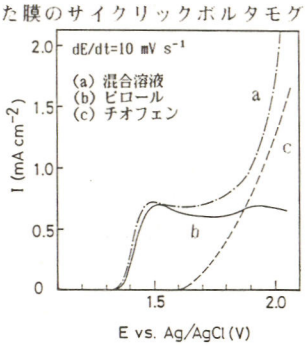


図 ピロール、チオフェン混合溶液およびそれぞれのモノマー溶液中の白金電極の I-E特性

表

共重合	重合電位 V vs.Ag/AgCl	組成比 S	N	ドープ率	Epa V vs.Ag/AgCl
ポリピロール	1.37	0.07	0.93	0.24	0.28
+	1.67	0.27	0.73	0.15	0.60
ポリチオフェン	1.87	0.53	0.47	0.11	0.76
	2.07	0.81	0.19	0.06	1.08
ポリN-メチルピロール	1.77	0.62	0.38	0.19	1.30
+	1.85	0.83	0.17	0.24	1.25
ポリ3-メチルチオフェン	1.97	0.96	0.04	0.25	1.14

S. Ito,　S. Kuwabata,　H. Yoneyama

F 304

電解重合ポリピロール膜の物性に与える溶存酸素量・重合温度の影響

東京工業大学　工学部　像情報工学研究施設　海老根　俊裕、半那　純一、小門　宏

（はじめに）

ポリピロール膜をデバイス用材料として用いるためには再現性の良い膜を作製する方法を確立する必要がある。そこで、電解重合条件として溶存酸素量と重合温度に着目して、得られた膜の堆積速度・組成・光学的性質・電気伝導度・表面性等について調べ、重合時の酸素量・温度がポリピロール膜の物性に及ぼす影響を検討した。

（方法）

ポリピロール膜は０．０１Mピロール・０．０１M$Bu_4N^+BF_4^-$のアセトニトリル溶液（純水を１ｖｏｌ％含む）中で、１０分間定電流（０．２mA／ｃｍ²）重合した。電解液材料はすべて蒸留又は再結晶により精製して用い、作用電極にはＩＴＯ、対向電極にＰｔを使用した。

Ⅰ．溶存酸素量の影響の観測には実用的な観点から、次の４つの処理法を取り上げた。（重合温度：３５℃）

①凍結融解法による脱気（３回）

②重合セルを真空排気した後、Ａｒ置換（数回）

③大気と平衡状態

④低温（２℃）にして酸素を飽和させる．

Ⅱ．重合温度の影響は②の方法による脱気の後、２－７５℃の範囲で試料を作製した。

（結果）

Ⅰ．溶存酸素量の影響

堆積速度・組成・光学特性等の物性への影響は小さく（膜厚：約３０００Ａ）、電気伝導度の再現性にのみ相違がみられた。①の方法では分散が２％、④では２３％と酸素量が少ない程、再現性が良好であった。

Ⅱ．重合温度の影響

光学特性は、重合温度が高温になる程、９００ｎｍ付近の吸収が減少し６５０ｎｍ付近の吸収が現われてくる。それにつれて、電気伝導度は著しく低下し、低温重合膜に比較して４桁にもわたる減少がみられた。堆積速度も、低温時で約５Ａ／ｓｅｃ、高温時で約２Ａ／ｓｅｃと、重合温度が上昇するにつれて減少する傾向が認められる。一方、組成（低温で$C_{4.00}H_{2.49}N_{1.02}(BF_4)_{0.51}$、高温で$C_{4.00}H_{3.29}N_{1.04}(BF_4)_{0.50}$）に対する影響は小さいものの、ＩＲにみる膜の化学構造には、高温重合膜では１６００－８００ｃｍ の領域で吸収ピークのシフトがみられ、膜の構造そのものに違いがあるものと推定される。又、表面性は、低温ほど膜にひだ状の構造がみられ、これは報告されている低温重合膜の延伸のしやすさに対応しているように思われる。[1]

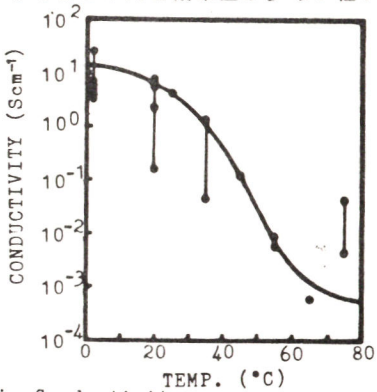


Fig. Conductivity vs. polymerization temperature of polypyrrole.

1) M.Ogasawara et al.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118, 159 (1985)

T. Ebine, J. Hanna, H. Kokado

F 305

分光電気化学的手法による電解重合高分子析出量の評価

（東大工）○岡野光俊、藤嶋　昭

（目的）ポリピロールなどの導電性高分子を電解重合法により合成する際、電極上に合成された高分子の量を評価することは基本的かつ重要なことである。一般には、重合時に回路に通じた電気量で評価しているが、のちに記述するように、このような評価は正しくなく、場合によっては実験結果の解釈において誤ちをおかすことになる。我々は、析出した高分子による光の吸収を利用して、高分子の析出量を評価する方法を採用し、いくつかの知見を得たのでここに報告する。

（方法）吸光度測定は２通りの方法で行なった。一方は、図１に示すように、電解セルを分光光度計中に設置し、析出してくる高分子の吸収を直接測定する方法（in situ測定）。もう一方は、高分子の析出した基板のみを分光光度計に入れて空気中でその吸収を測る方法である。in situの方法では重合後溶液中に溶けた高分子の吸収も含まれるのに対し、空気中で測定する方法では基板電極上に析出した高分子のみの吸収が測定される。ドープ密度による吸光度変化や空気中の酸素による吸光度変化が最も小さくなる波長として、in situの実験では400 nm、空気中の実験では470 nmを採用した。

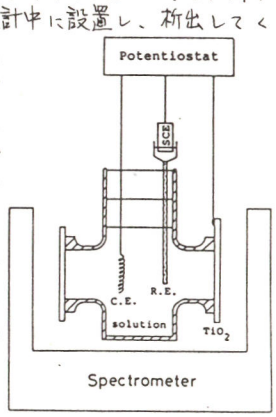


Fig. 1 Experimental set up for the in situ spectroscopic measurements.

（結果）定電流電解の実験により電気量と吸光度との直線関係を得た。このことは、モノマーの酸化から重合析出に至るまでの全過程が、実験の過程においてうまく進行していることを示している。0.1 mA cm^{-2}定電流では、1 mA cm^{-2}のときよりも生成した高分子の量が少なかった。空気中での吸光度測定を用い、さらに広い電流密度範囲にわたり実験した結果が図２である。10 μA cm^{-2}では、0.15 mA cm^{-2}で重合したときの50％程度の量しか高分子が析出しないことがわかった。電極上に析出した高分子と溶液中のモノマーが反応して高分子鎖が長くなるという機構で反応が進行するとすると、低電流密度の方がモノマーが電極面へ拡散するための十分な時間があるので、低電流密度で重合の効率は高くなるはずである。ところが今回の結果はこれに反するものである。つまり、電極表面で酸化された活性種同志が重合し、電極表面上に析出するという機構が示唆される。図中には示していないが、さらに高い電流密度では高分子の析出量が少なくなる。これは、高分子の酸化分解に電気量が使われてしまうためと考えられる。

ポリチオフェンについては当日発表。

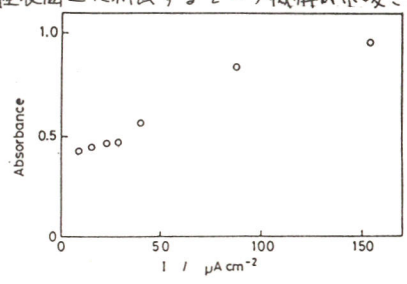


Fig. 2 Dependence of the deposition amount of polypyrrole on the current density.

Mitsutoshi Okano, Akira Fujishima

F 306

電解重合法により作成されたポリピロール薄膜の均一性

東京工業大学　工学部　像情報工学研究施設　　西沢　秀之，半那　純一，小門　宏

はじめに

ポリピロール膜をデバイス等の構成要素として応用する時、膜厚と抵抗の均一性が問題となる。そこで、電解重合法により得られるポリピロール膜の、膜厚や抵抗を不均一にしている原因について検討し、これを改善する事により、膜の均一性の向上を図った。

実験

1．成膜条件　ピロール 0.01M、$Bu_4N^+BF_4^-$（電解質）0.01Mを含むアセトニトリルと水の混合物（体積比99:1）を溶媒として，定電流（電流密度0.2mA/cm²）で10分間，電解重合により成膜した。作用電極としてＩＴＯ基板を，対向電極としてPtを使用した。平均膜厚は 2000Åとし，光学濃度の測定による膜厚の見積を可能にした。

2．膜厚測定　測定にはマイクロデンシトメータ（スポット径 42μm，波長 468nm）を使用し，光学濃度を測定し，吸光係数より膜厚を求めた。これにより，2mm間隔に 16x16点を測定し，マッピングを行った。

3．抵抗測定　抵抗測定は四探針法（針間隔 1mm）を使用した。これについても膜厚と同様のマッピングを行った。

結果

1．ＩＴＯ基板の配置　均一なＩＴＯ基板を垂直に固定し重合を行ったサンプルでは，垂直方向下へ行くほど膜厚が増加した。水平方向は，基板端で膜厚が大きく，中心線に対し対称的な膜厚分布を示した。

2．基板抵抗の均一性　しかしながら、水平方向の膜厚分布はサンプルによって異なり，中心線に対し非対称なサンプルが存在した。基板抵抗をマッピングした所，膜厚との間に強い相関が見られた。（Ｆｉｇ．１）

3．電極の配置　ＩＴＯ基板に対し対向電極が小さい時，両電極の重なり部分での膜厚が大きくなる傾向が見られた。

以上の実験結果に対し，均一な膜を得るため，それぞれ次の対策を行った。

a．垂直方向の膜厚分布に関しては，基板を水平に保つセル構造を採用した。

b．ＩＴＯ基板は，抵抗の均一性の高いものを使用した。（誤差0.3%以下）

c．ＩＴＯ基板と電極を，常に同じ距離で水平に固定し重合できるセルを設計し制作した。

上記対策の結果，信頼度 90%での平均膜厚に対する誤差が，改善前は約100%であったのに対し，改善後は約 10%となった。また，周辺部（基板30mm角のうち各辺 2mm程度）を除くと，誤差は3%であった。

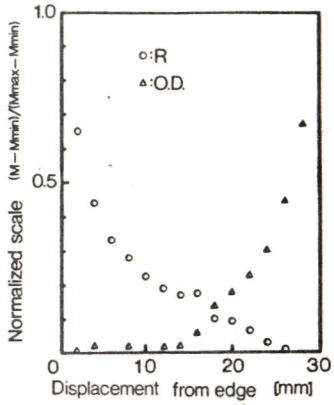


Fig.1 Normalized resistance of the substrate and optical density of the film vs displacement from edge of the substrate.

H. Nishizawa, J. Hanna, H. Kokado

F 307

ポリピロール膜における電気化学ドーピング過程の電解質アニオン依存性

（日機装＊，東工大・工）○入谷有一＊，篠原寛明，相澤益男

1 目的 演者らは，導電性高分子電極によってｱﾆｵﾝのｱﾝﾍﾟﾛﾒﾄﾘｯｸ・ｾﾝｼﾝｸﾞが出来ることを示した.[1] この前報ではﾊﾟﾙｽ・ﾎﾞﾙﾀﾝﾒﾄﾘｨｰによるｱﾆｵﾝ・ｾﾝｼﾝｸﾞを報告をした．一方，ﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ・ｽﾃｯﾌﾟﾄﾞ・ｸﾛﾉｱﾝﾍﾟﾛﾒﾄﾘｰによって，ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ電極におけるﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ・脱ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ過程が研究され，その有効性が示されている.[2] 本報告では，上記ｸﾛﾉｱﾝﾍﾟﾛﾒﾄﾘｰによってﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ電極における種々のｱﾆｵﾝ種のﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ特性を解析し，ｱﾆｵﾝ・ｾﾝｼﾝｸﾞへの可能性を検討した.

2 方法 前報1)と同様に，Pt電極(長さ5.5mm，直径0.5mm)上に電解重合法で膜厚約0.18mmのﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ薄膜を形成し，ﾎﾟﾘﾋﾟﾛｰﾙ電極とした．電位ｽﾃｯﾌﾟの立ち上がり時間は約 30μ秒以下であった.電流の測定・記録にはﾃﾞｼﾞﾀﾙ・ｵｼﾛｽｺｰﾌﾟ(12bit，2MHz，8kW × 2ch)を用いた．各々の測定前に，溶液を窒素ｶﾞｽにより脱酸素とした．ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ電流の測定では，電極電位を－0.4 V(vs. Ag/AgCl)に約10分間ほど保持してから+0.4 Vにｽﾃｯﾌﾟさせた.脱ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ電流の測定でも同様に，+0.4 Vに約10分間ほど保持してから-0.4 Vにｽﾃｯﾌﾟさせた.

3 結果 電流の時間応答を系統的に比較するために，電流値Ｉと電位ｽﾃｯﾌﾟ開始からの時間Ｔとを対数ﾌﾟﾛｯﾄした．ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ電流の応答には，ｱﾆｵﾝ種依存性および濃度依存性が明確に現れた.図１に，ｱﾆｵﾝ種依存性として1価のﾅﾄﾘｳﾑ中性塩（濃度100mM一定）のｸﾛﾉｱﾝﾍﾟﾛﾒﾄﾘｰの結果を示す．ｱﾆｵﾝ径が増加すると共に，電流値は減少し，その変化率は増加した．更に10^{-1}～10^{1}秒の時間域では，急激な変化率の増加が生じた．この時間域の以後において，変化率はｱﾆｵﾝに依存せずほぼ一定となった.図２に，塩化ﾅﾄﾘｳﾑ溶液の1～1000 mM濃度についての結果を示す．濃度の減少と共に，電流値も減少するが，変化率はほぼ一定であった．図１と同様に，変化率が急変する点が観察された．なお，全般的な特徴として，ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ・脱ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ電流は，対数微分形式でのｺｯﾄﾚﾙの式：

$d\log_{10}I/d\log_{10}T=-1/2$

との適合性が悪いことが判明した.

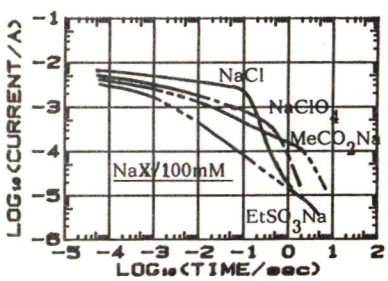


Fig.1 Anion dependence of potential step chronoamperometry for dopping current.

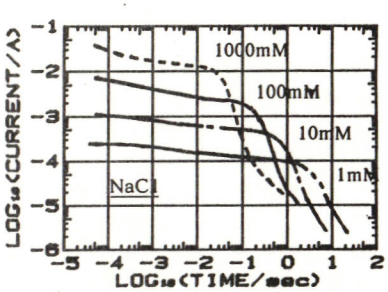


Fig.2 Concentration dependence of potential step chronoamperometry for dopping current.

1) 篠原，入谷，相澤：'86年第5回化学ｾﾝｻ発表会，p.27.
2) 岡野，藤嶋：'86年電化秋季大会要旨集，p.67.

Y.Iritani, H.Shinohara, M.Aizawa

F 308　ポリピロール膜の導電性に及ぼすドーバントアニオンおよび膜調製条件の影響

（阪大工）　○桑畑　進、　岡本浩一、　米山　宏

1　目的　ポリピロールは、電解重合時に高分子鎖自身が酸化されてキャリアーが生成し、アニオンがドープされて導電性が発現する。このため、電解時の諸条件によりポリピロールの物性の変化することが期待できる。本研究では、ポリピロール膜にドープされるアニオン、および重合時の電流密度を変化させ、膜の導電率の変化を調べ、そしてこの原因について検討した。

2　実験　ポリピロール膜は、ピロール100mM とドーバントとなるアニオンのナトリウム塩20mMを含む水溶液中、定電流電解で酸化重合することにより得た。導電率は、電解重合電気量200mC/cm² で調製した薄膜を電極上から剝離し、直流四端針法により測定した。X線回折測定用には1.2C/cm²析出させたものを用いた。使用したアニオンを表に示す。

表　本研究で用いたドーバントアニオン

anthraquinone-2-sulfonic acid	(A－1)
anthraquinone-2,6-disulfonic acid	(A－2)
naphthalene-2-sulfonic acid	(N－1)
naphthalene-1,5-disulfonic acid	(N－2)
naphthalene-1,3,6-trisulfonic acid	(N－3)
copperphthalocyanine tetrasulfonic acid	(P－4)

3　結果　図1は各種のアニオンがドープされたポリピロールの導電率を、調製時の電流密度に対してプロットしたものである。いずれのポリマーの導電率も 5μA/cm² を極大とし、ここより定電流密度でも、高電流密度でも低下している。また、低電流密度で調製した場合、ドーバントのスルホン酸基の多いものほど導電率が低く、電流密度を上げるとその序列が無くなる傾向を示した。

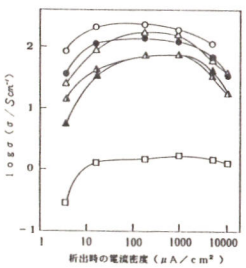


図1　各のアニオンをドープした薄膜の導電率と析出時の電流密度との関係　(○；A－1，●；A－2，△；N－1，▲；N－2，▲；N－3，□；P－4)

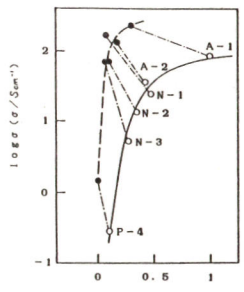


図2　5μA／cm²（実線）、200μA／cm²（破線）で析出させた膜の比結晶化度（5μA／cm²でA－1をドープした膜の比結晶化度を1とした。）

これらのポリピロールの結晶化度をX線回折の $2\theta=3°$ でのピークで調べ、これと導電率との関係を検討した。その結果、図2に示すように、5μA/cm² で調製した場合、ドーバントのスルホン酸基が多くなると結晶化度が低下し、それに伴って導電率の下がることがわかった。一方、200μA/cm² で調製すると、5μA/cm² で調製した場合に比べていずれも結晶化度が下がるが、導電率は上り、スルホン酸基の数の影響は顕著ではない。

この結果から、5μA/cm² で調製すると、スルホン酸基の数の多いアニオンをドープするほど、層構造の平面性が悪くなり、キャリアーの局在化を招き、導電率が低下するのに対し、200μA/cm² で調製すると、層構造が未発達となり、キャリアーはアニオンによる束縛を受けず、キャリアーの移動の方向の自由度も高くなるため、導電率が高くなると考えられる。また、このようなキャリアーの分散状態は、可視吸収スペクトルからポリマーの共役系の広がりを調べることからも裏づけられた。

S. Kuwabata,　K. Okamoto,　H. Yoneyama

F 309　電解重合ポリピロール膜の電気化学的特性に及ぼす支持塩効果

早稲田大理工　：直井　勝彦、　○小鹿野　哲、上杉　毅、逢坂　哲彌
日本女子大家政：角田　ますみ、高橋　真由美、中村　節子

1．目的　ポリピロール膜を電解重合法によって電極上に合成する場合、膜の電気化学特性を左右する因子として電位、電流、膜厚[1]等があげられるが、本研究では膜の重合時の支持塩を何種類か用いて成膜した際のドーピング・脱ドーピング反応に及ぼす効果を検討した。また、この際得られたいくつかのポリピロール膜をリチウム二次電池の正極材料として用い、二次電池としての可能性についても比較、考察を行った。

2．方法　ポリピロール重合溶液には、0.2 mol dm^{-3}のピロールモノマーと0.2 mol dm^{-3}の支持塩（$LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiPF_6$）をそれぞれ調整したプロピレンカーボネイト（PC）溶液を使用し、定電位酸化法を用いて白金電極上に合成し、膜厚はクーロン数によって制御した。電気化学的測定の場合、電解液には1.0 mol dm^{-3}の$LiClO_4$/PC溶液を用いた．また対極は白金ワイヤーとし、参照極にはAg/Ag^+を使用した．Li/$LiClO_4$/PPy電池の充放電特性は、従来通り測定を行った[1]。

3．結果　Fig.1は、各支持塩で重合した膜の電流～電位曲線におけるピーク電流値が走差速度の何乗に比例しているのかを、膜の重合通電量をパラメーターとして示したものである。この乗数の値χは、ドーピング・脱ドーピング反応における律速段階の目安となり、1.0に近いほど反応律速、0.5に近いほど拡散律速であると言える。なお、各支持塩を用いたポリピロール膜の重合電位は、$LiClO_4$が0.84 V、$LiCF_3SO_3$と$LiPF_6$のときがともに0.32 Vとしたが、各支持塩において最大のドーピング電気量を示す膜が得られる電位を選択した。この図からわかるように重合時にClO_4^-を使用した時は、薄膜時（0.5 C cm^{-2}）からχの値は他の支持塩に比べて小さく、相対的に反応が拡散支配となっている。また、$CF_3SO_3^-$の時は、薄膜時のχの値が1.0に近く、膜内のアニオン拡散は速いが、膜厚の増加と共にClO_4^-で重合した膜の値に近づいていく．一方、PF_6^-で重合した膜は、膜を厚くしてもχは1.0 に近い値を示し膜内アニオン拡散の速さが維持されているのがわかる。また、これら重合時の支持塩の違いは膜のモルホロジーの差から生じていることが SEM観察により確認された。さらにリチウムと組み合わせて二次電池とした時の充放電特性は、この結果が明確に反映されPF_6^-イオンによる膜が良好な特性を与えた。

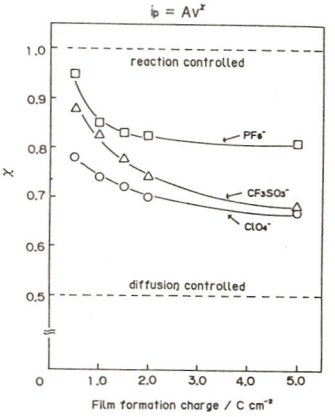


Fig.1　Film thickness dependence of the rate-determining stage occurred at PPy electrodes formed in the presence of various electrolyte anions (ClO_4^-, $CF_3SO_3^-$ and PF_6^-).

1) T. Osaka, K. Naoi, S. Ogano and S. Nakamura, Chem. Lett., 1986, 1687.

K. Naoi, S. Ogano, T. Uesugi, T. Osaka, M. Tsunoda, M. Takahashi and S. Nakamura

F310　ポリピロール薄膜からポリビニルカルバゾールへの正孔注入 -ドーパントの影響-

東京工業大学　工学部　像情報工学研究施設　久保　いづみ、半那　純一、小門　宏

Ⅰ目的

私達は、ポリピロール薄膜電極からポリビニルカルバゾール(PVK)への正孔注入に関する一連の研究を行っている。ポリピロール電極に可視光を照射するとPVKへ正孔が注入されることは既に報告している。一方、ポリピロールは負イオンをドーピングすることによって、導電性が高まる。これまではBF$_4^-$をドーピングしたものを用いていたが、今回はポリピロールのドーパントイオンの種類を変えて正孔注入現象への影響を調べた。

Ⅱ方法

ポリピロール薄膜をITOガラス上に電解重合法で作成し、この上にPVK層（10μm）を塗布して作成した試料を用いた。

ポリピロールのドーパントイオンとして、従来から用いているBF$_4^-$のほかにClO$_4^-$, p-toluenesulfonate(TsO$^-$), Cl$^-$, Br$^-$, I$^-$について検討した。BF$_4^-$, ClO$_4^-$,TsO$^-$はtetraethylammonium(TEA)塩をポリピロール電解重合の際の支持電解質として用いることによりドーピングした。またCl$^-$,Br$^-$,I$^-$ はイオン自身の酸化電位がピロールの電解重合の電位より低いため、あらかじめTEABF を支持電解質とする溶液中で電解重合したポリピロール膜を脱ドーピングしたのち、目的イオンの溶液中で再酸化してドーピングした。

正孔の注入は電子写真的方法で評価した。すなわち、コロナ放電（-6kV）により、PVKの表面を負帯電させ、初期帯電電位(V_0),表面電位の暗減衰速度および光減衰速度から、ポリピロールからの正孔注入を観察した。光照射はPVKが吸収しない430nm以上の波長で行った。

Ⅲ結果

初期帯電電位(V_0)はBF$_4^-$, TsO$^-$> Br$^-$, I$^-$> ClO$_4^-$> Cl$^-$ の順であった。ポリピロールの導電率が高い物ほどV_0が小さいことが予想されたが導電率は ClO$_4^-$> BF$_4^-$, TsO$^-$> Cl$^-$> Br$^-$, I$^-$の順であり、V_0との相関関係は認められなかった。一方、同じドーパントイオンを含む、ポリピロールでは、導電率の高いもの程、V_0が小さくなる傾向が認められた。

暗減衰速度はCl$^-$, Br$^-$, I$^-$, ClO$_4^-$, TsO$^-$< BF$_4^-$ 、光減衰速度は Cl$^-$, Br$^-$, I$^-$, ClO$_4^-$< TsO$^-$< BF$_4^-$ の順に大きくなった（表１）。従って,今回検討したドーパントイオンの中では、BF$_4^-$ が最も注入が容易に起こっていると言える。さらに初期帯電電位が高いことからも、電子写真的には従来から用いているBF$_4^-$ が最も有効であることが明らかになった。なお、脱ドーピングしたポリピロール電極を用いた場合には、初期帯電電位はドーピングされているものより高いが、光減衰現象は全く観察されなかった。

表１　ドーパントイオンと電子写真特性

ドーパントイオン	BF$_4^-$	TsO$^-$	ClO$_4^-$	Cl$^-$	Br$^-$	I$^-$
初期帯電電位V_0 (V)	350	300	195	100	270	260
暗減衰速度 (V sec^{-1})	26	12	11	12.5	9.5	7.8
光減衰速度 (V sec^{-1})	6.9	4.9	0.54	1.7	1.4	1.0

I. Kubo, J. Hanna, H. Kokado

F311

ポリアニリンの機械的性質の向上

広島大学工学部　°辻岡章一、賀屋雅詔、木谷　晧、佐々木和夫

1．緒言

導電性高分子の一つであるポリアニリンは重合の容易さ、化学的な安定性に優れている。一方、電解重合で得られるポリアニリンは多くの場合、粉末状で機械的強度にかけるという欠点が実用化のための一つの障壁となっている。我々は、ポリアニリンに非水溶媒中で電気化学的な処理をすることにより、機械的性質が向上することを見出したので、その作製条件について報告する。

2．実験

ポリアニリンはアニリンを酸性水溶液中で定電位または定電流電解重合して得た。アノードには8cm^{2}の白金板を用い、電析電気量は100C/cm^2、液温は30°Cである。支持電解質を含む非水溶媒中にポリアニリンを浸し、ポリアニリン中の水を非水溶媒に置換した後、支持電解質を含む非水溶媒中で定電位酸化または還元した。以上のような実験操作で、重合電位、重合に用いる酸、重合後の処理条件を変え、機械的性質の向上に必要な条件を検討した。機械的性質が向上した試料については、引張り強度試験を行なった。また一部の試料の電気伝導度、水溶液中での電気化学的挙動を調べた。

3．結果

本研究の実験条件下では、酸性水溶液中で重合後、水洗、乾燥したポリアニリンは、いずれの場合も粉末状であった。しかしながら、重合後のポリアニリンを乾燥することなく非水溶媒中で電気化学的な処理を行なうと、条件によっては粉末状ではなく、ある程度の弾性を持つポリマーが得られた。重合条件および非水溶媒中での処理条件を検討したところ、機械的性質を向上させるためには、次のような条件が必要であることがわかった。

1). アニリンを重合するとき、電解液中の酸には過塩素酸またはテトラフルオロホウ酸を使用する。

2). 重合後、非水溶媒中で還元する。

3). 非水溶媒中でポリアニリンを還元するとき、支持電解質には過塩素酸塩、またはテトラフルオロホウ酸塩を使用する。

このようにして、作製したポリアニリンは、電極基板から剝離し、単独の膜にすることができた。また引張り強度が向上し、伸延、屈曲させることが可能になった。種々の条件で作製したポリアニリンの引張り応力とのびを測定したところ、のびが最も大きい試料は、過塩素酸水溶液中 0.65V(vs.SCE)で定電位電解重合して得たポリアニリンを、過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネート中で、-1V(vs.Ag/Ag$^+$)で電解還元して作製したものであった。この試料の最大延伸は 41%、最大引張り応力は 1.8Kg/cm^2、電気伝導度は10^{-3}S/cmであった。水溶液中での電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリーで観察すると、処理の前後で波形がほとんど変化していないので、この材料は二次電池、レドックス触媒への応用は可能であることがわかる。

S.Tsujioka,M.Kaya,A.Kitani,K.Sasaki

F 312

粘土層間におけるアニリンの電解重合と生成したポリアニリンの電気化学的挙動

（阪大工）　○井上博史・米山宏

1．目的

近年、粘土層間を有機反応の反応場として利用した研究が活発に行なわれている。一般に、有機分子はカチオンまたは中性分子の形で粘土層間に取り込まれることが知られており、ビニルピリジンをはじめとする数種のモノマーが粘土層間で化学重合することが報告されている。しかし、粘土修飾電極上での電解重合については粘土層間で行なわれた例はない。本研究では、アニリンを用いて、粘土層間で電解重合ができるかどうか検討した。

2．実験

粘土修飾電極は、白金電極上に粘土（モンモリロナイト（半井化学））のコロイド溶液を0.2 ml塗布し、自然乾燥させて作製した。これをアニリン中に3時間浸漬した後、取り出して乾燥した。この電極を2M塩酸水溶液中で定電流電解（電流密度20 $\mu A\,cm^{-2}$、通電量20 $mC\,cm^{-2}$）した。粘土の層間距離は、XRDにより、$2\theta < 10°$のピークの回折角から計算した。定電流電解後のサイクリックボルタモグラムは1M塩酸中で得た。

3．結果

アニリンは、極性分子なので粘土層間に取り込まれると考えられ、表1よりアニリンは粘土層間にインターカレートすることを確認した。このアニリンを取り込んだ粘土修飾電極を用いて定電流電解を行なった結果を図1に示す。実線はアニリンを取り込ませた場合を示し、破線は、アニリンを取り込ませなかった場合のE－t曲線を示している。また、図2は、定電流電解後のアニリンを取り込ませた場合（実線）とアニリンを取り込ませなかった場合（破線）のサイクリックボルタモグラムを示している。アニリンを取り込んだ場合の図1の電位のゆっくりとした上昇からアニリンの電解重合が起こっていると考えられ、図2の矢印で示したレドックスピークは、生成したポリアニリンのプロトン脱離／プロトン反応を示していると考えられる。また、電解重合前後のアニリンを取り込んだ粘土修飾電極のXRDの結果も表1に示した。

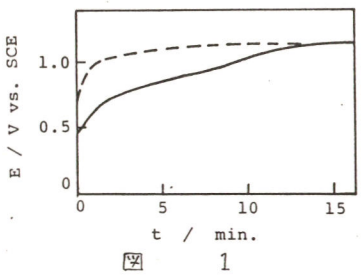


図　1

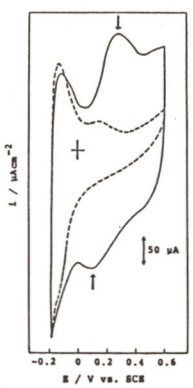


図 2

表　1

	2θ/°	層間距離/Å	層間隙/Å
粘土のみ	7.0	12.6	3.0
アニリン浸漬	5.9	15.0	5.4
電解重合後	6.8	13.0	3.4

H. Inoue , H. Yoneyama

F 317

山梨県産火山灰土壌系イオン交換体による有害イオン除去

山梨県工業技術センター　○鮎沢信家
山梨大学工学部　坂本智直　長沢博司　鈴木喬

目的、我々は従来から山梨県八ヶ岳系火山灰土壌を利用して、めっき排水中のリン、フッ素等の除去を図る事を検討してきているところであるが、さらに今回は火山灰土壌が有する陽イオン交換能をも利用して、例えばハンダ鍍金排水中に含まれるPbなどの有害陽イオン除去をも検討することとした。

方法、熱処理(600℃, 5hr)した八ヶ岳系火山灰土壌(Y-1, Y-2)を種々のイオンを含む水溶液に添加し、一定時間撹拌しながら反応させた時の各イオンの吸着性を検討した。またリン除去については大型の実験装置をも利用し連続吸着実験をも行なった。各イオンの分析は細管式等速電気泳動分析装置(ITP-2A島津製作所製)、プラズマ発光分析装置(ICPS-1000II島津製作所製)、原子吸光分析装置(208型日立製作所製)を用い、特にフッ素の分析はIES法、電極法によった。

結果、図1は大型リン吸着実験装置を利用したY-1, Y-2による連続法での亜リン酸イオンの吸着性である。図から明らかのようにY-1では1400ml後すでに原液の30%が漏出し通液量の増加に伴い1700 mlまでは急激な増加を示したがY-2では1400 mlで4%の漏出であり%増加の割合も小さい事が判る。これはY-1 Y-2の比表面積がそれぞれ21.9 m^2/g, 191.2 m^2/g という大きな差から当然の事と推察されるがバッチ法でのリン吸着結果ではあまり大きなちがいがみられていない。また表示はしていないがY-2に10g, 次亜リン酸, 亜リン酸混液(Pとして100 ppm含む)に2000mlを24hr撹拌した後の溶出成分の分析を行なった。分析の対象としたものはY-2の化学成分分析結果から選択したもので、火山灰土壌の主成分であるところのAl, Siの溶出が双方の系とも他のものより多い事が判明した。しかしながらリンがより多く吸着される亜リン酸溶液系においてはAlの溶出が少ない事が明らかにされており、Alを中心とする基がリン吸着に大きく関与する結果として説明される。

一方、図2にはハンダめっき排水中に含有するホウフッ化鉛溶液中の鉛イオンの吸着性を示した。図からY-1, Y-2ともバラツキながらも平衡濃度の増大に伴なって吸着量は増加する事が明らかとなった。

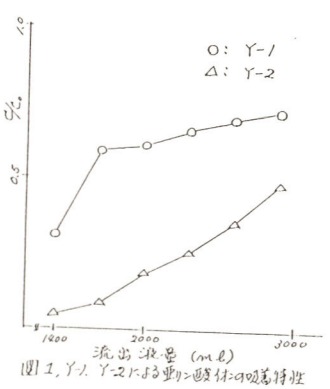


図 1, Y-1, Y-2による亜リン酸イオンの吸着特性



図 2,　ホウフッ化鉛水溶液中の鉛イオンの吸着特性 (25℃)

Nobuie Ayugawa　Tomonao Sakamoto　Hiroshi Nagasawa　Takashi Suzuki

F318　ゼオライト修飾電極におけるFe^{2+}/Fe^{3+}イオンの電気化学反応

（阪大工）　○宮崎誠司、　岩倉千秋、　米山　宏

目的　分子ふるい作用やイオン交換能を有するゼオライトの薄膜で基体を被覆した修飾電極に関する研究がいくつか報告されている。この種の研究は、始められたばかりで不明な点が多いが、ゼオライト修飾電極は表面層に特定の金属イオンを選択的に保持する機能を付与するには適していると思われる。そこで、本研究では、ゼオライト修飾電極の鉄イオンの保持能力ならびにそれらイオンの電気化学反応について検討した。

実験　細孔径の異なる3種のゼオライト、すなわち3A型（細孔径 3Å）、5A型（細孔径 5Å）およびX型（細孔径 8Å）［東洋曹達工業製、商品名ゼオラム］の粉末を0.25M $FeSO_4$ 水溶液(pH1.5) に浸漬して 2昼夜撹はんすることにより、ゼオライト中に鉄イオンを取り込ませた。それをポリスチレンバインダーとともに懸濁させたTHF溶液を白金上に塗布し、自然乾燥することによって鉄イオン交換ゼオライト修飾電極を得た。電極の特性は主にサイクリックボルタンメトリーで調べた。

結果と考察　ゼオライト中に取り込まれた鉄イオンの量はゼオライトの細孔径が大きくなるにつれて多くなり、またイオン交換させる溶液のpHにも依存した。pHの影響はFe^{2+}イオンとH^+イオンとの競争反応によって説明できる。

pH値の異なる電解液中でゼオライト修飾電極の特性を調べた結果、pHの低下につれて鉄イオンのレドックスピーク電流が増大することがわかった。一例として、pH 1～ 2におけるX型ゼオライト修飾電極で得られたサイクリックボルタモグラムを図 1に示す。同様の傾向は5A型や3A型ゼオライトを用いた電極でも認められた。このことは、$FeCl_2$ を含む同じpH値の溶液中で求めた白金電極のサイクリックボルタモグラムでは、鉄イオンのレドックスピーク電流が溶液のpHに依存しなかったことと対照的である。このようなゼオライト修飾電極での現象は、(1) Fe^{2+}/Fe^{3+} イオンのレドックス反応に伴って、電荷の補償のために出入りするイオン種がpHの低下につれて、Na^+ イオンから H^+ イオンに変化する、あるいは (2)ゼオライト中に取り込まれたイオン種には水酸化物イオンが多く含まれており、pHの低下につれて電気活性なFe^{2+}、Fe^{3+}イオンに変化することが原因であろうと考えられる。同じpH溶液中では鉄イオンのレドックスピーク電流は、X型、5A型、3A型と、ゼオライトの細孔径が小さくなるにつれて減少した。

さらに、同じpH溶液で、電解質カチオンとして Na^+イオンより大きなTEA^+や TBA^+ イオンを用いると鉄イオンのレドックスピーク電流が小さくなり、かつピーク電位の差が大きくなることがわかった。これらの傾向もゼオライトの細孔径の大きさと電荷補償のために出入りする電解質カチオンの大きさを比較することによって説明される。

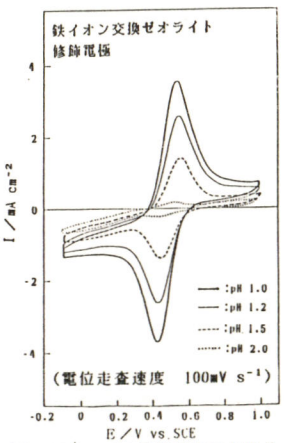


図 1 種々のpHの電解液中におけるサイクリックボルタモグラム

S. Miyazaki, C. Iwakura, H. Yoneyama

F319　プルシアンブルー電極の In-situ X線回折

（東北工業技術試験所）　°池庄司民夫、岩崎孝志

目的：プルシアンブルー $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$電極は電解還元酸化に伴なう青色→無色の変化を利用した表示素子としての応用が図られているが、[1] 我々はプルシアンブルーへの電解還元における選択的なインタカレーションを利用したアルカリ金属イオンの相互分離を試みている。[2] このインタカレーションによる結晶格子の変化をみるためX線回折の測定をした。還元されたプルシアンブルーは空気酸化されるので、In-situで測定をした。

実験方法：孔径0.1μm、厚さ0.1 mmのメンブランフィルターの表面に金をスパッタリングで蒸着したものを陰極として、プルシアンブルーを20μA/cm^2、20分の条件で電着した。このメンブランフィルターを図１のセルに電着面がポリエチレンフィルムと接触するようにセットした。LiCl、NaCl、KCl、RbCl及びCsClの１M 水溶液(HCl 0.0001 Nを含む)をそれぞれセルに満たした。プルシアンブルーの電位は銀塩化銀を対極にして設定した。

実験結果：プルシアンブルーの還元による回折パターンの典型的な変化（KCl 水溶液中）を図２に示す。(100)、(210)及び(221)・(300) 面（立方格子 a_0=5.1 Å）からの回折ピークが減少し、(110) 面からの回折ピークが増大した。このような回折ピークの強度変化は、いずれのアルカリ金属塩水溶液中の電解還元でも見られたが、Li、Na、K、Rb、Cs の順にこの変化は大きかった。アルカリ金属イオンはプルシアンブルーの Fe を頂点とする立方体の中心の位置にインタカレートすると言われていることからすると、詳しくは正確な計算が必要であるが、体心立方格子の消滅則に類似した機構で(100)、(210)、(221)・(300)面からの回折ピークが減少したと考えられる。

完全な還元状態では格子定数は、Li、Na、K、Rb、Cs のそれぞれに対して 0.014、0.036、0.036、0.056、0.066 Å (±0.005 Å)だけ増大した。中間の還元状態では、ピークが分離することはなく、還元に要した電気量にほぼ比例して格子定数が増大したので、アルカリ金属イオンは固溶体を形成するように、インタカレートしていると考えられる。

CsCl 水溶液中の場合、電解還元をしなくても、溶液に浸すのみで、以上のような回折パターン及びピーク位置の変化が起こった。これは Cs^+がイオン交換あるいは不純物による還元反応でインタカレートすることを示していると思われる。

1) T. Ikeshoji, J. Electrochem. Soc., 133, 2108 (1986).
2) K. Itaya, I. Uchida, and V.D. Neff, Acc. Chem. Res., 19,162(1986).

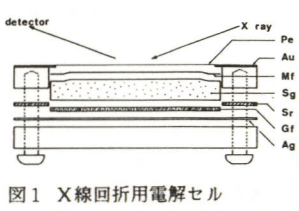


図１ X線回折用電解セル
Pe: ポリエチレンフィルム、 Au: 金板、Mf: メンブランフィルター（表面に金を蒸着してからプルシアンブルーを電着)、Sg: ガラス濾過板、Sr: シリコンゴム、Gf: ガラス繊維濾紙、Ag: 銀板 (Ag/AgCl)。

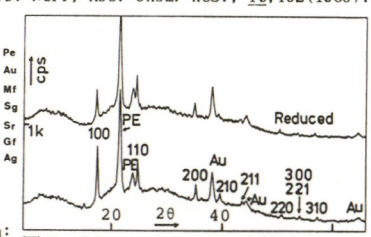


図２ プルシアンブルーの電解還元による回折パターンの変化（KCl 水溶液中）

Tamio IKESHOJI, Takashi IWASAKI

F 320

高分子多核金属錯体膜における連続的電子状態の発現

（理化学研究所）○金子　正夫，　豊田　訓広

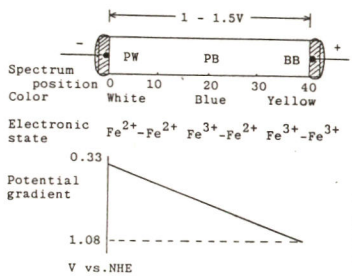
1．　平面方向に連続的な電子状態をとり，ポテンシャル勾配を持つような膜は従来知られていない．この様な膜を可能とする為に，プルシャンブルー（ＰＢ）のような多核金属錯体膜を用い，膜平面の一端から他端に至る迄に連続的に変化する電子状態（即ちポテンシャル勾配）を有する膜を作製したので報告する．

2．　５０ｘ５ｍｍのネサガラス（抵抗値　１０　Ω）の両端に導線を付した電極を作り，２０ｍＭの$K_3[Fe(CN)_6]^{3-}$と$FeCl_3$を含む水溶液中で還元電着法により定電流（５０μＡ）でＰＢ膜を被覆した．[1]　この電極を０．５ＭＫＣｌと１０ｍＭＨＣｌを含む水溶液に浸し，導線の両端に１－１．５Ｖの電圧を印加した．電極の各位置における可視吸収スペクトルを測定した．

3．　ＰＢ膜を被覆した電極の両端に１－１．５Ｖの電圧を印加することにより，ＰＢ膜は陽極側では黄色に，中央部ではそのまま青色，陰極側では白色に変化し，これらの色合いは連続的であった（Ｆｉｇ．１）．この状態における電極の各位置での吸収スペクトルをＦｉｇ．２に示した．これから，陰極端ではプルシャンホワイト（ＰＷ；Fe^{2+}－Fe^{2+}錯体），中央部ではＰＢ（Fe^{3+}－Fe^{2+}錯体），陽極端ではベルリンブラウン（ＢＢ；Fe^{3+}－Fe^{3+}錯体）が生成していることが分かる．６５０ｎｍ付近の吸収極大の位置と大きさがＰＷからＰＢ，ＰＢからＢＢに移行するにつれて連続的に変化することから，ＰＷとＰＢ間，ＰＢとＢＢ間においても，単なる混合物ではなく，これらの間の連続的な電子状態をとると結論される．

電圧を遮断すると膜は速かに元のＰＢに戻る．電圧印加時には，膜中および膜／電極間で定常的に異なる電子状態種間の電子移動反応が起こっており，これに見合う電荷量を外部から供給することにより初めて上記の電子状態の勾配が実現していることになる．

文献）1) K.Itaya, T.Ataka, S.Toshima, J.Am.Chem.Soc.104, 4767 (1982).



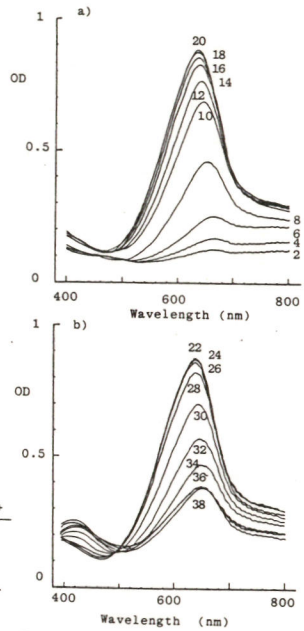


Fig. 2 Absorption spectra of PB-coated electrode under 1.5 V potential difference. The numbers represent the position of the electrode (Fig. 1).

Masao Kaneko, Kunihiro Toyoda

F 321

長鎖アルキル基を持つ有機化合物をブレンドした高分子修飾電極

阪大工　○桑畑　進、　毎田洋一、　米山　宏

1．高分子修飾電極は、一般にレドックスポリマーや高分子電解質などの機能性高分子を修飾することで、その電気化学的な活性を発現させているが、ポリマー鎖の溶媒に対する耐久性や機能性の拡張を考えた場合、高分子および機能分子を自由に選択出来る修飾電極が望まれる。本研究ではそのような見地のもとに、ポリスチレンなどの汎用の高分子に長鎖アルキル基を持つ有機化合物をブレンドすることで、電気化学的に不活性な高分子を活性化する試みを行なった。

2．高分子としてポリスチレン(PSt)、ポリ塩化ビニル(PVC)を使用し、長鎖アルキル有機化合物はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム(LMA)、N-n-オクタデシルフェロセンカルボキシルアミド(ODFc)、1-ステアリルアミノアントラキノン(SAQ)を使用した。高分子と長鎖アルキル有機化合物を任意の濃度で溶解させたベンゼンあるいは THF溶液を 5～20μl グラッシーカーボン電極に塗布し、乾燥させることで修飾電極を作成し、各種の電気化学測定に供した。

3．PSt-DBS 修飾電極を$Ru(bpy)_3^{2+}$水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを行なったところ、$Ru(bpy)_3^{2+}$のレドックスピークが時間とともに増加し、DBSがPSt 中でアニオンとして働き、カチオン性の活性種を取り込むことが明らかになった。また DBS量を増すと、Fig.1 に示すように、そのピーク電流はbare電極より大きくなり、高分子電解質を修飾した電極と同様の濃縮効果も確認できた。PSt-LMA修飾電極の場合も、LMAがカチオンとして働き、$Fe(CN)_6^{3-}$ などを取り込むことを確認した。

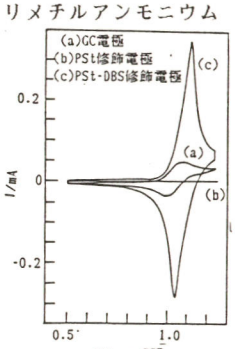


Fig.1 $Ru(bpy)_3^{2+}$1mM 水溶液中でのサイクリックボルタモグラム ($NaOH-H_3PO_4$ 0.5M, 走査速度 0.1V/S)

一方、PSt-ODFcおよび PSt-SAQ修飾電極は、PSt中に活性種が存在しているにもかかわらず、Fig.2-a, Fig.3-aのようにレドックス挙動を示さないのに対し、それぞれに DBS、LMAを加えたものでは、Fig.2-b, Fig.3-bの様に明確なレドックスを示した。しかし、PSt-ODFcに LMAあるいは PSt-SAQに DBSを加えた修飾電極では、そのレドックス反応はあまり明確なものでなかった。これらのことよりPSt中に存在するDBS,LMA は膜中のイオン導電率を高めることのみならず、レドックスで生成する$ODFc^+$ およびSAQ^{2-} をDBS, LMA が安定化することでレドックス反応を起こり易くしていると思われる。

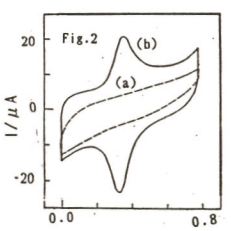


Fig.2 $NaOH-H_3PO_4$ 0.5 pH 7.0 水溶液中でのサイクリックボルタモグラム (走査速度 0.1V/S) (a)PSt-ODFc修飾電極 (b)PSt-ODFc-DBS修飾電

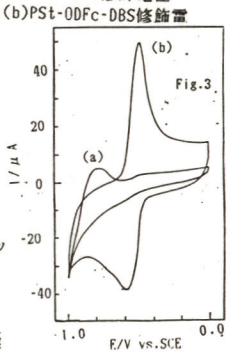


Fig.3 $NaOH-H_3PO_4$ 0.5 pH 7.0 水溶液中でのサイクリックボルタモグラム (走査速度 0.1V/S) (a)PSt-SAQ修飾電極 (b)PSt-SAQ-LMA修飾電極

S. Kuwabata, Y. Maida, H. Yoneyama

F 322

高分子マトリックスに捕捉されたポルフィリンの電子移動反応

京都大学 工学部 °瀬川浩司、彌田智一、清水剛夫、本多健一

1. ポルフィリンは、光電変換、光化学エネルギー変換、酸化還元触媒反応などの構築を目的として、広く研究されている。しかしながら、その酸化還元反応において、クロリン、イソポルフィリンなどの誘導体生成による劣化過程が触媒能低下の原因であると指摘されている。我々は、この劣化過程がラジカルの不均化反応を含み、高分子マトリックスへの捕捉により抑制されることを明らかにした。[1] たとえば、カチオン性金ポルフィリンをナフィオンに固定化した場合、光還元および電解還元における可逆性の著しい向上が見られる。[2] 本報では、カチオン性ポルフィリン修飾ナフィオン電極を用い、高分子マトリックスにおけるラジカル不均化反応抑制の機構を検討した。

2,3. 本系では基質の運動が極度に抑制され、通常のChronocoulometryでは、見かけの拡散定数Dappを算出することができなかった。このため、積分Cottrell式(1)のQ_iと基質の全反応に要する電気量Q_∞との比f_iをとり((2)式)、f_i ≡被覆膜内の反応物と生成物の比：molar fraction)であることより、f_iを吸収スペクトル変化より測定する方法(Chronoabsorptmetry)を採用した。-0.4 Vvs.SCEで可逆な一電子還元を行なうAuTMPyPを捕捉させた、ナフィオン被覆(0.30~0.52μm)ITO電極を-0.6 Vvs. SCEで定電位電解した場合のf_i経時変化を、Fig. 1. に示した。式(2)は反応初期において成立する。拡散層$\delta(=\sqrt{\pi D_{app}t})$が膜厚dの$\frac{1}{2}$になる時刻$t_{\frac{1}{2}}$において、

$$Q_i = 2FAC_0\sqrt{\frac{D_{app}t}{\pi}} \quad \cdots(1)$$

$$f_i = \frac{Q_i}{Q_\infty} = \frac{2}{d}\sqrt{\frac{D_{app}t}{\pi}} \quad \cdots(2)$$

$$\frac{d}{2} = \sqrt{\pi D_{app} t_{1/\pi}} \quad \cdots(3)$$

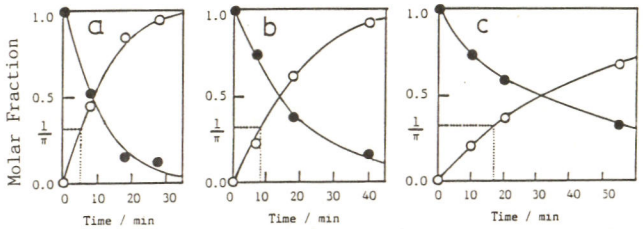


Fig. 1. The time courses of molar fractions of AuTMPyP(●) and its π-radical anion(o) fixed on Nafion-ITO electrode for electrochemical reduction at -600 mV vs. SCE in 0.1 M Na_2SO_4. Nafion coating thickness were 0.30μm(a), 0.36μm(b) and 0.52μm(c).

$f_i = \frac{1}{\pi}$ となることが式(2)より求まる。これに基づき、Fig.1より、$\sqrt{t_{\frac{1}{\pi}}}-\alpha$ をプロットしFig.2を得た。これは、原点を通る直線を与え、その傾きより $Dapp = 2.3\times10^{-13}\,cm^2s^{-1}$ が算出された。Dappの値は、RRDEより求めた均一水溶液中でのAuTMPyPの $D = 9.8\times10^{-8}\,cm^2s^{-1}$ より5桁以上小さい。

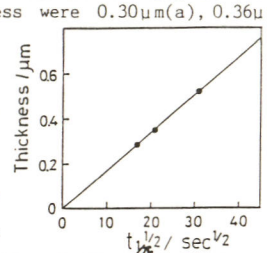


Fig. 2. The plot of the eq. (3) obtained from Fig. 1.

以上の結果から、高分子マトリックスへの捕捉による、ポルフィリンラジカルの不均化反応抑制は、拡散速度の減少が主要因であると結論した。

1) 瀬川、彌田、清水、本多、電気化学協会第53回大会(1986)
2) 瀬川、彌田、清水、本多、高分子学会第35回年次大会(1986)

°H. Segawa, T. Iyoda, T. Shimidzu, K. Honda.

F 323

ナフィオン／金属界面での電気化学反応とナフィオン膜中の電導におよぼす温度の効果

北海道大学理学部 ○魚崎浩平 喜多英明

1．ナフィオンは陽イオン交換膜であり、イオン交換により簡単に種々の機能を付与することができる。このため、電極の修飾などに広く用いられている。高分子膜修飾電極を機能性素子として幅広く用いるためには、膜内の電荷移動機構および膜／金属界面の電子移動過程の理解が不可欠である。本研究ではH^+型および$Ru(bpy)_3^{2+}$型の膜内電導度および金／膜間の電荷移動抵抗の温度依存性を測定し、導電機構および電荷移動機構についての情報を得た。

2．電導度および電荷移動抵抗の測定は以下の様に行なった。両面に金を真空蒸着したナフィオン 117（厚み1/1000インチ）を２枚の銅板ではさみ、それをさらに２枚のアクリル板ではさみ固定した後、全体をガラス管（直径＝25mm）に入れた。キャップ部分を通して熱電対と２本の銅線を管中に挿入し、各銅線を管内で各銅板と、管外で周波数応答分析器（ＮＦ回路設計ブロック、S5730B）と結線した。ガラス管を液体窒素で冷却したエタノールで満たしたジャーに入れ、端子間のインピーダンスを測定した。測定温度は熱電対によりモニターした。

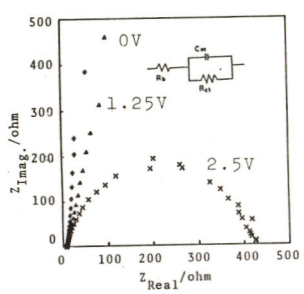


図１．Au／ナフィオン(H^+)／Auの Cole-Cole プロット。

3．図１は-20℃で測定したH^+型膜のインピーダンスのCole-Coleプロットである。これらの結果は図１の挿入図に示した等価回路で解析することができる。膜抵抗はバイアス電圧に依存しないが、電荷移動抵抗はバイアス電圧が大きくなると小さくなり、2.5Vより大きいところで急激に小さくなった。$Ru(bpy)_3^{2+}$型膜の場合は全バイアス領域で電荷移動抵抗は大きく決定不可能であった。図２にH^+型膜の膜抵抗および電荷移動抵抗の、図３に$Ru(bpy)_3^{2+}$型膜の膜抵抗 の温度依存性を示した。H^+型膜の場合-90℃付近で不連続に抵抗が増加し、それより低温では電荷移動抵抗の測定は不可能であり、膜抵抗は非常に小さな活性化エネルギーを示した。$Ru(bpy)_3^{2+}$型膜の場合、抵抗は室温ではH^+型膜より大きいが活性化エネルギーは小さく、低温ではH^+型膜より小さな膜抵抗を示した。これらの結果に基づいて膜内電導機構および金／膜間の電子移行過程を考察する。

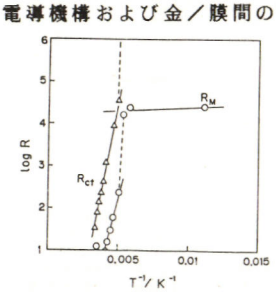


図２．H^+型膜の膜抵抗および電荷移動抵抗の温度依存性

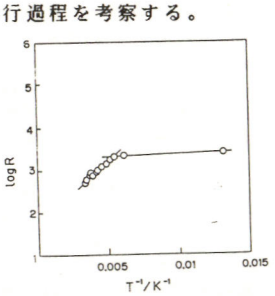


図３．$Ru(bpy)_3^{2+}$型膜の膜抵抗の温度依存性

Kohei Uosaki , Hideaki Kita

F 324

ナフィオン－カチオン型医薬品間の相互作用：電気化学的微量分析への応用

（東北大学工学部）○末永智一，青木純，内田勇

〈結言〉 ナフィオンはパーフルオロスルホン酸ポリマーであり，化学的に安定でかつ有機カチオンに対して高選択性を示す。本研究では，カチオンと（フェロセニルメチル）トリメチルアンモニウム(FA^+）とのナフィオン膜に対するイオン交換反応を利用し，ナフィオン修飾電極を用いて5種類の電極不活性なカチオン性医薬品（表1）の定量を行った。

〈実験〉 ナフィオン修飾電極は基板としてGCを用い，ナフィオン溶液を基板上にディップして作製した。FA^+溶液に修飾電極を浸し，一晩放置後各濃度のカチオン性医薬品共存下で，サイクリックボルタンメトリー（CV）を行った。

〈結果と考察〉 図1はカチオン性医薬品としてヘキサメトニウム(HM)を共存させた場合のCVである。FA^+溶液濃度は7.2×10^{-6}Mと低濃度であるが，FA^+が電極表面のナフィオン膜中に濃縮されたため酸化還元ピーク電流値は大きく，また酸化還元波は対称でありほぼ理想的な薄膜の挙動を示している。溶液中のHM濃度を増加させると，FA^+のピーク電流値は減少し溶液中のHMとのイオン交換によりナフィオン膜中のFA^+が減少していることを示している。この関係から電極不活性な医薬品を電気化学的に間接定量できる。図2に相対ピーク電流値と5種類のカチオン性医薬品の溶液濃度との関係を示した。医薬品の種類によって検出感度が異なるのはナフィオンとの親和力に差があるためである。イオン交換平衡時におけるCVから上記のイオン交換選択係数（K）を決定した。（表1）

$$K = \frac{\chi_D C_{Na}^n}{\chi_{Na}^n C_D}$$

ここでχはナフィオン膜中のSO_3^-の対イオンの割合，Cは溶液濃度，nは価電子数である。疎水性のキニジンのKは大きく，親水性のアセチルコリンのKは小さい。本法はカチオン性医薬品が一成分のみしか適応できないが液体クロマトグラフィーに応用することで多成分系の定量に拡張できる。

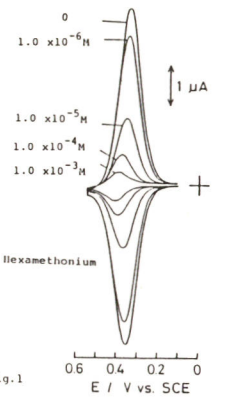


Fig.1 Cyclic voltammograms for 7.2x10^{-6}M FA^+ on Nafion-coated electrode in 0.1M Na_2SO_4 at a scan rate of 50 mV/sec.

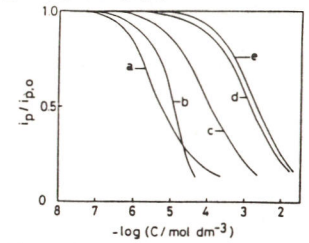


Fig.2 Variation of relative peak current with concentration of medicine.
a) Hexamethonium , b) Quinidine
c) Neostigmine , d) Nicotine
e) Acetylcholine

Table 1 Ion-exchange Selective Coefficient,K

Ion		K
FA^+		7.3 x10^4
Acetylcholine	(n=1)	5.6 x10^2
Hexamethonium	(n=2)	2.0 x10^5
Quinidine	(n=1)	1.0 x10^5
Neostigmine	(n=1)	2.8 x10^4
Nicotine	(n=1)	3.7 x10^3

Matsue Tomokazu , Aoki Atsushi , Uchida Isamu

F 325

酸化・還元色素をとりこんだナフィオン修飾電極の電気化学挙動

（阪大工） ○中村二朗、桑畑 進、米山 宏

1．ナフィオン修飾電極は、ナフィオンのスルホン酸基によりカチオン性の電気化学活性種を固定することが出来る為、その電気化学特性や応用を目指した研究が幅広く行なわれている。本研究では、メチレンブルー（MB）の様な酸化還元色素を取り込んだナフィオン修飾電極を電気化学的な測定と、*in-situ*に分光学的な測定を行なうことで、色素のダイマー化反応を含んだ電気化学的挙動の動力学的な検討を行なうことが出来たので報告する。

2．ITO電極にナフィオン117（5wt%アルコール・水溶液）を塗布することで、ナフィオン修飾電極を調製した。この電極を1mMメチレンブルー水溶液に所定の時間浸漬し、ナフィオン中にメチレンブルーを取り込ませた。測定は硫酸溶液（pH0）中で行なった。

3．メチレンブルーはその濃度が高くなるにつれて、ダイマー化することが知られており、それぞれの吸収波長は660nm（モノマー） 600nm（ダイマー）である。1mMのメチレンブルー溶液中ダイマー／モノマー濃度比が0.491であるのに対して、それにナフィオン修飾電極を30分間浸漬させるとナフィオン中でメチレンブルーが濃縮され、その比は1.62に増加することがわかった。その電極の電極電位を変化させた時の、スペクトル変化を図1に示す。還元状態（MBred)ではほとんど光吸収は無く、無色であるのに対し、電位を上げて酸化していくと、660nmと600nmの吸収が増加しており、メチレンブルーの場合、酸化体（MBox）のみがダイマー化し $2MBred \overset{E}{\rightleftharpoons} 2MBox \rightleftharpoons (MBox)_2$ の反応が起きていることが明らかとなった。またその定量的な解析よりダイマー形成定数（K）は13.3（dm^3mol^{-1}）と算出され、溶液中でのK（＝857)より小さい値を示した。このことはナフィオン中に固定されたメチレンブルーが、自由に動くことが出来なくなっておりダイマー化反応の進行を押さえていることを示唆している。一方電極にステップ電位 0.0V →0.7Vを印加した時のナフィオン中のMBoxのモノマーおよびダイマー濃度の変化は、図2のようになり、MBoxの増加に追随して$(MBox)_2$が増加していることを示している。このダイマー生成速度とダイマー、モノマーの濃度の間には $d[(MBox)_2]/dt = k_1[MBox]^2 - k_{-1}[(MBox)_2]$ が成立し、図2からの計算で、$k_1 = 1.30$ $mol^{-1}dm^3s^{-1}$、$k_{-1} = 0.0972s^{-1}$ と算出できた。

図1 電位制御した時の吸収スペクトル

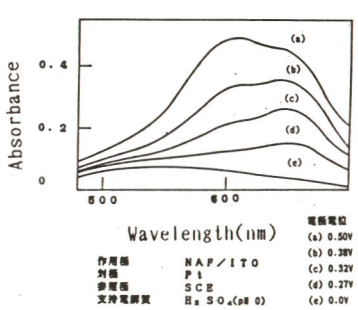
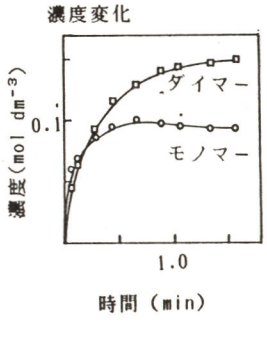


図2 電位ステップ後の濃度変化



J. Nakamura, S. Kuwabata, H.Yoneyama

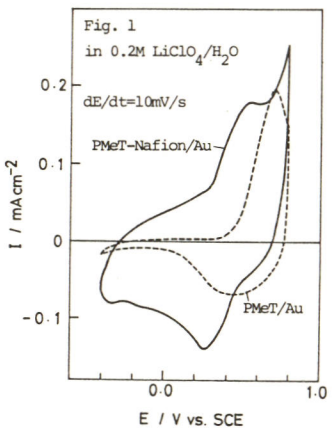
F326　導電性高分子のナフィオンとの複合化による電気化学的特性の改善

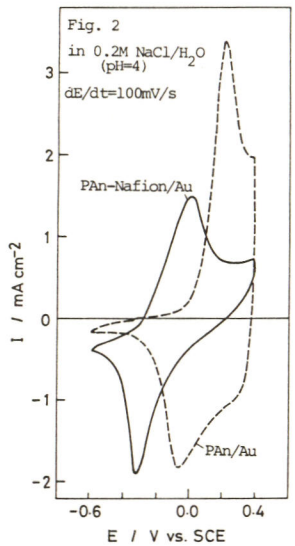
阪大工　°平井隆之、桑畑　進、米山　宏

1．目的　ポリピロール(PPy)、ポリ-3-メチルチオフェン(PMeT)、ポリアニリン(PAn)などの導電性高分子膜は電気化学的な酸化還元を示すが、電池などへの応用を考えた場合、その特性は必ずしも良好なものとは言えない。我々は、PPyをナフィオン修飾電極上に電解析出させ、複合膜にすることにより、その電気化学的特性が大きく改善されることを報告してきた。(1,2) そこで、本研究では、PMeTやPAnをナフィオン膜と複合化することによる、電気化学的特性の改善を検討した。

2．方法　金板上にナフィオン117(5wt%アルコール・水溶液)を所定量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、対応するモノマーを含む水またはアセトニトリル溶液中より定電流酸化法で導電性高分子を析出させた。

3．結果　作成した複合膜、PMeT-NafionとPAn-NafionをEPMAで分析した結果、膜中に電解質アニオンが存在しないことから、ナフィオンのスルホン酸基が導電性高分子に対するドーパントとなっていることが示された。また、それらの水溶液中でのサイクリックボルタモグラムはFig. 1とFig. 2のようになった。PMeT-Nafionでは +0.4V付近にはっきりした一対のレドックスピークが見られ、PAn-Nafionではより可逆性の良い波形が得られた。また、大きいイオン半径の電解質アニオンを含む水溶液中では、PMeT,PAnのCV波形はその酸化還元電流が大きく減少したのに対して、ナフィオンと複合化した場合には、Fig. 1とFig. 2に示した波形と同様のCV波形が得られた。これらの結果は、通常のPMeTやPAnでは酸化還元にともなって電解質アニオンが膜に出入りするのに対して、複合膜ではナフィオンのスルホン酸基が膜内に存在するためカチオンが出入りすることを示唆しており、また複合膜中でのカチオンの移動が単独膜中でのアニオンの移動より速いため、複合膜の酸化還元をよりスムーズに行わせているものと思われる。





1) H. Yoneyama et al., Chem. Lett., 1243 (1986).
2) 電化86年秋季大会講演要旨集 p. 26.

T. Hirai, S. Kuwabata, H. Yoneyama

F327　ＰＶＰ薄膜への白金微粒子の分散

ノースダコタ大*、北大理、カンザス大**　D. Bartak*、○嶋津克明、B. Kazee**、T. Kuwana**

1．目的　ポリマー中に分散された金属微粒子電極は種々の特徴を有することから、バルク金属や基板電極に直接分散された担持金属に比べて安定かつ高活性、高選択性を示しうる新しい電極触媒系と考えられる。私達はこれまでポリビニル酢酸やナフィオンへの金属の分散を報告してきたが、今回はスピンコーティング、電解重合、および化学的架橋化により調製したポリ4－ビニルピリジン（ＰＶＰ）薄膜にPtの分散を行い白金の分散状態、電極触媒活性、薄膜の安定度などを比較した。

2．方法　基板電極であるグラッシーカーボン（ＧＣ）はアルミナで研磨そして超音波洗浄で付着したアルミナを脱離せしめてから使用した。電解重合膜は電気化学的に酸化前処理したＧＣを用いＤＭＦ／ＴＢＡＰ中で４－ビニルピリジンを還元して調製した。ＰＶＰの化学的架橋化はＰＶＰとともに重合開始剤（過酸化ベンゾイルまたはAIBN）、架橋剤（イソシアヌル酸トリアリルまたはトリメシン酸トリアリル）を含んだ溶液をＧＣ電極上に塗布し加熱処理して行った。Ptは電位ステップ法または電位走査法により塩化白金酸カリウムの 0.5M硫酸溶液から分散された。

3．結果　メタノールを溶媒としたスピンコーティングで調製されたＰＶＰ薄膜の走差電子顕微鏡写真は網状構造を示し、薄膜の厚さあるいは基板との接触が不均一であることを示している。酢酸を溶媒とした時、あるいは他の方法により調製された場合は均一の薄膜が生成した。膜厚は1-3μm であったが電解重合の場合はそれより薄かった。分散された白金は剥離した薄膜の断面の電子顕微鏡写真および異なった加速電圧で測定された電子顕微鏡写真の比較から電解重合や化学的架橋化により調製された薄膜には三次元的に分布していることがわかったが、スピンコーティングにより調製された場合は基板電極へも多く電析した。白金の粒子径は何れの場合も100-1000Åであった。これらのPt・ＰＶＰ電極の水素発生反応に対する活性を表に示した。みかけの表面積当りの交換電流密度は１mA/cm²前後であって、これはPtの表面積当りでも変わらない。この活性はバルクPt電極の値に匹敵するが、Pt粒子は高度に分散されているため必要なPt量はわずかおよそ10μg/cm²であった。スピンコーティング法により調製したＰＶＰ薄膜は0.5 M硫酸中で不安定で浸せき後数時間で溶解または剥離はじめた。化学的架橋化は安定度を大きく増大させ同溶液中で24時間以上にも渡って安定となった。

表 Pt・PVP/GC電極の水素発生反応に対する活性と薄膜の安定性

薄膜調製法	Pt電析量 μg/cm²	交換電流密度 mA/cm²	0.5M硫酸中での安定度
スピンコーティング			
メタノール	10-25	0.4-0.7	
酢酸	10	0.5	＜数時間
電解重合	7->10	1.5-1.7	＞数時間
化学的架橋化	7-25	0.6-1.0	＞24時間

D. Bartak, K. Shimazu, B. Kazee, T. Kuwana

F 328　グラッシーカーボン電極への白金微粒子の分散

北大理、カンザス大*　○嶋津克明、T. Kuwana*

1．目的　グラッシーカーボン電極上における$Fe(CN)_6^{3-/4-}$の酸化還元反応やアスコルビン酸の酸化反応の速度は電極の前処理方法に強く依存する。本研究では、Ptの電析に対する電極の前処理効果を調べると共に電析の機構を明らかにした。

2．方法　グラッシーカーボン（東海カーボン、GC-30）はグリット600、1.0、0.3 および 0.05um アルミナで研磨してから用いた。各々の研磨終了後に超音波洗浄を行い付着したアルミナを脱離させた。その後直ちに、或は種々の前処理を行った後直ちに、電位ステップ法により塩化白金酸カリウムの１M硫酸水溶液からPtを電析した。水素発生反応は１M硫酸中で行った。電析および反応は、室温でAg/AgCl(飽和KCl)を参照電極として行った。

3．結果　電析したPt粒子の粒子径、密度、表面積、水素発生反応に対する触媒活性を求めた（表１）。研磨後直ちにPtを電析した場合、電析電位が０V以下では水素発生反応に対して高活性を示したが、0.1V以上での電析では析出過程において同量の電気量が流れたにもかかわらず、同反応に対して活性を示さず、また、走査電子顕微鏡写真においても粒子の存在は認められなかった。これらの事実は、0.1V以上での電析では安定なPt粒子は生成しないことを示す。電析前にグラッシーカーボンを空気中または真空中 750°C で２分間熱処理すると、0.185Vで電析しても安定な粒子が生成した。熱処理によって研磨により生じたカーボン微粒子層が取り除かれあるいは改質されることから、Ptはカーボン基板上に直接に電析された時安定であるが、カーボン粒子が存在すると安定でない、と考えられる。グラッシーカーボンを電気化学的に酸化すると表面に酸化還元サイトが生成するが、続けてPtを電析しても粒子の存在は認められず、安定なPt粒子の生成に表面酸化還元サイトは関与していないと言える。

電析電流と$t^{-1/2}$に成立する直線関係の傾きより、０V以上での初期還元生成物はPt(II)と結論された。しかし、この電位領域でも明かにPtは生成する。電析電流の増加によって示される粒子の生長過程には0.05V以上で電位依存性がないため化学反応が律速であり、これより≧0.05Vでの電析ではPt(II)の不均化反応によりPt(0)即ち核が生成し、その核が生長し粒子が生成すると考えられる。

Table 1.　Pt-Deposition on Glassy Carbon Electrodes

Treatment	Dep.Pot. mV	Area Pt/GC cm^2/cm^2	i_0 $mA\ cm^{-2}$	Dia. μm	Dens. μm^{-2}
Polishing	185	0.0	0.009	not obs'd	
Polishing	100	0.0	0.02	---	
Polishing	0	0.99	0.34	0.12	15
Polishing	-180	1.2	0.43	0.14	18
Heat in air	185	4.4	0.55	0.11	70
Heat in vacuo	185	1.0	0.71	0.12	9.2
Anodic Oxidation	185	0.0	0.017	not obs'd	

K. Shimazu,　T. Kuwana

F 329　結晶面を規定したＣｄＳイオン選択性電極の応答特性

北海道大学理学部　○重松保行、片岡正光、魚崎浩平、喜多英明、梅澤喜夫

【目的】　多結晶ＣｄＳペレットを感応膜としたイオン選択性電極（ＩＳＥ）はカドミウムイオン及び硫化物イオンに対するセンサーとして知られており、その応答機構については簡単な熱力学的解釈がなされている。一方、フラットバンドポテンシャル（V_{fb}）は伝導帯のエネルギー位置に関する情報を与え、ＣｄＳ半導体では種々イオンを含む電解質溶液によってシフトすることが報告されている。本研究はＣｄＳ単結晶の結晶面を規定した電極を用いて、カドミウムイオン及び硫化物イオンを含む溶液中で膜電位とV_{fb}を同時に測定し、その結果に基づき応答機構を分子論的に検討した。

【実験】　電極はウルツ鉱構造をもつＣｄＳ単結晶の（0001）Cd面及び（000$\bar{1}$）Ｓ面の背面に金属Ｉｎでオーミックコンタクトをとり、リード線を接続して電極ホルダーにエポキシ樹脂で固定して、Cd面及びＳ面を感応膜としたＩＳＥを試作した。膜電位の測定は参照電極として Ag-AgCl電極を用い、通常のポテンシオメトリーにより行った。V_{fb}はインピーダンス測定を行って、Cole-Coleプロットより等価回路解析を行い、空間電荷層の容量を得て Mott-Schottkyプロットにより求めた。インピーダンス測定は３極室型セルを用いて、参照電極に Ag-AgCl電極、対極に白金フォイルを使用し、ポテンシオスタットと周波数応答分析器を組み合わせて行った。両測定は 0.1M $NaNO_3$-10^{-2}M~10^{-6}M $CdSO_4$、0.1M CH_3COONH_4-10^{-2}M~10^{-6}M Na_2S の各試料溶液中で行った。なお測定は暗所で行い、電極は測定前に６Ｍの塩酸でエッチング処理した。

【結果】図１、図２に膜電位及びV_{fb}のカドミウムイオン濃度依存性を示した。膜電位とV_{fb}は共にＳ面を感応膜とした電極においては、カドミウムイオン濃度に対してほぼ 30mV のネルンシアンスロープを示したが、Cd面を感応膜とした電極においてカドミウムイオン濃度依存性は小さい。この現象は、Ｓ面はカドミウムイオンに対する応答サイトであるＳ原子によってほとんど占められている為、カドミウムイオンが選択的に吸着するのに対して、Cd面においてはＳ原子の存在比が小さく、カドミウムイオンとの相互作用は小さい為と考えられる。一方、硫化物イオン（pH=9.0）に関しても同様の面方向依存性が観測された。規定された面方向のキャラクタリゼーションについては現在 Ion Scattering Spectroscopy(ISS) の測定により検討中である。

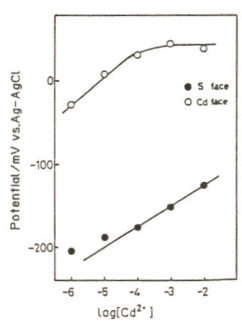


図１

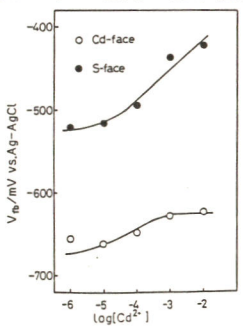


図２

Y.Shigematsu, M.Kataoka, K.Uosaki, H.Kita, Y.Umezawa

G 会場

G 101～G 132

特別講演

G 202～G 212

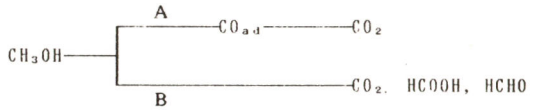
G 302～G 324

G 101

メタノール酸化の限界電流

（徳島大学工学部）°松井 弘、 椚 章

目的　高電位では、白金電極における酸性溶液中のメタノールの酸化は停滞することはよく知られている。何らかの吸着物による反応妨害および律速過程の変化が原因であるとの考えが示されているが、まだ十分明確ではない。メタノール酸化には安定な化学吸着物（CO_{ad}）を経由する反応Aと経由しない反応Bの存在することは前に確かめた。



本研究では、この反応スキームに基いて、高電位におけるメタノール酸化の停滞原因を調べた。

方法　反応速度の測定にはラフネスファクターが約135の白金黒電極を、fast anodic stripping 法には電気応答の速い平滑白金電極を用いた。CO_{ad}による表面被覆率は水素析出法で決めた。

結果　定電位酸化：　吸着水素の単層で覆われた電極でメタノールを酸化する時には、酸化の初期に非定常酸化が大きな速度で起こり、約0.65V - 0.8 Vの電位範囲でメタノール酸化の全速度はある種の限界に達した（図１）。

電位走査：　1 Vs^{-1} 以上の電位走査でメタノールを酸化する時には、約0.8 V 以下の電位でのCO_{ad}酸化の速度は非常に小さかった。それ故、一分子のCO_{ad}が二つの水素吸着サイトを占めると考え、CO_{ad}被覆率の経時変化と全速度i_tの実測値から反応Aの速度i_Aの近似値を決めることができた：

$$i_A = 2FQ_H^o \, d\theta/dt, \quad i_B = i_t - i_A .$$

清浄化した白金電極でメタノールを酸化する時には、約0.5 V 以下ではCO_{ad}の形成が優勢であり、より高電位ではこの形成は著しく抑制された（図１）。反応Bは、約0.5 V 以上の電位で起こり、約0.65 Vでほぼ最大に達した。この速度は、メタノール濃度とCO_{ad}による被覆率とに依存した。

電気応答の速い平滑白金電極を用いて、速いanodic stripping法で吸着物の存在を調べた。しかし、メタノール濃度が約 0.01 mol dm^{-3}以下であり電位が約0.8 V の時には吸着物はまったく確認できなかった。これらの結果から、高電位におけるメタノールの酸化はメタノール分子の吸着が律速であるものと結論した。

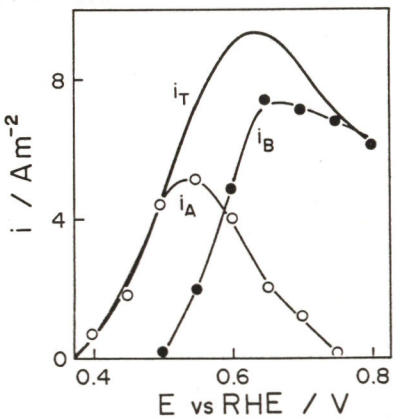


Fig. 1　i - E curves, 1 mol dm^{-3} + 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4, 3 Vs^{-1}

H. Matsui, and A. Kunugi

G 102

Ｐｔ電極，酸性，アルカリ性および中性領域における含酸素Ｃ₁化合物のボルタモグラム

北海道大学理学部　喜多英明

（目的）メタノール燃料電池の基礎的研究として，メタノールおよび関連物質のＰｔ電極における挙動を明らかにする目的でそれらのボルタモグラムをｐＨの広い領域にわたって測定したので，その結果について報告する。

（方法）三極式セルを使用，平滑白金箔を電極とし，その表面状態をボルタモグラムでチェックし，清浄であることを確認してから測定を行なった。溶液は$HClO_4$と$NaOH$を混合して調整し，Ｈｅで脱空気してから使用した。測定は通常の電気化学的方法によった。電位は同一溶液中の可逆水素電極に照合した。すべて室温。

（結果）ＣＯ，ＨＣＯＯＨ（Ｎａ），CH_3OHの種々ｐＨにおけるボルタモグラムを図１－３に示す（ＣＯについては図１，曲線１）．いずれもｐＨ 11付近で急激な変化が認められ，ＣＯ，CH_3OHで前置波が現われ，ｐＨ>11でこれが主ピークとなる。ＨＣＯＯＮａの場合はｐＨ>11でほとんど酸化が進行しなくなる．また強吸着種の酸化ピークを見るとＨＣＯＯＨ，CH_3OHとも酸中で同一の単一のピークを与えるが，アルカリ中では２つのこぶからなる類似のピークを与える（図４－５および図６－７）．ＣＯの場合も図１曲線２に示すようにｐＨ 10~11で吸着種酸化ピークの急激な変化がみられる。

以上の結果は，これらの物質に共通にｐＨ 11付近を境にして反応機構が違っていることを示している。

Fig. 1

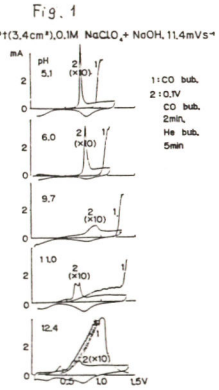


Fig. 2

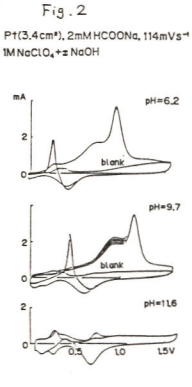


Fig. 3

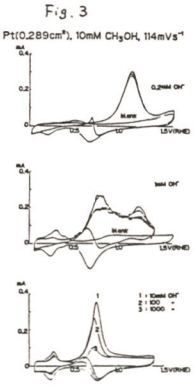


Fig. 4

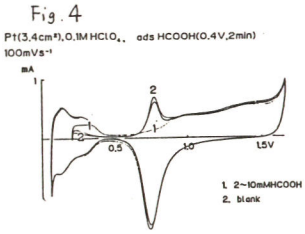


Fig. 5

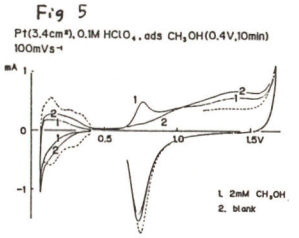


Fig. 6

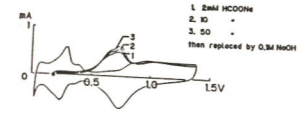
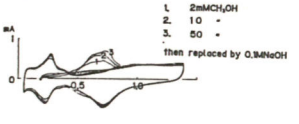


Fig. 7



Hideaki KITA

G 103

メタノール酸化における SPE 膜電極の特性の定量的検討

（北大理）○中島弘司，喜多英明

1．目的　固体高分子電解質膜(SPE）に金属をメッキしたいわゆる SPE電極はガス拡散電極として用いられること，それによって容易に大きな電流密度が得られ，また安定した触媒活性を示すことなどを報告して来た[1)]。今回はこれに引き続き燃料電池として重要な燃焼効率を主にメタノール酸化における生成物の分析結果から検討した。

2．方法　SPE 電極はNafion315(Du Pont.カチオン交換型）に白金を竹中，鳥養法によって化学的にメッキして作製した。この SPE電極をメッキ面をガス室（試験電極室）側に向けて電解用のセルに固定し，所定の分圧に調整された燃料ガスを試験電極室に導いた後，酸化反応を行なった。生成物についてはセルの出口ガスをガスクロと質量分析器で確認し，定量した。実験は全て室温で行ない，また電位は可逆水素電極を参照した。

3．結果　（ａ）分極曲線，ｉ）メタノールガスを He で希釈し，27ml/min で通した場合，0.6Vより正の電位では ｉ $P_{CH_3OH}^{1}$，それより負の電位では ｉ $P_{CH_3OH}^{0}$となり(Fig.1)，ii)この場合，供給されたメタノールの約１／４以下しか酸化されない。iii)これに水蒸気を加えると，メタノール分圧が比較的高い場合は電流変化しないが，

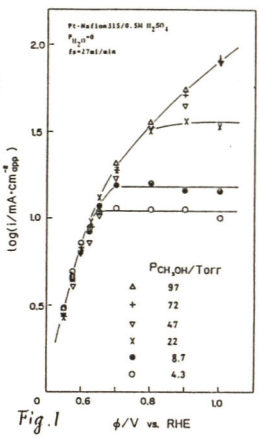


Fig.1

メタノール分圧が低い場合には約 0.6V 以上において電流が大きく増加した(Fig.2)．iv) Tafel勾配は115~135mV/decadeとほぼ一定値を示した。（ｂ）生成物分布，i)主生成物はギ酸メチルと二酸化炭素で，ii) 電流効率は100%になるがその割合は電位にあまり依存しない。iii)しかし，燃料ガスの分圧によって割合は大きく異なり，二酸化炭素は約50% から100%まで変化した(Fig.3)．

これらの結果を基にして，生成物分布に及ぼすメタノールや水の供給速度の影響について考察する。生成物分布はまた実験方法によっても大きく異なり，それらの比較によって SPE電極の特性を示し，反応機構を検討する。

1)H.Kita and H.Nakajima, Electrochim.Acta, 31, 193(1986)

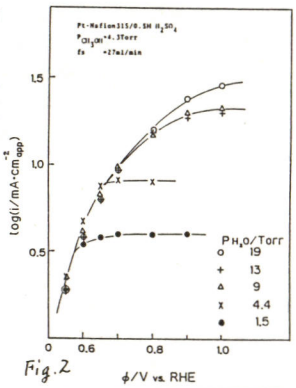


Fig.2

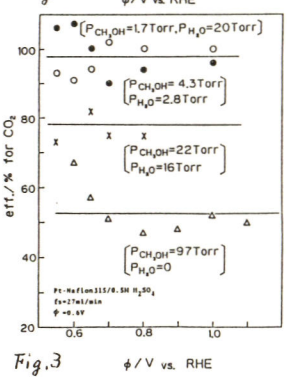


Fig.3

Hiroshi NAKAJIMA, Hideaki KITA

G 104

C_1燃料のアノード酸化反応における拡散過程について（その２）

横浜国大工　○神谷信行、韮沢　仁、太田健一郎

1．目的　一般に溶液を攪拌したり、電極を回転したりすると物質移動過程が促進されるため反応電流値は大きくなることが予想されるが、ギ酸、メタノールの酸化では平滑白金を電極とした時、溶液の攪拌により電流値の減少が見られ、反応機構は単純ではないことがわかる。ここでは回転電極を用いてボルタングラム、定電位電解に対する回転の影響を調べ、反応機構解明の一助とした。

2．実験　電極として１㎜φの平滑白金(Pt)、および粗度係数(R.F.)の大きな1.6㎜φ白金被覆 Ti 電極(Ti/Pt)を用い、軸方向に回転して、回転の影響を調べた。溶液には１M $HClO_4$を用い、それぞれの燃料を 0.25～１Mになるように溶解した。UPDには$Pb(ClO_4)_2$を使用した。

3．結果および考察　Pt電極を用いたギ酸のボルタングラム（０～1.5Ｖ）のカソード走査で 0.7Ｖ付近にあらわれる大きな酸化電流は電極を回転することで小さくなり、ＲＦの大きなTi/Pt電極での場合と反対の結果となった。ＲＦの大きな電極では真の表面で比較すると、平滑白金に比べて相対的に被毒が進みにくく、多くの活性点が残っているため反応物の物質移動が律速になり電極を回転することでアノード走査、カソード走査にあらわれるどのピーク電流値にも高揚が見られる。一方、Pt電極で回転により電流値の減少が見られるのは回転により有効な反応中間体が沖合にとばされてしまうか、被毒が起こりやすくなるというルートが考えられる。電極電位を 1.5Ｖに30秒間保持した後 0.45Ｖにステップさせ50ｍｓおいた後0.6Ｖでギ酸の定電位電解を行なった結果を図１に示す。平滑白金では静止時においても電流値の低下は大きいが回転するとさらに低下することがわかるが、ＲＦの大きな電極では反対に回転することで電流値の高揚が見られる。電解の初期 60ｓ、300ｓ間の酸化電気量を電極の回転数に対してプロットすると図２のようになった。平滑白金では電気量Ｑは回転数とともに減少するが、回転数が無限大になると一定値に近ずく傾向を示し、この値はＲＦの大きなものと同じことが予想される。Pb^{2+}を添加した場合も同様に回転により電流値の低下が見られ、有効反応中間体ルートが考えられる。

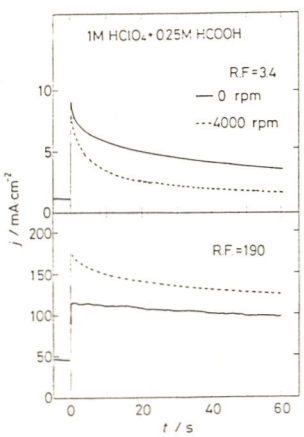


図１　電流の経時変化

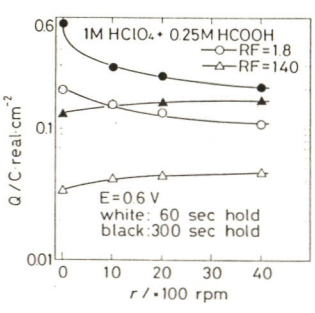


図２　電気量と回転の関係

N. Kamiya, H. Nirasawa, K. Ota

G105　メタノール酸化反応の過渡現象の解析

北海道大学触媒研究所　荒又明子

【緒言】 Pt電極では陽極活性化処理後著しく活性が増加するが、その活性は短時間で減少し、定常活性はほぼ観測し得ない。しかし、Ptをいろいろな物質で修飾することによって活性低下が抑えられ、高い定常活性が得られる。この活性の向上はPt自身の活性が第二物質によって維持されているのか、それともPt自身にはそのような活性を持ち合わせ得ないのかを判断するには、まずPtの最大活性を求めることも必要であろう。そこでPtのメタノール電解酸化反応に対する過渡現象を観測することにした。

【実験】 テスト電極はPt線とし参照電極は水素ガス飽和溶液中のpt-Pt、Ptネット対極はテスト極室にいれられ、テスト極室溶液はHeガスで飽和された。測定は23℃で行い、電流-電位-時間の関係についてはpotentiostat(東方技研2000型)で電位制御された条件のもとで電流がtransient memory(川崎エレクトロニカ3250型)で記録され、必要に応じてcomputerでデータ処理が行われた。

【結果】 図1に1.2V10sの陽極活性化処理後テスト電極が0.6Vにτ秒置かれた後、20V/sで電位をスイープした時のボルタモグラムが示されている。0.6Vにτ＝0.2s分極してもまだ吸着酸素が還元されずに残っていることを示している。図2に陽極処理後、各電位に設定したときに、観測された電流-時間曲線が示されている。0.6Vではτ=38msにおいてi_{MAX}=1.2mA/cm²であった。図1では0.6Vにおいて正方向スイープ時の電流は～5mA/cm²である。図2の電流にはメタノール酸化の正電流と電気二重層の充電に伴う負電流、吸着酸素種の還元の負電流とを含んだものであるので、この後者二つを補正するとほぼ図1で与えられるような電流をτ<20ms(0.6V)でうることが出来る。これを図1とつき合わせると吸着酸素がなお表面に存在するときi_{MAX}が観測されていることになる。

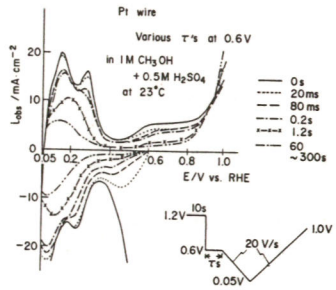


図1.
1.2Vで10秒陽極活性化処理をした後、τ秒0.6Vにおいてから20V/sでスイープしたときに観測されたボルタモグラム。

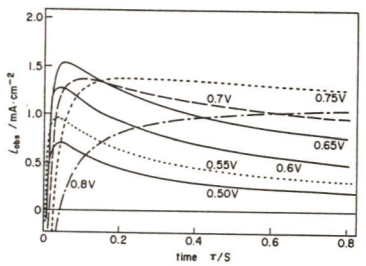


図2.
1.2Vで10秒陽極活性化処理をした後、各電位で観測された電流。ほかの条件は図1と同じ。

Aramata Akiko

G106　Ir単結晶高指数面の水素吸脱着波

(山梨大工) ○本尾　哲, 古屋長一

[目的] 白金及びイリジウム単結晶電極表面への水素の吸脱着ピークを多くの高指数面についてを調べた結果、赤熱後、水素気流中で冷却した電極表面は原子サイズのテラスとステップから構成されていること、また白金単結晶電極では水素の吸脱着ピークの出現する電位は原子の配位数が重要な役割をしていることを明かにした。

本報告では単結晶電極での水素の吸脱着ピークの出現する電位は原子の配位数が重要な役割をすると云うことが一般的に結論出来るのかを白金と同じ結晶構造を持つイリジウム単結晶の水素の吸脱着ピークについて検討した。

「実験方法」イリジウム単結晶は酸水素炎で溶解再結晶することで得た。面方位はレーザービーム法で決定した。ダイヤモンドカッターで切断、ダイヤモンドスラリーでラッピング、ポリシングを行い、1800°C 3 hr 加熱処理した。結晶面はそれぞれ、3mm 径 である。前処理は１８００°C ５ SEC 加熱後、水素中で冷却する。0.5 M H_2SO_4 中でデッピング法を用い、５０ｍＶ／ｓの三角波ｽｲｰﾌﾟを行いボルタモグラムを測定した。

「結果」 Fig.1 に白金単結晶面の表面原子の配位数と水素波の電位範囲との関係をしめす。原子的にフラットな面である(111),(100) 以外では配位数が大きいほど水素の吸着電位が貴になっている。白金単結晶の高指数面では個々の原子の配位数が、(111),(100) では集合的な性質が水素の吸着電位を決定していると考えられる。Fig.2 にイリジウム単結晶電極のボルタモグラムを示す。水素波のピーク電位は面指数によって明かな差が有り、面指数の変化に依って増減している。白金単結晶電極と比較すると(111)に於て大きく異なる。イリジウム(111)は白金(111)より著しく水素の吸着力が小さい。

イリジウム表面の配位数と水素波のピーク電位領域との関係を求めるとFig.3となる。(111)に於て大きく異なる以外は全体的に電位が卑側に移行したと考えられ、イリジウムにおいても配位数が重要な役割をすると云うことが結論出来る。

Fig.2

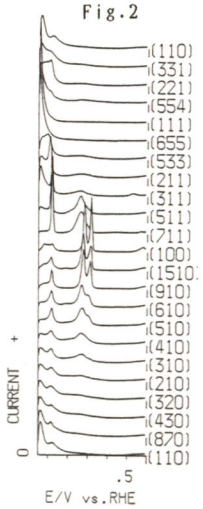


Fig.1

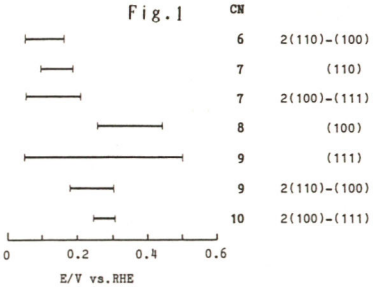
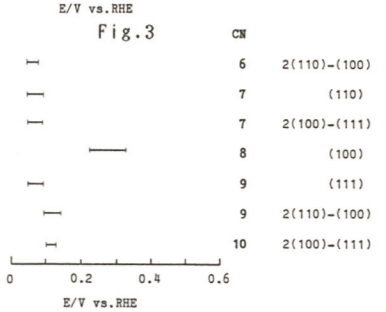


Fig.3



S. Motoo, N. Furuya

G107

白金単結晶高指数面上におけるメタノールの酸化

（山梨大工）古屋長一，○川原隆志，本尾　哲

［目的］白金単結晶電極（111),(110),(100)面上でのメタノールの酸化反応については、（110)が最も活性が高いことはすでに明らかにした。電極表面上のテラスとステップを変化させた場合について、その表面構造とメタノール酸化反応の関係を種々の白金単結晶高指数面を用いて調べた。使用した白金単結晶面は３６面である。

［方法］電解液：0.5M H_2SO_4+1M CH_3OH，温度 40℃，測定法：表面ディッピング法，測定電位：0.6V，測定電流：ディップ直後I_θ，２分後I_2（被毒面の活性）I_2/I_θをその面の被毒特性とする。，空サイトθ_Uの測定：I_2 測定後0.5Vから0.05Vまで5V/sで掃引しQ_Hより算出。，電極：測定ごとに1500℃,5sec加熱後H_2中で冷却し原子的平滑面とした。

［結果］測定電位0.6Vで、メタノール酸化反応を行ったときのそれぞれの面についてのI_θ,I_2を図に示した。 I_θは(211)面が最も活性で、(100)面が最も不活性であり、その差は100倍である。I_2も(211)面が最も活性であり、(100)面が最も不活性で、その差は非常に大きく3000倍となった。被毒のされ易さは(100)をテラスに持つ面が特に大きく、他の面は小さい。

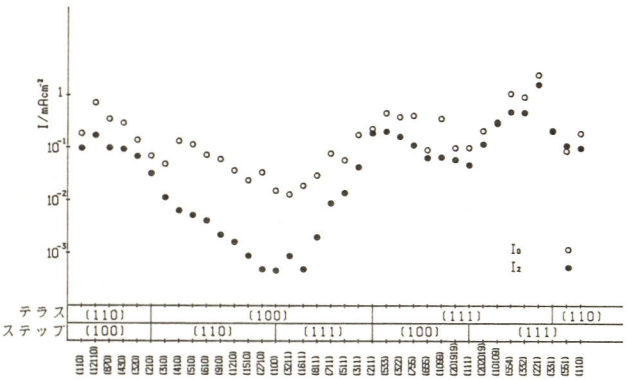
(110)面から(100)面にかけての面の活性は、(110)面をテラスに持つ面では(110)テラスの幅が減少しても変化せず、(100)面がテラスとなると、(100)テラス幅の増加とともに低下する。

(100)面から(211)面にかけて活性が著しく増加するがこれは(100)テラス幅の減少と対応する。(533)面で極大となり、(111)面で多少低下する。

(111)面から(110)面にかけての変化は、(111)面から最大の活性を示す(221)面にかけて活性が増加し、テラスが(110)となる(331)面より活性が低下し始める。

活性が極大を示している(533)面と(221)面の共通点は（111）テラス幅が４原子、異なる点は、(533)面は(100)ステップ、(221)面は(111)ステップを持つことである。すなわち、4(111)-(111)構造が、メタノール酸化反応に対して最適な表面構造である。

メタノール酸化反応に対しては（111)、(110)面のようなフラットな面よりも(111)テラスと(111)ステップを持つ(4(111)-(111))面の方がより大きな活性を示すことが明らかになった。



N. Furuya, T. Kawahara, S. Motoo

G108

ギ酸酸化活性に及ぼす ad-atomの配列状態の影響

山梨大学工学部　○柴田正実，本尾　哲

〔目的〕ギ酸酸化反応に対する ad-atomの賦活効果は ad-atomの幾何学的サイト制御よるものである。しかしながら ad-atomの効果を調べる際に、一般に ad-atomの析出状態，配列状態にはあまり注意が払われてきていない。ここでは ad-atomの電極触媒効果に及ぼす ad-atomの析出状態の影響について明らかにする。モデル反応としてギ酸酸化反応に対するBi ad-atomの効果を調べる。

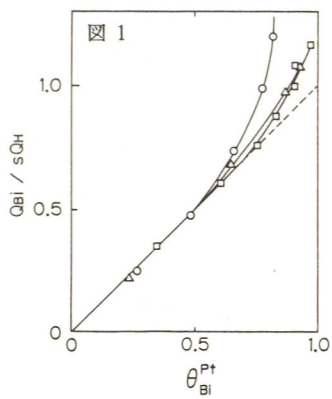
〔方法〕次の３種の調製法で白金電極上にBi ad-atomを析出させ、ギ酸酸化電流値を測定した。★調製法①：電位0.05ｖでBi ad-atomを白金上に析出させた。析出時間ｔを変えて種々の被覆率を調製した。★調製法②：電位0.5 ｖでBi ad-atomを白金上に析出させた。析出時間ｔを変えて種々の被覆率を調製した。★調製法③： ad-atomを多原子層析出させ、その後任意の電位で保持し、 ad-atomを溶出させ、種々の被覆率に調製した。

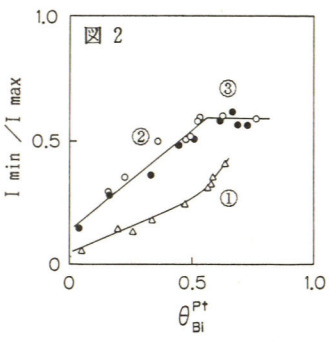
ad-atomを析出させた後、活性測定槽中へ電極を導入する直前に、電位を0.25 Vに設定して、導入直前からの酸化電流値を33msごとに50秒間測定した。液温は25℃であった。

〔結果〕各調製法による ad-atomの析出状態について述べる。図１に水素波の減少から求めたBi ad-atomの被覆率（θ_{Bi}^{Pt}とBi原子数比（Q_{Bi}/sQ_H）との関係を示す。Bi ad-atom上にBi原子が析出している場合には図中の破線よりもQ_{Bi}/sQ_Hが大となる。調製法①（○）による電極の結果は調製法②（△），③（□）の場合の結果に比べてこの破線から大きく外れている。すなわち調製法①ではBi ad-atom上にさらにBi原子が析出している場合が多いことを示し、 ad-atomが原子的分散析出状態にないことを示している。

調製法①～③によるギ酸酸化に対する ad-atomの効果の違いを次に示す。初期の酸化電流値（I max）に対する50秒後の酸化電流値（I min）の比をBi被覆率に対して盛ると図２となる。I min /I max が大きい程、被毒種生成を抑制する効果が大きいことを示す。調製法②と③による Bi-Pt (subs) 電極上ではこの関係は両者よく一致している。被覆率の増加とともにI min /I max は増加し、被覆率0.5 で一定値となる。被覆率0.5 ～0.7 の範囲で比較すると被毒種生成反応の起こりにくさは調製法③＝調製法②＞調製法①の順である。

以上をまとめるとアンダーポテンシャルでBi ad-atomを調製した場合（調製法②と③）にはBi ad-atomは原子的に分散析出し、その結果、ギ酸酸化に対する賦活効果は大であることが分かった。





M. Shibata and S. Motoo

G109

反応領域における熱力学的特性の違い（ギ酸酸化反応）

山梨大学工学部　○柴田正実，本尾　哲

〔目的〕 ad-atomを白金電極上に理想的に分散析出させると、白金サイトは ad-atomのS_M（ad-atom1コが占める白金サイト数）と同じ大きさの反応領域に分割される。Ag ad-atom，Bi ad-atomによってできる反応領域の大きさ（S hole）はおのおの1と3である。この反応領域の大きさとここで起こるギ酸酸化反応の見掛けの活性化エネルギー，活性化エントロピーの関係を明らかにする。

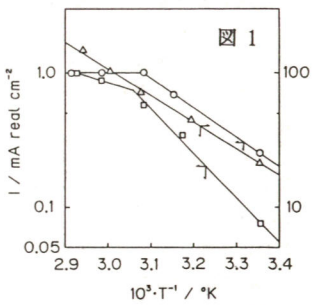
〔方法〕 長さ1 mm直径0.3 mmの白金線を用いた。AgとBi ad-atom被覆白金電極の調製法は講演番号G 108で述べた調製法③によった。ad-atomの被覆率は各温度で同一であることを確かめたうえで酸化電流値測定に供した。測定温度範囲は25～70℃で行った。

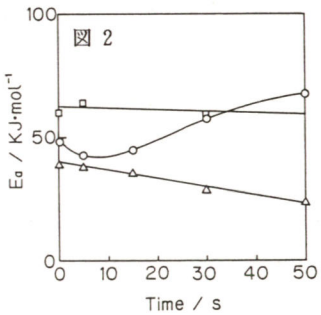
〔結果〕 Bi-Pt (subs) 電極（△），Ag-Pt (subs) 電極（□）とPt電極（○）上のギ酸酸化に対するアーレニウス・プロットの一例を図1に示す。

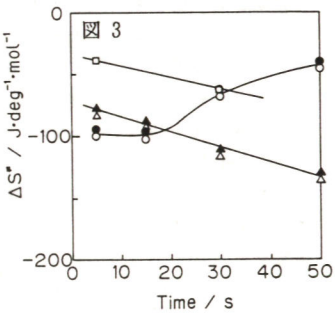
主酸化反応の活性化エネルギーを直線の傾きから求めた。ただしPt電極および Ag-Pt (subs) 電極については、$1/T > 3.125\times10^{-3}$ の直線の傾きから求めた。活性化エネルギーの経時変化を図2に示す。 Ag-Pt (subs) 電極，Bi-Pt (subs) 電極，Pt電極の活性化エネルギーの初期値は各々59.5 KJ／mol，38.5 KJ／mol，48.5 KJ／molである。Pt電極の活性化エネルギーは35秒後にはAg ad-atom被覆白金電極のそれよりも大きくなる。

各電極上の$\Delta S^{\ddagger}$の経時変化を図3に示す。酸化開始5秒後の Ag-Pt (subs) 電極，Bi-Pt (subs) 電極，Pt電極の$\Delta S^{\ddagger}$は各々－39 J／deg・mol，－80 J／deg・mol，－97 J／deg・molである。Pt電極では酸化開始15秒以後で$\Delta S^{\ddagger}$は増加しはじめ、Ag ad-atom被覆白金電極上の$\Delta S^{\ddagger}$よりも大きくなる。

S holeが大の反応領域ほど、見掛けの活性化エネルギー及び活性化エントロピーが小さいことが分かった。







M. Shibata and S. Motoo

G110

白金超微粒子触媒電極によるエタノールの酸化

（山口大工）○保田浩三・高須芳雄・松田好晴

1．緒言

貴金属超微粒子を電子伝導性担体に担持させた触媒電極の特性には触媒金属の粒子の大きさが影響すると思われる。金属粒子は小さくなる程低配位数表面原子の割合が増加し、電子状態もバルクのものとは大きく異なってくるので、金属粒子表面の化学反応特性は、粒子径依存性を示すはずであるが、粒子サイズ効果については未だ明確には把握されていない。他方、アルコール燃料電池の燃料としてはメタノールが研究対象にされているが、エタノールもその候補として興味深い。 本研究では、酸性水溶液でのエタノールの電気化学的酸化に対する白金粒子サイズ効果を基礎的立場から明確に把握するために、粒子サイズの観察が容易でかつ細孔構造を持たない“モデル触媒法”を適用して興味深い知見を得た。

2．実験方法

白金モデル触媒電極は、担体である円柱状グラシーカーボン（以下GCと略記）の底面をアルミナ懸濁液を用いて研磨し、アセトン及び再蒸留水で15分間超音波洗浄したものの上に白金を真空蒸着することにより得た。白金蒸着量は水晶式膜厚計にて測定した。白金線電極はエメリー紙で研磨後、王水に浸し、さらに、アセトン及び再蒸留水で15分間超音波洗浄した。電解液には硫酸水溶液を用い、電解前に窒素を通じ溶存酸素を十分に除去した。対極に白金板、参照極にSCE を用いた。電気化学測定は主として、サイクリックボルタンメトリーによった。

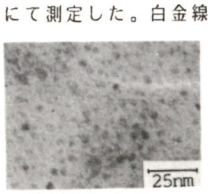


図1．電解後の白金粒子のTEM 写真

K.Yasuda,Y.Takasu,Y.Matsuda

3．実験結果

図1に硫酸水溶液中で定常波を示すサイクリックボルタモグラムが得られた後の電子顕微鏡(TEM)写真を掲げた。このように白金粒子がGC上に分散担持されている。

また図2に白金線を電極とした場合のエタノール酸化挙動を示すサイクリックボルタモグラムを掲げた。アノーディック走査時に3つ(P_{a1}～P_{a3})，カソーディック走査時に1つの大きな酸化波(P_{a4})が認められるが、このP_{a4}に着目すると、走査電位幅を広げた場合ピーク電流$i_{P_{a4}}$は大となり極大値を示した後減少する。またピーク電位$E_{P_{a4}}$は卑な電位にシフトする。これはP_{a4}が白金酸化物層が還元された直後の清浄な白金表面でのエタノール酸化によるとする考えを支持する。これと対応して図3に示すように白金表面酸化層の還元ピーク電位に粒子サイズ依存性が認められた。

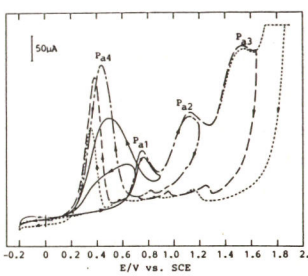


図2．白金線電極上でのエタノール酸化のCV
0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4
100 mV s^{-1}

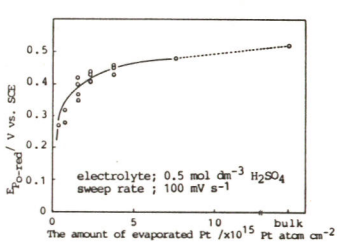


図3．白金粒子表面の酸素還元ピーク電位の白金蒸着量依存性

G 111

パラジウム超微粒子の水素収脱着挙動

（山口大工）○高須芳雄・渡辺志津子・江浪永司・松田好晴

緒言

直径が数nm以下の金属超微粒子は、バルク金属とは性質が異なる。しかし、どのように異なるかを明確に把握した研究は少ない。その最も大きな技術上の問題点は、金属超微粒子の形状観察が困難なことである。演者らは、このことを克服すべく、通常は多孔質担体に担持される金属微粒子のモデルとして、平滑な担体上に金属超微粒子を作成し、金属粒子サイズと、その物理化学的性質との関連性を検討している。

本研究では、標記の課題を、触媒電極の基礎物性の把握という視点から、主としてサイクリックボルタンメトリー(CV)にて明らかにしようとするものであるが、担体が平滑な為に、細孔内物質移動の効果を考慮せずに済むという利点も有している。

実験方法

担体には円柱状のグラシーカーボン(GC と略記；東海カーボン㈱製，GC-30S，0.5 cm^{ϕ} ，長さ 3 cm)を用い、一端を研磨(0.3μm^{ϕ} のアルミナ懸濁液)、その後再蒸留水とアセトン中で超音波洗浄した。この上にPdを真空蒸着することによりPd微粒子電極(Pd/GC)を得た。電解液は 0.01 mol·dm^{-3} $HClO_4$,25 ℃である。

実験結果

真空蒸着法により作成したPd微粒子をaging する為、まず、電解液中で電位走査により酸化還元を繰返した。aging 前後の粒子の透過電顕写真の一例を図１に示す。aging 後もPd粒子が高分散している点が注目される。Pd微粒子の表面積は、表面酸化層の還元に要した電気量から求めたが、単原子層酸化を見積もるためにCVの折返し電位を変化させた。図２にその一例を示す。図３は水素の収脱着挙動を見るために折返し電位を変えた場合のCVである。表面積と収着水素量との関係より、P_{C_1}, P_{a_1}は吸着水素、P_{C_2}, P_{a_2}は吸収水素、P_{C_3}, P_{a_3}は水素発生と分子状水素の酸化に関するピークと考えられる。量論と速度パラメーターについては当日議論する。

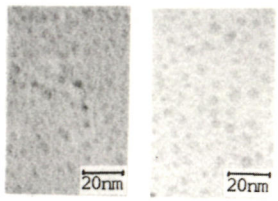


図１.Pd/GC電極のTEM 写真
Pd; 4.0X10^{15} Pd atoms·cm^{-2}
sweep rate; 50 mV·s^{-1}

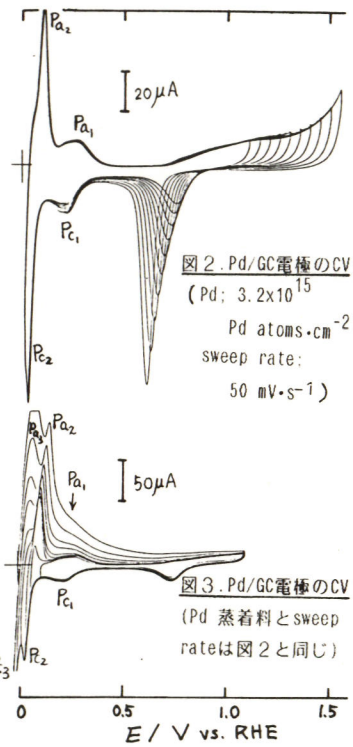


図２.Pd/GC電極のCV
(Pd; 3.2x10^{15} Pd atoms·cm^{-2} sweep rate; 50 mV·s^{-1})

図３.Pd/GC電極のCV
(Pd 蒸着料とsweep rateは図２と同じ)

Y.Takasu,S.Watanabe,E.Enami,Y.Matsuda

G 112

金電極表面応力変化の圧電応答とその周波数依存性

北海道大学　工学部　　○ 姜祥春　瀬尾真浩　佐藤教男

目的：アルカリ性硫酸塩水溶液中における金電極表面の単分子酸化皮膜の形成過程を中心として、金電極表面応力変化の圧電応答の周波数依存性及び時間依存性を調べた。

方法：実験には、脱気した0.5mol/$dm^3$$Na_2SO_4$+0.01mol/$dm^3$NaOH溶液を用いた。金箔(20 μm×5mm×25mm)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電極を作成した。圧電素子からの電気信号をロックインアンプにより検出した。

結果：圧電応答の周波数依存性を図１に示した。0.0V～1.3Vの電位範囲で、圧電応答の振幅(IAI)は周波数の増加とともに減少する。一方、電位ステップ法による圧電応答の時間依存性は0.35Vまでほとんど観測されないに対して、0.4V～0.5Vの電位領域で振幅が時間とともに著しく減少する（図2）。周波数依存性の解析により、ほぼ0.1V～0.45V電位領域で次のような吸着反応が起きると推定された。

$$Au + OH^- \rightarrow AuOH_{ad} + e \qquad (1)$$

0.45Vで吸着量は最大となりおよそ単分子層の1/3に相当する。吸着物は(2)式および(3)式に示されたように、電極表面で再配向するとともに、高い価数の酸化物の形成が進行し、最終的には$Au(OH)_3$の皮膜が形成されると考えられる。

$$AuOH_{ad} + OH^- \rightarrow OHAuOH + e \qquad (2)$$

$$OHAuOH + OH^- \rightarrow Au(OH)_3 + e \qquad (3)$$

この過程は圧電応答の時間依存性の原因であると考えられる。より高い電位では、この過程は非常に速く完了するため、圧電応答の時間依存性をロックインアンプで検出することができない。電位走査法から、約1.3Vで圧電応答の振幅が零となり、しかも位相が約180°ゆっくり変化することがわかった。この現象を分極曲線および電気容量の測定より比較検討した結果、$Au(OH)_3$皮膜表面で(4)式で示されるプロトンの脱離過程が起きると予想される。

$$Au(OH)_3 \rightarrow \left\{AuO_\delta(OH)_{3-\delta}\right\}^{\delta-} + \delta H^+ \qquad (4)$$

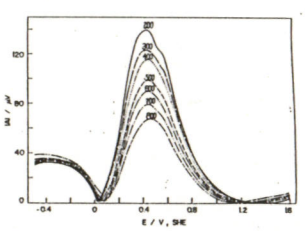


図１ 圧電応答の周波数依存性

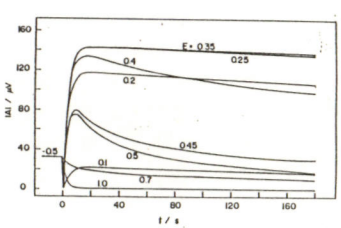


図2　圧電応答の時間依存性

Xing chun Jing , Masahiro Seo , Norio Sato

G 117

Adsorption isotherms in electrode kinetics.

(Tel Aviv Univ.) Eliezer Gileadi

G 122

Pt電極上に吸着したCOの偏光変調赤外吸収スペクトル ~酸性溶液におけるCOの吸着状態~

立教大.理　○藤澤　久　池澤泰成　斎藤　宏　戸田源治郎

［目的］ Pt電極上にCOを吸着させた場合，その主吸着は赤外スペクトルの振動数より1座吸着のlinear型であると報告されている。[1] 一方，電気化学的研究からも吸着量と座席数の比から1座吸着が主吸着であると報告されている。[2] しかし赤外スペクトルに現れるlinear型COと電気化学的報告からの1座吸着COとの関連は明らかにされていない。今回の研究では吸着COを部分酸化した時の電気化学的情報と赤外スペクトルの情報とを用いてCOの吸着状態を検討した。

［実験］ 偏光変調赤外分光計はPIR-84(日本分光)を用いた。赤外線検出器はHgCdTe。電気化学セルはテフロン製で赤外線窓として65°のCaF₂プリズムを用いた。Pt電極は直径10㎜の円板状で支持電解質水溶液には1M $HClO_4$ を使用した。COの吸着は，0.45 V (NHE)で行い飽和吸着後N_2 gasで水溶液中のCOを脱気した。飽和吸着したCOの部分酸化は0.45Vより吸着COの酸化領域である0.75Vへ電位走査(0.05V/s)し，再び0.45Vにもどす操作でこれを繰り返し行った。飽和吸着状態から部分酸化していく過程での赤外スペクトルは0.45Vで測定した。

［結果］ 0.45Vで飽和吸着させたCOを部分酸化すると，はじめ数回は酸化電流が検知できないが，その後徐々に酸化電流は増え十数回にて流れなくなった。飽和吸着時から部分酸化の繰り返しによって酸化電流が流れなくなるまでの各々の状態でのlinear型吸着COの赤外スペクトルを図1.に示す。部分酸化を繰り返すことによりこのCOバンドの吸収強度は徐々に減少し，最後には全く吸収が認められなくなった。その後電極電位を1.3Vまで電位走査(0.05V/s)する(吸着COの全酸化)と図2.に示す様に0.9V付近に吸着COの酸化波が現れた。このことは赤外吸収に不活性な吸着COの存在を示している。そこでCOの吸着率を水素領域のサイクリックボルタノグラムより求め図3.のような結果を得た。これによれば赤外に不活性な吸着COが約2/3存在することが明らかとなった。またCOの吸着量は酸化電気量より求められる。これらをもとに赤外に活性な吸着COと不活性な吸着COの吸着状態について考察した。

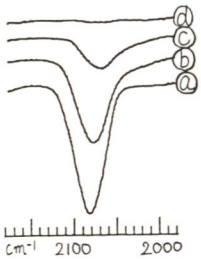


図1. linear型COの赤外スペクトル(0.45V)
ⓐ: 飽和吸着
ⓑⓒ: 部分酸化過程
ⓓ: 部分酸化終了

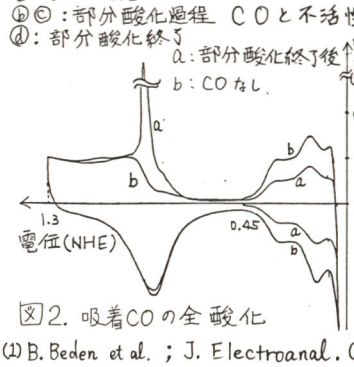


図2. 吸着COの全酸化

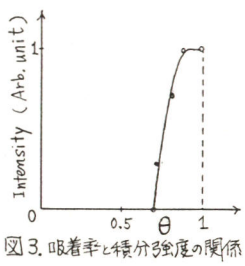


図3. 吸着率と積分強度の関係

(1) B. Beden et al. ; J. Electroanal. Chem., 142 (1982) 345
(2) M. W. Breiter ; J. Electroanal. Chem., 101 (1979) 329

H. FUJISAWA　Y. IKEZAWA　H. SAITO　G. TODA

G 123

白金単結晶電極表面の　in－situ　振動分光
1．赤外反射分光測定用の白金単結晶電極

（山梨大工）○古屋長一，本尾　哲，（北大触研）国松啓二

「目的」赤外分光法で白金電極表面の一酸化炭素の吸着状態が研究されている．しかし使用する白金電極が多結晶であったり、単結晶でも表面状態を原子レベルで規定されていないと明確な結論が出せない。それ故、表面状態を原子レベルで規定する必要がある。ここでは赤外分光法に必要な大型白金単結晶電極の作成、赤外分光法用セルの改良、赤外分光法用セルに単結晶面が変化せず、表面状態が原子レベルで規定された状態で移行が可能であるかを検討した。

「実験方法」白金単結晶は酸水素炎で溶解再結晶することでえた。面方位はレーザービーム法で決定した。ダイヤモンドカッターで切断、ダイヤモンドスラリーでラッピング、ポリシングを行い、1500°C　3 hr 加熱処理した。作成した単結晶は(111)、(110)、(100)で、それぞれ、5㎜　径であった。ボルタモグラム測定専用セルは縦型、赤外分光法用セルは縦型とした。前処理は１５００°C ５ sec 水素飽和した純水中で冷却した。ボルタモグラムは５０ｍＶ／ｓ である。

「結果」酸水素炎で白金線を溶解、再結晶する方法で従来得られていない５ ㎜ 径 の球状白金単結晶がえられることが分かった。面方位の決定、面の鏡面研磨は、従来と同様な方法で可能であった。熱処理は1500°C 3hr で十分であった。

白金単結晶電極は測定専用セルで、満足するボルタモグラムが得られた場合のみ赤外分光法用セルに素早く移し測定に供した。ボルタモグラム測定専用セル中でのボルタモグラムを測定した結果をFig.1 に示す。従来得られているボルタモグラムを Fig．2 に示す。従来の結果と一致していることから、電解液、セル、は不純物を含まない、前処理した白金電極が汚染されずにセルに移行出来たことを示す。赤外用セル中でのボルタモグラムの経時変化を測定すると赤外分光測定に必要な時間内では不純物によるボルタモグラムの変化は殆どなく、表面状態の規定された白金単結晶面で赤外分光の測定が可能であることが明かとなった。

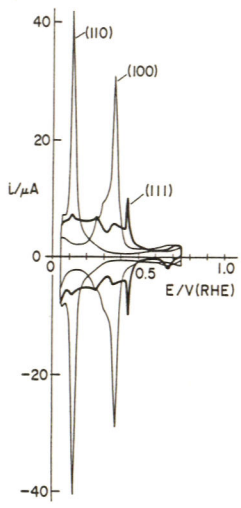


Fig.1

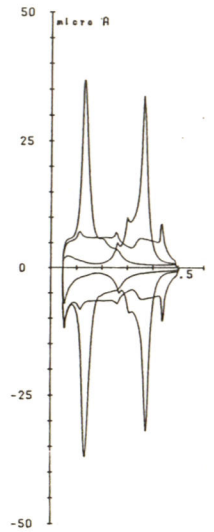


Fig. 2

N. Furuya, S. Motoo, K. Kunimatsu

G 124

白金単結晶電極表面の in-situ 振動分光
2．Pt(111)電極上でのCOの吸着・酸化

（北大触研）○国松敬二，（山梨大工）古屋長一，本尾　哲

1．目的：　１９８０年以降．主として Clavilier，本尾及び古屋らの仕事により．白金単結晶面上での様々な電気化学的研究を発展する基礎が築かれ．いろいろな分野での応用が期待されている。一方．８０年以降発展した電極表面での in-situ 赤外反射分光も単結晶電極系への応用が次の課題になっており．本研究の目的はその最初のステップとして Pt(111) 電極上でのCOの吸着・酸化の分光学的研究を行なうことである。

2．方法：　Pt(111)電極は前報（G123）のように作製し．アニール，H_2飽和水でのクエンチ後 0.5 M H_2SO_4(N_2飽和) を含む cell中に移し．水素の電気化学的脱吸着のボルタモグラムをディップ法で測定し．表面が清浄で且つ(111) の特徴を示すことを確認後．赤外反射分光測定用のセルに電極を入れ代えてCOを導入し．分光測定を偏光変調法により行なった。

3．結果：COの吸着電位を 0.6 V(RHE) にして．生成した吸着CO层の赤外吸収スペクトルの電位依存性を観測した結果を図1から図4に示す。図1より．吸着COは 2050－2100 cm^{-1} の領域のみに強い吸収バンドを与え．COはいわゆる Linear 型に吸着していることがわかる。これは CO 1 気圧下での測定を電気化学的に行なった結果 [1] と一致する。図2より吸着COは 0.7V 位から酸化され始めるが．図3，4より．酸化に伴なうCO吸着率の急激な減少は C－O の伸縮振動の波数には影響を与えないことがわかる。これは吸着层の酸化がその周囲から進行すると考えることにより容易に説明される。

1．本尾哲，古屋長一，電気化学協会 1982年秋季大会

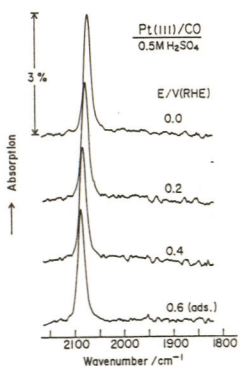


図1．吸着COの赤外吸収スペクトルの電位依存性．

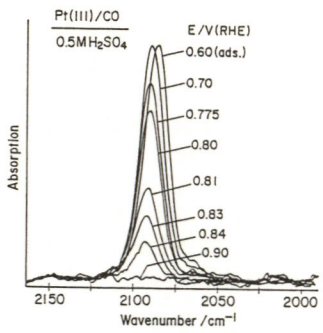


図2．吸着CO酸化過程の赤外吸収スペクトルの変化．

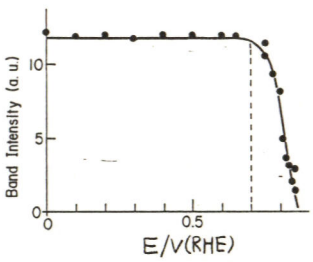


図3．赤外吸収強度の電位依存性．

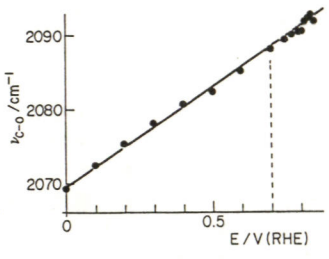


図4．ν_{C-O} の電位依存性

K. KUNIMATSU , N. FURUYA , S. MOTOO

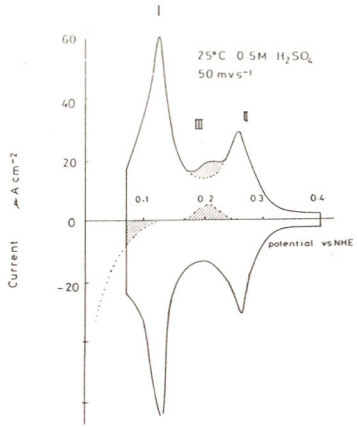
G 125　　硫酸水溶液中の多結晶白金電極系の水素脱吸着ボルタンメトリーにおける"第三ピーク"の挙動

東北大学　教養部　角野雅恵　柴田茂雄

【目的】活性化した多結晶白金電極の硫酸水溶液中における potential sweep voltammetry curve（VC）は図に示すように、0.09～0.4V(NHE)電位領域内で水素の吸脱着による大きな二つのピーク(I, II)がみられ、弱い吸着状態の水素(Hw)と強い吸着状態の水素(Hs)があることは、よく知られた事実である。これに関しては、単結晶による研究から多くの議論がなされている。しかしアノード側での、二つのピークにはさまれた第三のピーク(III, H_{III})に関しては研究が少なく、その成因については定かではない。本研究は、この第三ピークの生成条件と電気化学的な挙動を調べ、その結果に就いて考察を行ったものである。

【方法】電極は5mm×5mmの多結晶平滑白金板で、数回再蒸留した水と高純度硫酸で調整した0.5M硫酸水溶液を電解液として用い、窒素により脱酸素した。電極は0.09Vと1.5Vのあいだで繰返し分極し活性化した。測定温度は25℃である。

【結果と考察】(1) ピークIIIはアノード側にみられ、同電位のカソード側には現れない。また電位掃引速度の増大によるピーク電位の正側への移動が大きい。このことからH_{III}の吸脱着の不可逆性が強いことがわかる。遅い電位掃引速度ではピークIの高さはカソード側の方がアノード側より少し高い。しかしピークIIでは両者の高さが常に等しい。(2) 電極の保持電位並びに保持時間によるピークIIIの消長の関係から、H_{III}の吸着は0.13Vより負電位側で進行し、電位を負にするほど、また吸着時間が長い程、H_{III}の量が増大する結果が得られた。アノード側のピークがカソード側より高いのはH_{III}の吸着が重なるためであると考えられる。しかし、繰返し電位掃引の速度を速めてゆくとピークIIIは減少し、700mV/s以上では電圧軸に関し完全に対称なピークIとピークIIをもつVCが得られ、ピークIIIは消滅する。(3) アノード側のピークIの電気量はピークIIIの成長と共に減少し、その減少量はピークIIIの電気量の約1/2であって、その比はピークIIIの電気量に依存しない。H_{III}の吸脱着の電位領域とその量をまとめると、図の影で示した部分で表すことが出来る。



以上の結果から、H_{III}の吸着サイトの半分はHwの吸着サイトの転移によるものであること、H_{III}の生成は時間が必要であり、不可逆性が強いことから、固定された吸着サイトよりも、表面白金原子の移動に伴う新たな吸着サイトの生成と、脱着による元の状態への復帰が考えられる。またH_{III}の生成電位から、H_{III}の吸着状態は水素の二量体の可能性もある。

M. P. Sumino and S. Shibata

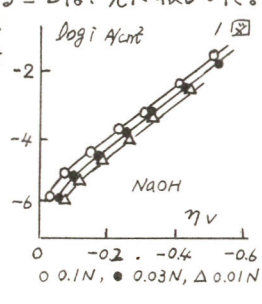
G 126

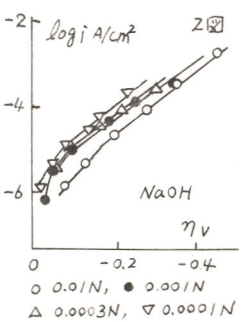
アルカリ溶液中の銀-水素電極反応速度の濃度効果

（北海道大学触媒研究所）　大森唯義

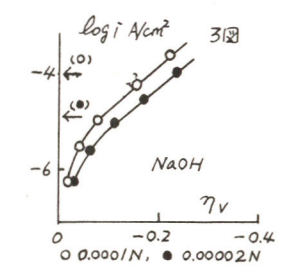
1．目的　アルカリ溶液中の金-水素生成反応は、$Na^+ + e \rightarrow Na(a)$, $Na(a) + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + H(a)$, $2H(a) \rightarrow H_2$ から、溶液濃度の減少に伴い、$H_2O + e \rightarrow H(a) + OH^-$, $2H(a) \rightarrow H_2$ に律作が変換し、同時に著しい活性化がおこることは、先に報告した。今回は、銀-水素電極反応速度の溶液濃度効果を調べ、反応律作を検討した。

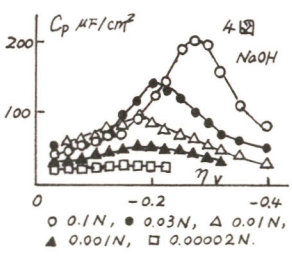
2．方法　0.1N～0.00002Nにわたる広範囲な濃度領域で、Tafel線、擬似微分容量を測定した。また galvanostatic transient法を用いて、放電素反応の可逆電位における時定数を測定し、これらの結果から反応律作を検討した。

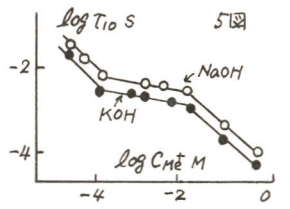




3．結果　比較的濃いアルカリ溶液では（$\partial\eta/\partial \log C_{M^+}$）＝～60 mVの濃度効果（1図）及びアルカリ金属原子の吸着による擬似微分容量の増大を認めた（4図）。0.01～0.0001Nでは、金でみられたように、濃度の低下で逆に活性化する逆濃度効果がみられた（2図）。この濃度領域では、アルカリ金属原子の吸着量は著しく低下する。さらに濃度が低下すると再び80～100 mVの正常型の濃度効果があらわれ（3図）、容量はニ重層容量を示す。この結果は、アルカリ金属イオン放電経路から水分子放電経路（120 mV）への変換を示唆する。5図に放電素反応時定数（オーステップ）の溶液濃度依存を示す。時定数は濃い領域では、アルカリ金属イオン濃度に反比例する。10^{-4}M以下のうすい領域は、PHに反比例するとみられTafel線からの帰結を支持している。3図に時定数から求めた放電素反応の交換電流を矢印で示す。この値はTafel線から得られる値より遥かに大きく、金の場合のように一致しない。従って銀では、放電律作ではなく電気化学律作、$H_2O + e \rightarrow H(a) + OH^-$, $H_2O + H(a) + e \rightarrow H_2 + OH^-$ への変換がおこると考えられる。これに伴う活性化は、アルカリ金属原子の脱着で露出した新たなサイトが上記の反応の促進に作用するためと思われる。







T. Ohmori

G 127

H_2の陽極酸化中の電位振動 (I) 速度論的解析

(北海道大学触媒研究所) 山崎忠良, 小寺琢朗, 升田真木彦, 大西隆一郎

〔目的〕 少量のAg^+を含む$HClO_4$溶液中で白金電極を一定電流で陽分極し, H_2をイオン化するときに観測される電位振動[*]を速度論的に解析することを目的としている。

〔電位振動のモデル〕 既報の実験結果[**]に基づき, (i)陽分極電流IはH_2の酸化I_H, Agの析出と溶解I_cとI_a, 及び二重層の充放電電流I_dの和である。 $I = I_H - I_c + I_a + I_d$ ……(1)
(ii)析出した銀Ag(a)は単分子層以下である, (iii) Ag上でのH_2酸化は無視出来る。更に(iv) Ag(a)同に引力相互作用が働くと仮定する。Iは二重層容量C_dと電位の時間変化$d\phi/dt$と $I_d = C_d(d\phi/dt)$なる関係にあることから(2)式を得る。

$$d\phi/dt = (I - I_H + I_c - I_a)/C_d \quad \cdots(2)$$

また$Ag_{(a)}$の被覆率θの時間変化は$Ag_{(a)}$の単分子層完成に必要な電気量Qを用いて(3)式で表わされる。

$$d\theta/dt = (I_c - I_a)/Q \quad \cdots(3)$$

〔各反応の速度式〕 blank溶液中の陽分極曲線(図1)から次のスキームを仮定すると, モデル(ii), (iii)よりI_Hは(4)式で表わされる。

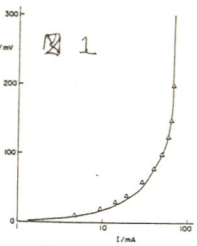


図 1

$H_2(b) \longrightarrow H_2(s)$
$H_2(s) \longrightarrow 2H(a)$, $H(a) \longrightarrow H^+ + e$

$$I_H = \frac{I_0(1+K)}{1+KB}\left\{B\exp\left(\frac{F\phi}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{F\phi}{2RT}\right)\right\} \quad \cdots(4)$$

$K \equiv [k_1[H_2(b)]/k_2]^{1/2}$, $B \equiv [1 - I_H/I_L(1-\theta)]^{1/2}$

ここで(b), (s), (a)はそれぞれ水溶液内部, 電極表面及び被覆状態を表わす。I_0及びI_Lは交換電流及びH_2の拡散限界電流であり, H_2の bubbling rate 200cc/分の時実験的にそれぞれ13mA, 67mAと求められた。blank溶液では$\theta = 0$であり, $K = 0.1$として実測の陽分極曲線をよく再現する(図1△)。

I_c及びI_aの速度式は次のスキームにより決めた。

$Ag^+(b) \longrightarrow Ag^+(s)$, $Ag^+(s) \longrightarrow Ag(a) + e$

モデル(ii)及び(iv)より

$$I_c = \frac{I_{Ag}^L k_c[Ag^+(b)](1-\theta)\exp(u\theta/RT)\exp(-\gamma F\phi/RT)}{I_{Ag}^L + k_c[Ag^+(b)]\exp(u\theta/RT)\exp(-\gamma F\phi/RT)} \quad \cdots(5)$$

$$I_a = k_a\theta\exp(-u\theta/RT)\exp(\gamma F\phi/RT) \quad \cdots(6)$$

ここでI_{Ag}^LはAg^+の拡散限界電流, uは相互作用エネルギーである。γは$Ag_{(a)}$溶解のターフェル定数であり, $\gamma + \gamma' = 1$である。(4)~(6)を(2), (3)に代入して連立微分方程式を解くことが残された問題である。

〔線型化基準モード解析法〕 (2), (3)の解が定常振動するための条件をこの解析法により調べる。その方法は, ある定常状態$(\bar\theta, \bar\phi)$からのずれ(θ', ϕ')が微少であるとして, (2), (3)式をテーラ展開してその第一項で近似し, この定常状態の安定性, 不安定性を吟味する。その結果, 定常的な振動波形が得られる必要条件として, パラメータの値の範囲を決定したうえで, 数値計算を行なう。

*) J. Kodera, J. Yamazaki, N. Kubota, Electrochim. Acta 1477 ('68)
**) 小寺, 山崎, 電気化学秋季大会 P271 ('86)

Tadayoshi YAMAZAKI, Takuro KODERA, Makihiko MASUDA, Ryuichiro OHNISHI

G 128

H_2の陽極酸化中の電位振動 (5) シュミレーションの結果

(北海道大学触媒研究所) 山崎忠良, 小寺琢朗, 升田真木彦, 大西隆一郎

〔目的〕 前項で述べた速度論的解析により定常的な電位振動の波形及びH_2の bubbling effect などの実験結果が, 理論的に説明出来るかどうかを調らべることを目的とした。

〔方法〕 NECの9801型の計算機を使用し, ルンゲクッタ・ジル法により数値計算を行なった。

〔結果〕 図1に0.7N$HClO_4$ + 5.2×10^{-6}M $AgClO_4$溶液中, 200cc H_2/分, I = 6mAの時の電位波形を示し[*], 図2へ図4にシュミレーションの結果を示す。用いたパラメータの値は次の通りである。
Q = 9.45mC, C_d = 0.81mF, I_{Ag}^L = 0.2mA, γ = 0.3, u = 9Kcal/M, $k_c = 2.56\times10^{10}$mA/M, k_a = 1.3mAである。θとϕとの軌道を示す図2から明らかなように, θ, ϕともに振幅が次第に大きくなり一番外側の閉じた軌道に収斂する。計算の初期値を変えてもこの軌道に収斂することから, θとϕとの間に limit cycle が存在することが分る。図3にθの時間変化を, 図4にϕの時間変化を示す。周期は異なるが実測と類似の波形が得られた。

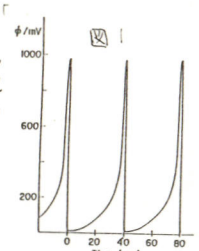


図 1

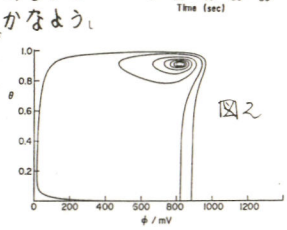


図 2

また, この振動系における他の実験結果[**], 即ち (1) Iが小さいとき電位は振動せず定常電位ϕ_{ST}となる。(2) 振動の極大電位ϕ_{MAX}と$\log I$, ϕ_{ST}と$\log I$は直線関係にある。(図5) (3) H_2の bubbling rate を小さくするとϕ_{MAX}及び周期τが大きくなる(図6, 図7)も半定量的に説明出来た。前項で述べたモデル(iv)をとりこまない限り電位の振動解は得られなかった。

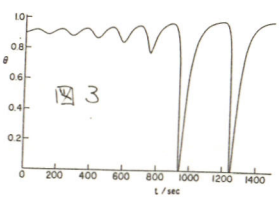


図 3

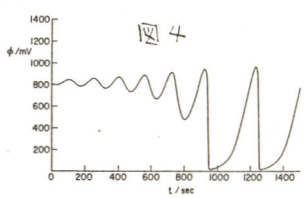


図 4

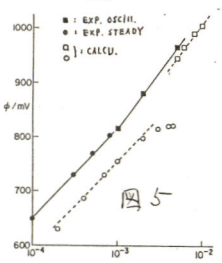


図 5

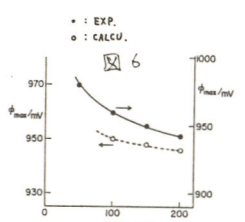


図 6

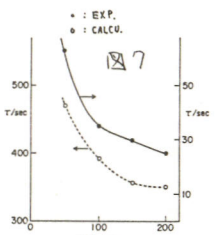


図 7

*), **) 前項と同じ

Tadayoshi YAMAZAKI, Takuro KODERA, Makihiko MASUDA, Ryuichiro OHNISHI

G 129　イリジウム電着白金電極の酸素電極反応

北海道大学 触媒研究所　能登谷玲子

目的。酸素電極反応の研究は水素電極反応とともに最も多く研究されている電極反応であるにもかかわらず、$O_2 + 4H^+ + 4e = H_2O$ の可逆電位でさえ、安定に得られた例は、酸素電極[1]等、極く最近、見られるようになった。酸素電極の金属として白金が多く用いられているが、報告者は、酸化物が最も低電位領域にまで存在するイリジウムを白金網に電着することにより安定な可逆電位の実現を試みた。さらに IrO_2 を白金に固着する方法がより有効であることがわかった。

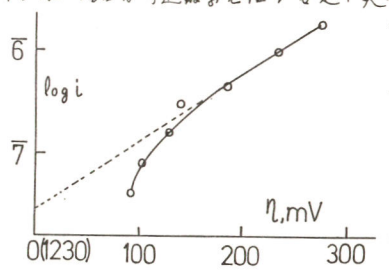
方法。電極は次の二つの方法により Pt上に IrO_2 を固着させた。一つは、白金網を Na_2IrCl_6 の2%(wt) HCl 酸性溶液中で Ir電着[2]したもの。もう一つは、白金溶を、IrO_2 を分散させた水溶液中に浸し、付着させ、これを加熱により表面に固着させた。溶液は 0.1N H_3BO_3 および 0.01N H_2SO_4 の水溶液である。酸素電極の再現性が悪く出来ない理由として、不純物説がある[5]ので、特に水の精製には、念を入れた。使用した酸素は、電解で得たものと市販の 99.99% 以上の"純酸素"であるが、結果に違いは現れなかった。

結果。実験は静止電位の測定および定電流を用いた定常分極の分極曲線の測定である。いづれも1気圧の酸素雰囲気中。

静止電位。Ir電着Pt極。試験電極(T)を溶液に浸し、酸素を導入してから 10～数10分後、一定電位になる。0.1N の H_3BO_3 aq. 中では E_T vs RHE = 1220mV、0.01N H_2SO_4 aq 中では E_T vs RHE = 1170mV であった。それぞれ数10日間この電位は不変である。電極表面は、Ir が電着した部分は青黒く着色しており、IrO_2 の存在が明らかである。この極を 0.01N H_2SO_4 中で H_2 に 1～2分、接触しているうちに電位は低下し、酸素雰囲気に換えても、E_T vs RHE = 1050mV となった。これは Pt/Pt極について得られた値と一致する。即ち、H_2 によっては IrO_2 が還元され易い。

IrO_2 付着白金溶極。0.1N H_3BO_3 中で Ir電着Pt極より、より素早く静止電位 E_T vs RHE = 1230mV が再現される。この電位は数日間変らず、また、陽分極や気相が空気に換えたりして、電位が変化した後も、上記の値に戻る。

分極曲線。図に IrO_2 付着白金溶極の 0.1N H_3BO_3 溶液中の陽分極曲線を示す。傾斜は 155mV、$i_o = 3 \times 10^{-8}$ amp/cm^2。電極表面積は白金溶のみかけの面積である。roughness factor を考慮しても、今まで得られている最も高活性の i_o (白金極で $\sim 10^{-9}$ amp/cm^2) に十分匹敵するものであり、Ir極やPt-Ir合金極より約2桁活性である[3]。傾斜や陽分極後、静止電位が正にづれること等、Pt極[4]の 2N H_2SO_4 中の結果と似ているが、Pt極の場合は可逆酸素電極が安定に実現しない。



1. M. Tarasevich, Electrokhim 17,837(1981).
2. R. Notoya, J. Res. Inst. Cat. Hokkaido Univ. 25, 41(1977)
3. Encyclopedia E.C. ed J. Band vol. 2, 1974, Marcel dekker.
4. J.P. Hoare, J.E.S., 113, 846(1966)
5. J.O'M. Bockris et al and A.N. Frumkin et al, etc.....

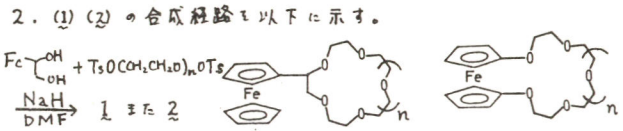
Reiko Notoya

G 130　フェロセン修飾クラウンエーテルおよびクリプタンドの電気化学的挙動

(東工大・工)　○佐治哲夫，石井義行

1．最近，我々は，フェロセノファン(3)のイオン捕捉に対するスウィッチ機能，および，この系を利用した電気化学的イオン輸送について報告した。[1,2] 本研究では，イオン輸送の電流効率の向上を目的とし，クラウンエーテル(1)，(2)を新たに合成し，その有機溶媒へのイオン抽出能，電気化学的スウィッチ機能，電気化学的イオン輸送について検討する。

2．(1)(2)の合成経路を以下に示す。



n = 1 (1)
n = 2 (2)

n = 1 (3)
n = 2 (4)

(1)，(2)のイオン抽出能は，水－ジクロロメタン系で行い，ピクレートの残り量を測定することにより決定された。

3．(1)(2)のイオン抽出率は，対応する 15-クラウン-5，18-クラウン-6 のそれと同程度であり，(3)，(4)のそれより著しく大きな値であった。また，0.1M $TBAPF_6$ - CH_3CN 系での(1)(2)の半波電位のシフトより求めた，クラウンエーテルとその酸化体のアルカリ金属イオンとの錯形成定数の比，K_R/K_O は，いずれも大きな値であった。このことより，(1)および(2)の酸化体 $(1)^+$ $(2)^+$ はアルカリ金属イオンと錯形成をほとんど行なわず，(1)(2)は，イオン捕捉に対して，電気化学的スウィッチ機能を有することが明らかとなった。

次に，Fig.1 のセルを用いた(2)による K^+ のジクロロメタン液膜を通しての電気化学的輸送を試みた。Fig. 2 は輸送された K^+ の OUT の濃度の時間依存を示す。セルをセットしてから3時間後 h_2 でクラウンエーテルを酸化，h_1 で h_2 での酸化生成物を再還元したところ，その輸送速度は，電解しないときに較べ，著しく速くなった。また，(2)の電流効率は(3)のそれと較べ著しく向上した。

1) T. Saji, Chem. Lett., 1986, 275, T. Saji et al., J. Chem. Commun., 1986, 716.

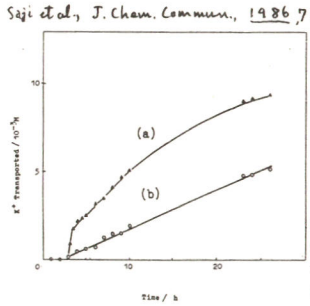


Figure 2. Change in K^+ concentration in OUT aqueous phase with time at 25 °C. After a 3 h induction period, (a), (2) was oxidized at the electrode h_2 and $(2)^+$ generated at the electrode h_2 was reduced at the electrode h_1. (b), (2) was not oxidized.

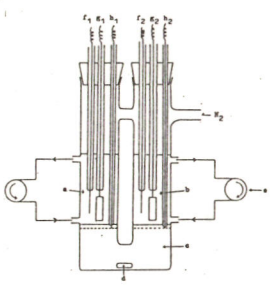


Fig. 1. U type electrochemical cell used to study the transport of alkali metal ions through a dichloromethane phase. a, IN 0.5 M alkali metal chloride aqueous phase (25 ml); b, OUT 0.5 M tetramethyl ammonium chloride aqueous phase (25 ml); c, dichloromethane phase containing 0.5 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate and 5 mM carrier (25 ml); d, magnetic stirring bar; e, microtube pump; f_1, f_2, silver/silver chloride ; g_1, g_2, platinum counter electrodes; h_1, h_2, platinum minigrid working electrodes.

T. Saji, Y. Ishii

G 131　吸着種の２段階レドックス電極反応の電流－電位曲線について

東京工業大学大学院総合理工学研究科　徳田　耕一、青木　幸一、松田　博明

例えば化学修飾電極におけるように、電極表面に固定されているレドックス種の電極反応においては、吸着分子間の相互作用を考慮しなければならないことは以前から指摘されており、Frumkin の吸着等温式における相互作用と類似の取り扱いを用いて電流－電位曲線の理論的取り扱いがなされている。我々は先に[1,2]電極表面に単分子層レベルで固定されているレドックス対と活性錯合体について２次元準結晶格子モデルを用い、統計力学的取り扱いを行った。それにより、分子間の相互作用エネルギーばかりでなく、分子の配列（ある分子の最近接分子数ｚ）の効果も考慮に入れ、単純な１段階のレドックス電極反応についての電流電位の関係式を導き、従来の取り扱い（ランダム分布近似）は現在の取り扱いに１つの極限（ｚ→∞の場合）として含まれること、１段階反応においてさえ、相互作用エネルギーの大きさによってはサイクリックボルタモグラムに２つのピークが現れる場合があることなどを明らかにした。

本研究においては２段階１電子反応（Ｓ:中間体; $E^{0'}$:式量電位）

$R = S + e^-$　($E^{0'}{}_1$)，$S = O + e^-$　($E^{0'}{}_2$)

についての電位掃引ボルタモグラムについて取り扱った。電極反応速度は十分速く、可逆反応であると仮定した。

N_R個のＲ，N_S個のＳ，およびN_O個のＯをＮ個の２次元格子に分布させるとき、表に示す６種類の対ijの数N_{ij}(i,j=R,O,S)の間には

$2N_{RR}+N_{RS}+N_{RO}=zN_R$，$2N_{SS}+N_{RS}+N_{OS}=zN_S$，$2N_{OO}+N_{OS}+N_{RO}=zN_O$

の関係があり、これらの対の数のうち３個が独立である。$N_{RS}=zX$，$N_{OS}=zY$，$N_{RO}=zZ$ を満たすX,Y,Zを独立変数とすると各対のもつエネルギーなどは表に与えたようになる。Lはアボガドロ定数である。

表

対の種類	対の数	対当りのエネルギー	全エネルギー
RR	$N_{RR}=z(N_R-Z-X)/2$	$-2W_{RR}/zL$	$-W_{RR}(N_R-Z-X)/L$
SS	$N_{SS}=Z(N_S-X-Y)/2$	$-2W_{SS}/zL$	$-W_{SS}(N_S-X-Y)/L$
OO	$N_{OO}=Z(N_O-Y-Z)/2$	$-2W_{OO}/zL$	$-W_{OO}(N_O-Y-Z)/L$
RS	$N_{RS}=zX$	$-W_{RS}/zL$	$-W_{RS}X/L$
OS	$N_{OS}=zY$	$-W_{OS}/zL$	$-W_{OS}Y/L$
RO	$N_{RO}=zZ$	$-W_{RO}/zL$	$-W_{RO}Z/L$

相互作用による系の全エネルギーは$-(W_{RR}N_R+W_{SS}N_S+W_{OO}N_O)/L+(\Delta W_{RS}X+\Delta W_{OS}Y+\Delta W_{RO}Z)/L$　（ただし、$\Delta W_{RS}=W_{RR}+W_{SS}-W_{RS}$、$\Delta W_{OS}=W_{OO}+W_{SS}-W_{OS}$，$\Delta W_{RO}=W_{RR}+W_{OO}-W_{RO}$）である。

電極電位とモル分率（x_i）との間に次の関係が得られる。

$E=E^{0'}{}_1+(RT/F)\ln(x_S/x_R)+(zRT/2F)\ln\{x_R^2(x_S-A-B)/x_S^2(x_R-C-A)\}$

$=E^{0'}+(RT/2F)\ln(x_O/x_R)+(zRT/4F)\ln\{x_R^2(x_O-B-C)/x_O^2(x_R-C-A)\}$

$E^{0'}=(E^{0'}{}_1+E^{0'}{}_2)/2$であり、A,B,Cは次の連立方程式の解である。

$(x_R-C-A)(x_S-A-B)=\exp(2\Delta W_{RS}/zRT)A^2$

$(x_S-A-B)(x_O-B-C)=\exp(2\Delta W_{OS}/zRT)B^2$

$(x_O-B-C)(x_R-C-A)=\exp(2\Delta W_{RO}/zRT)C^2$

電位掃引速度 vのときのボルタモグラムは、上式を数値計算で解き、電流を$j=F\Gamma_T v(2dx_O/dE+dx_S/dE)$から求めることによって得られる。この結果は吸着種の反応ばかりでなく、z＝2の場合にはポリアニリンなど２次元鎖状ポリマーの電極反応の解析にも適用できる。

1,2) H.Matsuda, K.Aoki, K.Tokuda, J. Electroanal. Chem., 217 (1987) 1,15.

K. Tokuda, K. Aoki, H. Matsuda

G 132　電極上高分子薄膜中に固定された色素の電極反応

東京農工大学・工学部　°大坂武男，高橋雅司，小山　昇

（目的）我々は，様々なレドックス活性高分子薄膜被覆電極における電極／膜界面での不均一電子移動反応および膜内での均一電荷移動反応の速度論的評価に関して報告してきた[1-4]。ここでは，電極上の高分子イオン交換薄膜中に電気化学的に活性な色素を固定した“レドックス活性色素薄膜”の電極反応を定量的に評価した結果について述べる。

（方法）ITO電極上に被覆したカチオン性アニオン交換膜（CPFP）[5]（東洋曹達工業㈱）に，酸性染料であるインジゴカルミン（Fig.1）を静電的相互作用により濃縮固定した色素薄膜を作製した。

（結果）インジゴカルミンは，CPFP膜に濃縮・固定された（Fig.2）。サイクリックボルタモグラムのピーク電流値は，電位走引速度(v)が50～500 mVs^{-1}の範囲で$v^{1/2}$に比例し，膜内の電荷移動過程はフィックの拡散則を満足する拡散律速であった。インジゴカルミンの酸化反応に対するノーマルパルスボルタモグラムの解析より，膜内の電荷移動反応に対する見かけの拡散係数および電極／膜界面での不均一電子移動反応の標準速度定数(k^0)および移動係数(da)を評価した。CPFP膜内のインジゴカルミンの濃度（C_{film}）が2.7×10^{-5}から2.5×10^{-3} mol cm^{-3}へ増加するとDappは9.5×10^{-9}から4.9×10^{-11} cm^{2}s^{-1}へ減少し，k^0は3.2×10^{-5}から4.4×10^{-6} cm s^{-1}へ減少した。また，daはC_{film}にほとんど無関係であり，ほぼ(da: 0.8～0.9)。Dappのこの減少は，CPFPのカチオンサイトとインジゴカルミンとの静電的相互作用による膜のcross-linkingおよびsingle-file diffusionの効果によると考えられる。また，すでにいくつかの系で報告したように[1-4]、Dappとk^0との間に相関性がみられた。

1) N. Oyama, T. Ohsaka, H. Yamamoto and M. Kaneko, J. Phys. Chem., 90, 3850 (1986). 2) T. Ohsaka, T. Okajima and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., 215, 91 (1986). 3) T. Ohsaka, N. Oyama, K. Sato and H. Matsuda, J. Electrochem. Soc., 132, 1871 (1985). 4) K. Chiba, T. Ohsaka and N. Oyama, J. Electroanal. Chem., in press. 5) N. Oyama, T. Ohsaka and T. Okajima, Anal. Chem., 57, 979 (1986).

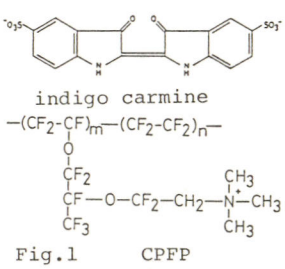


Fig.1　CPFP

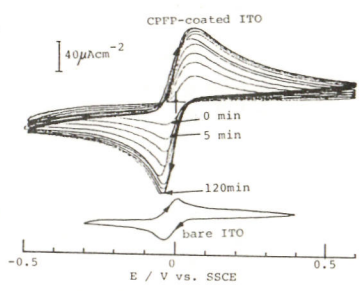


Fig.2 Cyclic voltammograms for indigo carmine at CPFP-coated and bare ITO electrodes in 0.1 mM indigo carmine + 0.2M CF_3COONa solution(pH1).

T. Ohsaka, M. Takahashi, N. Oyama

G 202

COの電気化学還元による常温常圧での CH_4 C_2H_4 の生成

千葉大学工学部　堀 善夫　°村田 暁　高橋 龍太郎　鈴木 伸

1. 目的　従来COは電気化学的に不活性と考えられてきた。だが、CO_2の電気化学還元をCu電極を用いて行なうと、CH_4, C_2H_4などが生成する。そこでCOが中間種として生成し、さらに還元されるという可能性を検討した。

2. 実験　電極は99.999％Cu (20×20㎜)を用いた。電解セルのカソード液は60mlである。予備電解は白金黒電極で15hr以上行なった。COはアルカリ溶液を通しCO_2を除去した後流速約70 ml/minで電解液に導入した。気相生成物とアルコールはガスクロマトグラフで、ホルムアルデヒドはクロモトロプ酸法により分析した。

3. 結果　pH6.1のりん酸系緩衝液中でのN_2, CO飽和下のボルタモグラムを図に示す。COが存在することにより立ち上がり電位が負方向にシフトしており、COまたはその還元種がH_2生成を妨害していることがわかる。定電流電解の結果得られた各生成物のファラデー効率を表に示す。生成物はCH_4, C_2H_4, EtOH, n-PrOH, HCHOであり、0.1 M $KHCO_3$中 2.5 mA/cm² での電解においては部分電流密度の和は1.2 mA/cm² にまで達した。

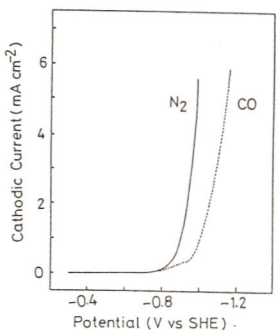


図. CO, N_2 飽和下でのボルタモグラム　pH6.1緩衝液　スキャン速度 50mVs⁻¹

生成物分布は電解条件により大きく変化した。同一pHにおいては電位が負になるほど、C_2H_4よりもCH_4の選択性が高くなる。また同一電流密度ではpHが高いほどC_2H_4/CH_4が大きい。C_2H_4の部分電流密度がpHによらないのに対し、CH_4は電位のほかにpHにも大きく依存する。このことからCH_4の生成過程にはプロトンが関与していると考えられる。またCOの還元でCO_2の場合と同様の生成物が得られたことから、CO_2の還元がCOあるいはそれに関連した中間種を経由して進行していることが示唆される。

表. Cu電極上でのCO還元からの生成物のファラデー効率　Temp. 18℃

Electrolyte	pH	Potential vs. SHE	Faradaic Efficiency / % CH_4	C_2H_4	EtOH	n-PrOH	HCHO	H_2	Total
Current 1.0 mA cm⁻²									
Phosphate[a]	6.1	-1.10	0.3	1.7	0.0	0.0	0.2	91.4	93.6
$KHCO_3$[b]	9.4	-1.29	1.1	21.6	1.3	2.0	0.04	63.3	89.3
Current 2.5 mA cm⁻²									
Phosphate[a]	6.1	-1.18	9.3	2.3	0.0	0.0	0.2	81.1	92.9
$KHCO_3$[b]	9.6	-1.40	16.3	21.2	10.9	1.5	0.1	45.5	95.5
Current 5.0 mA cm⁻²									
Phosphate[a]	6.0	-1.21	16.8	1.7	0.0	0.0	0.02	75.4	93.9
$KHCO_3$[b]	9.6	-1.45	16.2	5.5	2.7	0.3	0.03	65.4	90.1
KOH[c]	12.9	-1.47	1.0	14.1	5.8	1.1	0.05	70.7	92.8

a. Phosphate buffer solution containing KH_2PO_4 (0.17 mol dm⁻³) and K_2HPO_4 (0.03 mol dm⁻³). b. $KHCO_3$ (0.1 mol dm⁻³). c. KOH (0.1 mol dm⁻³).

Hori Y., Murata A., Takahashi R., Suzuki S.

G 203

CO_2の電気化学還元による CH_4, C_2H_4の生成に対する電解質イオンの影響

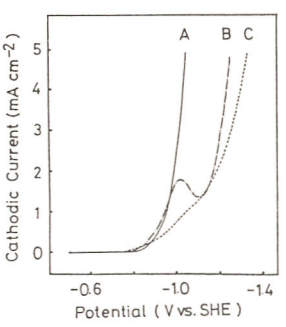
千葉大学工学部　堀 善夫　°村田 暁　高橋 龍太郎　鈴木 伸

1. 目的　Cu電極上でCO_2の電気化学還元を炭酸水素塩水溶液中で行なうと、CH_4, C_2H_4が生成することは既に報告した。生成物分布は$KHCO_3$濃度、電解温度により変化する。ここでは電解液の種類と濃度による影響を検討した。

2. 実験　Cu電極(99.999％)を用いた。その他は既報による。

3. 結果　N_2, CO_2を飽和させた電解液中で得られたボルタモグラムを図に示す。Aのカソード電流は−0.80Vで立ちあがり急激に増加する。Bの立ちあがりはAとほぼ同じであるが、−1.01Vでピークに達する。これはCO_2が−1.0V付近でCOあるいはその関連種に還元され電極表面に吸着し、H_2放電を妨害しているためと考えられる。Cのピークは極めて低い。これはCO_2とH_2OからのH_2CO_3の生成が遅いためと思われる。

表に5.0 mA/cm² 定電流電解における主な還元生成物の電流効率を示す。この他CO, $HCOO^-$及びH_2が生成しており電流効率の合計はいずれも90％を越える。$KHCO_3$中では電解液濃度の減少とともにC_2H_4, C_2H_5OHの生成が増加する。KCl, K_2SO_4中ではC_2H_4



A: N_2, 0.10 M KH_2PO_4 + 0.10 M K_2HPO_4, pH 6.7
B: CO_2, 0.05 M KH_2PO_4 + 0.15 M K_2HPO_4, pH 6.7
C: CO_2, 0.10 M $KHCO_3$, pH 6.8

図　ボルタモグラムの比較　スキャン速度 50mVs⁻¹

C_2H_5OHの生成が著しく高く、低濃度$KHCO_3$中での値と同程度である。この事実は次のように説明される。放電に伴って電極周辺でOH^-が生じる。KCl, K_2SO_4, dil. $KHCO_3$溶液では電極へのHCO_3^-の拡散速度が低いため電極近傍のOH^-は中和されずpHは高くなる。CO_2はこの高pH領域で非平衡的に存在していると思われる。その結果H_2放電は負にシフトし、CO_2還元が優勢となる。COの電気化学還元においてpHが高い場合にC_2H_4, C_2H_5OHが多く生成する事実もこのモデルを支持する。conc. $KHCO_3$, K_2HPO_4溶液でH_2発生が多くCO_2還元が進まないのは電極表面へのH^+の供給が速やかなため電極近傍のpHが比較的低いからだと思われる。

表. Cu電極上CO_2還元からの主な生成物のファラデー効率　Temp. 18℃

Electro-lyte	Conc. mol l⁻¹	pH	Potential vs. SHE	Faradaic Efficiency / % CH_4	C_2H_4	EtOH	n-PrOH
$KHCO_3$	0.03	6.3	-1.42	14.4	37.2	11.6	2.8
	0.1	6.5	-1.41	29.4	30.1	6.9	3.0
	0.5	7.5	-1.35	32.5	12.9	2.7	0.9
	1.5	7.6	-1.28	24.5	8.2	3.4	1.8
KCl	0.1	5.9	-1.44	11.5	47.8	21.9	3.6
	0.5		-1.39	14.5	38.2		
	1.5	5.7	-1.36	9.6	40.6		
K_2SO_4	0.1	5.8	-1.40	12.3	46.0	18.2	4.0
K_2HPO_4	0.1	6.6	-1.20	10.2	1.2	0.0	0.0

Hori Y., Murata A., Takahashi R., Suzuki S.

G 204

金属シリサイド電極を用いた炭酸ガスの還元

大阪大学基礎工学部　谷　元昭、矢野周治、中戸義禮、坪村　宏

〔序〕炭酸ガスの電気化学的還元は従来、水銀、鉛などの水素過電圧の高い金属電極を用いて行なわれてきた。最近、堀らは銅電極を用いるとメタン、エチレンなどの炭化水素がかなり高い電流効率で生成するという興味ある結果を報告した。本研究では、更に高い触媒活性をもつ電極を見出すため、銅、ニッケル、コバルトのシリサイドを作製し、遷移金属のｄ電子の性格の変化と触媒能の関係を調べた。

〔実験〕金属シリサイドはｐ型シリコン単結晶ウエファの上に金属を約20nmの厚さに真空蒸着し、300-550℃で15-25分間加熱することにより作製した。シリサイド薄膜とp-Siとはオーミック接触となり、p-Siは薄膜の支持台および通電極としての役割をしている。CO_2の還元は、ガラス製のH型セルを用い、陽極室と陰極室とは陽イオン交換膜で仕切り、陰極室は密閉式として、この溶液中にCO_2を飽和し陰極室内の気体もすべてCO_2で置換して、定電位法で行なった。一定時間電流を流した後、気相生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。

〔結果と考察〕ESCAによる組成分析により、Ni_2Si(350℃で 15分間加熱)、CoSi(300℃で25分間加熱)と$CoSi_2$(400℃で25分間加熱)、Cu_xSiO_y(x～2,y～0.5)(550℃で20分間加熱)なる組成のシリサイドが生成していることを確認した。

表１に、各種電極によるCO_2の電解還元の生成物とその電流効率を示す。Ni電極ではCO_2の還元は起こらずH_2のみが生成したのに対し、Ni_2Si電極ではCO_2が還元されCOが約20%の電流効率で生成した。Coについても同様の結果が得られ、CoSiや$CoSi_2$電極を用いた時にはCOが生成し、Ni_2Siの場合より電流効率がやや増加した。これらのシリサイドでは、NiやCoのXPSピークの束縛エネルギーが金属のものより高エネルギー側にずれ、NiやCoがやや正に分極していることを示した。上述の電解結果は、このようなNiやCo原子の電子構造の変化が$\cdot CO_2^-$の吸着力を強めたためと考えられる。Cu電極では、堀らにより報告されているように、COのほかにCH_4やC_2H_4が生成した。Cu_xSi電極でも同じ生成物が得られたが、CH_4の電流効率が増えC_2H_4のそれは低下した。これはCu_xSiではCuがSi中に原子的に分散された構造となるため、Cu_xSi表面のCu原子に吸着した反応中間体のカップリングが起こり難くなったためと考えられる。

表１ CO_2還元生成物とその電流効率（0.05M $KHCO_3$中,室温）

電極	電位	通電量	生成物の電流効率(%)			
	V vs.Ag/AgCl	$mAcm^{-2}$ x min	H_2	CO	CH_4	C_2H_4
Ni	-1.8	6.1 x 100	98	0	0	0
Ni_2Si	-1.8	1.4 x 440	81	18	0	0
Co	-1.7	5.3 x 150	100	0	0	0
CoSi	-1.7	1.4 x 220	77	26	0	0
$CoSi_2$	-2.0	8.0 x 160	91	10	0	0
Cu*	-2.1	6.3 x 132	未測定	10	21	16
Cu**	-2.1	8.2 x 83	〃	5	25	16
Cu_xSi	-2.1	2.6 x 93	〃	10	29	～0
	-1.9	2.6 x 110	〃	10	24	11

Cu*: 希塩酸エッチしたもの、Cu**: 王水エッチしたもの。金属シリサイド電極はすべて5% HFでエッチした。

Tani Motoaki, Yano Shuji, Nakato Yoshihiro, Tsubomura Hiroshi

G 205

有機イオンラジカルの生成エントロピーとそれに及ぼす溶媒の効果

広島大学工学部　○樫村知幸　大浦正裕　木谷　晧　佐々木和夫

目的

有機化合物の酸化還元に対する非水溶媒の影響を検討した報告は少なくないが、参照電極や液間電位の考慮の仕方などの問題点を含んだままである。そこで本研究では、液間電位を含まない値である電位間隔（可逆１電子２段波における１波目と２波目の電位の差）ならびに、その温度係数を測定し溶媒の効果を検討した。

方法

１電子２段波が得られる有機化合物として１４種のキノン類化合物を基質に選び、４種類の非水溶媒中で測定した。電位間隔は、サイクリックボルタンメトリーにより測定した。電位の温度係数は、Fig.1 に示す非恒温電池を用いて測定し、エントロピー変化を算出した。

結果

４種類の非水溶媒中で電位間隔を測定し、そのうち任意の２つの溶媒中における測定値の相互関係をFig.2 に示す。図より傾きがほぼ１の直線が得られ、このことは、用いた化合物のすべてについて溶媒和エネルギーはほぼ一定とみなせること、直線の切片の値は、これらの溶媒の溶媒和エネルギーの差とみなしてよいことを示している。

１波目と２波目の電位および電位間隔の温度係数は、第１波電位については極めて小さく、主として第２波電位によって変わる。これは、ジアニオンの溶媒和が他に比べて極めて大きいことに起因する。

また、各種溶媒中で測定した１波目、２波目の自由エネルギー変化とエンタルピー変化の間にはそれぞれよい相関関係が得られた。このことより、自由エネルギー変化に対するエンタルピー変化の占める割合は、一定であることが確認できた。１波目のこの値は、溶媒によらず一定であったが２波目においては自由エネルギー変化に対するエンタルピー変化は、溶媒によって大きくかわることが観察された。

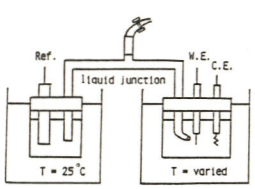


Fig.1　Nonisothermal Cell.
W.E. -- Pt
C.E. -- Pt

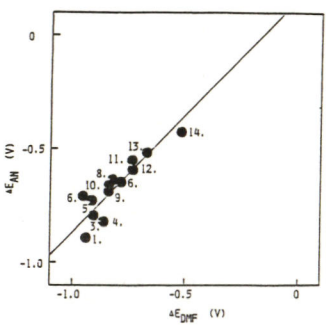


Fig.2　Relationship between the potential separations of quinones in ACN and DMF.

T.Kashimura　M.Ohura　A.kitani　k.Sasaki

G 206

水溶液系電気二重層キャパシタの基礎物性

日本電気（株）基礎研究所　○田淵　順次、内海　和明

1．目的　現在市販されている電気二重層キャパシタは電解液の違いにより水溶液系と有機溶媒系に大別される。水溶液系の電気二重層キャパシタは電解液の分解電圧が小さいが、低抵抗のものが得られる、プロセス、封止技術が簡単等の特徴がある。水溶液系の電解液としてはおよそ５０w%の硫酸が用いられているが、濃厚硫酸溶液中におけるカーボン電極の電極挙動は明らかにされていない。また、電気二重層キャパシタに求められる、小型化、大容量化、リーク電流の減少を実現させるためにもカーボン電極の濃厚硫酸中の分極特性を明らかにする必要がある。そこで、最適な分極性電極を探るための指針を得ることを目的とし、固体カーボン電極を用い濃厚硫酸溶液中でいくつかの電気化学測定を行った。

2．実験　固体カーボン電極として熱分解炭素の層方向（BPC）、層垂直方向（EPC）、グラッシーカーボンの３種類（GC-10、GC-20、GC-30：それぞれ熱処理温度1300℃、2000℃、3000℃）を用いて５０w%（7.1M）と0.5M硫酸溶液中で分極曲線、サイクリックボルタンメトリー、インピーダンス測定を行った。参照極は、市販の銀－塩化銀電極を用いた。

3．結果　分極曲線から図１に示すように電位窓の広さが決定された。５０w%硫酸溶液中では0.5M硫酸に比べて水素過電圧が小さくなるため電位窓が狭くなる傾向がある。サイクリックボルタンメトリーからは表面官能基の酸化還元、吸着種についての知見は得られなかったが、電流値から計算される電気二重層容量の値はインピーダンス測定から得られた値に比べてかなり大きくなるため、なんらかの電気化学反応に伴う電流の存在が示唆された。インピーダンス測定によりコール・コールプロットを作成し、電極界面の等価回路を電気二重層容量Cdlと界面抵抗Riの並列回路であると仮定し、それぞれCdlとRiの値を求めた。図２には５０w%硫酸中の５種類のカーボン電極の界面抵抗Riの値を示す。界面に未結合手の出ていないBPCの界面抵抗が一番大きく、グラッシーカーボンでは熱処理温度の高いもの程界面抵抗の値が大きいという結果が得られた。熱処理温度が高いと結晶化度が高いと考えられるため、リーク電流のより少ない分極性電極としては結晶化度の高いカーボンが好ましいと結論づけられる。電気二重層容量の値についても考察を加える予定である。

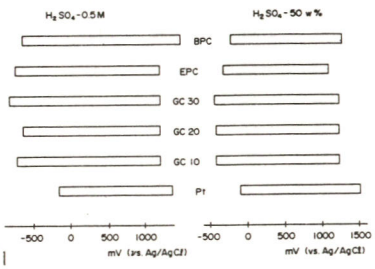


図１．カーボン電極の電位窓

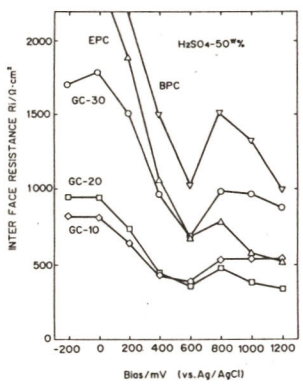


図２．カーボン電極の界面抵抗

J．TABUCHI、K．UTSUMI

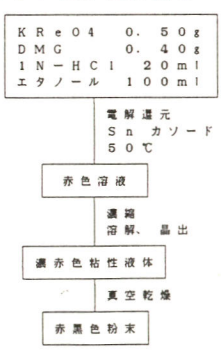
G 207

電解還元法によるレニウム（Ⅴ）ジメチルグリオキシム錯体の生成条件

（都立大工，KFA）　馬場宣良，°永峯　薫，K．Schwochau

1．緒言　レニウム錯体は、放射性医薬として関心が持たれているテクネチウム錯体と性質が似ている。本実験では、レニウムのジメチルグリオキシム錯体について従来の化学還元法に代って電解還元法を用いて合成を行った。

2．方法　電解還元は２室電解槽を用いた。実験のフローシートをFig.１に示した。カソードにはスズ、アノードには鉛を用い、アノード室とカソード室の間にはフィルターを用いた。アノード室溶液には１Ｎ－ＨＣｌ、カソード室溶液には、過レニウム酸カリウムとジメチルグリオキシムを１：２のモル比で１Ｎ－ＨＣｌ及びエタノール混合液に分散させて用いた。浴温を５０℃に保ち、電解還元を行った。得られた赤色溶液はロータリーエバポレーターで減圧下４５℃で濃縮し、その後ｎ－プロパノールと蒸留水で溶解と晶出を繰り返し、最後に蒸発乾固させた。このようにして得られた濃赤色粘性液体は真空乾燥し、赤黒色粉末が得られた。



Fig．１　フローチャート

3．結果および考察　電解還元により得られた赤色溶液のＵＶスペクトルをFig.２に示した。図より330nmに肩をもち440nmに吸収極大をもつことがわかった。これらの吸収はレニウム→ジメチルグリオキシムへのＣＴ遷移によるものと考えられる。このスペクトルは化学還元により得られた溶液のスペクトルと一致した。またｐＨを小さくするほど吸光度は増大した。カソードにはスズ以外に亜鉛、鉛、白金を用いて電解還元を行ったが、他の電極では錯体の生成は見られなかった。また電解還元後、電極として用いたスズの重量が減少していたことより、溶解したスズの２価イオンが錯体生成に関与していることがわかった。Table.１に目的生成物の赤黒色粉末のＩＲスペクトルを示した。これよりレニウムにジメチルグリオキシムが配位していること、レニウムと塩素の結合があることがわかった。

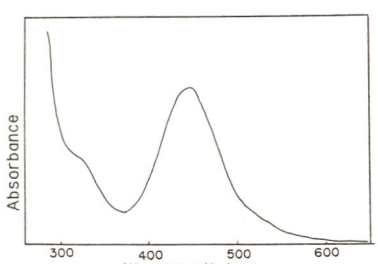


Fig.2 Electronic Spectrum of Rhenium Complex

Table１　ＩＲスペクトル

波数(cm^{-1})	帰属
310(m)	ν(Re-Cl)
540(br)	ν(Re-OH)
825(w)	ν(O=Re=O)
995(s)	δ(CH_3)
1105(w)	ν(N-O)
1155(s)	ν(N-O)
1190(s)	ν(N-O)
1310(m)	
1400(s)	ν(C-N-O)
1470(s)	CH_3 asymm.def
1570(m)	ν(C=N)
3000～3200(br)	ν(OH)

N．BABA，K．NAGAMINE，K．SCHWOCHAU

G 208

回転ディスク電極下のRu(II)錯体の酸化および還元生成物の挙動

(奈教大，山口大工*)○松村竹子，千葉栄三，小山健次、松田好晴*

高性能二次電池として、$Fe^{3+}/Fe^{2+}-Cr^{3+}/Cr^{2+}$などのレドックス対を正負極に用いる、いわゆるレドックスフロー電池の開発が研究されている。しかし、この場合、正負両極を隔てるための高性能イオン交換膜が必要となり、電解液に水を用いるため酸素や水素が発生し、高出力電圧が得られないということが問題点となっている。われわれは、正負両極に価数の異なる同種のレドックス対を有する金属錯体の非水溶媒中における電極反応を用いることにより高性能イオン交換膜を不用にし、高出力電圧が可能な電池の開発を試みた。今回、可逆な電極反応を示し、レドックス対の電位差（$\triangle E = E_{OX} - E_{RED}$）が大きなRu(II)錯体を取り上げ、電池材料に用いるとき重要な問題となる電極反応生成物の安定性について、回転ディスク電極を用いて基礎的検討を行った。検討したRu(II)錯体は、$Ru(L)_3$、$Ru(L)_2bpy$(L=β-ジケトン、あるいは2,2-ビピリジン）で表され、$\triangle E$＝1.5V～1.8Vの可逆な一電子酸化および還元のサイクリックボルタモグラムを示す。回転ディスク電極では強制対流によって溶液内部に拡がった電極反応生成物の安定性をみることができる。これらの錯体の酸化生成物は、電解時間を長くしても安定であった。一方、$Ru(L)_3$錯体では還元側のピークがどれも不安定であるが、β-ジケトンのケトン基の炭素についた基の電子吸引性の大きな配位子では還元生成物はより安定な傾向を示す。これはケトン基の炭素に電子吸引性の大きな基をもつほど還元により得た電子を保持しやすくなったためと考えられる。

$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$　E^0 0.771V

$Cr^{2+} = Cr^{3+} + e^-$　E^0=0.424V

$Fe^{3+}+Cr^{2+} = Fe^{2+}+Cr^{3+}$　$\triangle E^0$=1.195V

Ru錯体	レドックス対の電位差	価数の変化	電位の安定性	可逆性	電極反応生成物の安定性	電池材料への可能性
$Ru(bpy)_3(ClO_4)_2$	+2.615V	+2→+3	○	△	○	×
		+2→+1	○	○	×	
$Ru(acac)_3$	+1.770V	+3→+4	○	△	×	×
		+3→+2	×	○	×	
$Ru(bzac)_3$	+1.675V	+3→+4	○	△	○	×
		+3→+2	○	○	×	
$Ru(dbm)_3$	+1.575V	+3→+4	○	△	○	○
		+3→+2	○	○	△	
$Ru(dpm)_3$	+1.888V	+3→+4	○	○	○	×
		+3→+2	×	×	×	
$Ru(acac)_2bpy$	+1.568V	+3→+4	○	△	○	○
		+2→+3	○	△	○	
	+1.770V	+2→+3	○	○	○	○
		+2→+1	○	○	△	
$Ru(TAA)_2bpy$	+2.001V	+2→+3	○	○	○	○
		+2→+1	○	○	○	

半波電位の変化		拡散電流値の比の変化		拡散電流統の比	
安定	0V ～0.05V	安定	0～0.05	可逆	0.90～1.10
準安定	0.06V ～0.10V	準安定	0.06～0.10	準可逆	0.80～0.89　1.11～1.20
不安定	0.11V ～	不安定	0.11～	不可逆	～0.79　1.21～

トリスビピリジン錯体では還元生成物の安定性が悪い。これは三つの還元過程の電位が接近しているためである$Ru(L)_2bpy$錯体の還元生成物は大変安定な電極反応を示した。これはβ-ジケトンより電子吸引性の大きいビピリジンが配位したことにより還元によって得た電子を錯体中に保持しやすくなったためと考えられる。今回の実験では、$Ru(TAA)_2bpy$(TAA:Trifluoro AcetylAcetone)が最も安定なレドックス対を示した。これらのことから、回転ディスク電極を用いて、電解保持時間を変化させたボルタンメトリーによって、電池材料としての安定性を検討できることがわかった。

○Takeko Matsumura, Eizo Chiba, Kenji Koyama and Yoshiharu Matsuda

G 209

銅イオンを触媒とする亜硫酸イオンのアノード酸化

*京大教養，**京大工　片桐　晃*，○荒井　創**，松原孝治*，竹原善一郎**

［目的］　銅イオンは、中性ないし弱アルカリ性水溶液における亜硫酸イオンのジチオン酸イオンへのアノード酸化に対して触媒的に働く。著者らは、これまでの研究より、この触媒的電気化学反応に対して２核銅（II）錯体を含む反応機構を考えてきた。本報では、この機構をより明確にするために行なった実験結果を報告する。

［方法］　実験として、電位走査法による電流・電位曲線、定常分極曲線、および電位ステップに対する電流・時間曲線の測定を行なった。電極には、面積２cm^2の白金板および金板を用いた。電極の表面状態を規定するために、電極を１M　H_2SO_4の中で一定時間毎に極性を切り換えながら１００mA／cm^2で予備電解を行ない、その後、塩酸および水で洗浄した。（最後に陽極にした場合と陰極にした場合を比較した。）溶液は、市販の特級試薬を蒸留水に溶かして調製した。照合電極には、飽和カロメル電極（ＳＣＥ）を用い、以下の電位の表示はすべてＳＣＥ基準とした。

［結果］　先ず、金および白金電極を用いて、１M　Na_2SO_3および０．５M　Na_2SO_3＋０．５M　$NaHSO_3$における電流・電位曲線を電位走査法により測定した。銅イオンを加えない場合には、静止電位から＋８００mVまでの走査で、電極の種類や前処理の仕方により種々異なるアノード電流が観測された。このアノード電流は、亜硫酸イオンまたは他のＳ（IV）種の直接アノード反応によるものと思われる。一方、銅イオンがあると、正方向への電位走査で３００mV付近にピークを持つ特徴的なアノード電流がいずれの場合にも見られた。この電流が銅イオンを触媒とするアノード反応によるものと考えられる。次に、上記の種々の条件での定常分極曲線を測定した。図１に金電極（前処理で最後に陽極にしたもの）を用いて１M　Na_2SO_3溶液中で得られた結果を示す。銅イオンがある場合には、ない場合に比べ、同じ電位で大きなアノード電流が観測されることから、直接反応に比べて触媒的アノード反応の割合が圧倒的に大きいことがわかる。log ｉとＥの間に見られる勾配４０mＶ／decadeの直線関係は、

$$Cu^{I}(SO_3)_x \longrightarrow Cu^{II}(SO_3)_x + e^- \quad (1)$$

$$2\,Cu^{II}(SO_3)_x \longrightarrow 2\,Cu^{I}(SO_3)_{x-1} + S_2O_6^{2-} \quad (2)$$

反応（１）が電極面で準平衡にあり、生成した銅（II）種が溶液ｂｕｌｋ中へ拡散するとともに反応（２）で消費され、その速度が銅（II）種の濃度の２乗に比例すると考えると矛盾なく説明できる。このような仮定に基づいて、電位ステップ法により反応（２）の２次速度定数ｋおよび反応（１）の見掛けの標準単極電位E^0を求めた。図２に結果の１例を示す。溶液組成に対するｋおよびE^0の依存性を調べることにより、反応機構の詳細がわかるものと思われる。

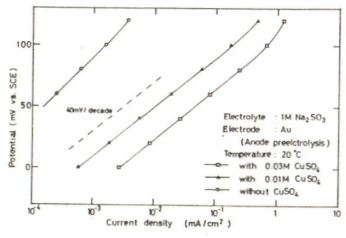


図１

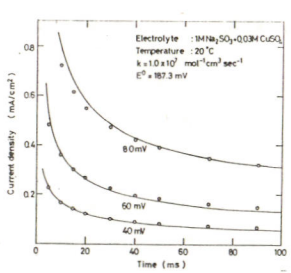


図２

Akira Katagiri, Hajime Arai, Takaharu Matsubara, Zenichiro Takehara

G 210

銅の電析形態に及ぼす H_2SO_4 の影響

京大・工　土井秀之，中村雄一，福中康博，近藤良夫

目的）湿式成膜技術は乾式法に比較して実用化が遅れている。しかし膜特性の決定的要因となる電析機構の解明が進めば，湿式成膜技術の実用化は急速に進展するものと考えられる。本研究ではその基礎として硫酸銅－硫酸水溶液中に設置した垂直平板陰極に電析を行い，電析形態に及ぼす H_2SO_4 の影響について検討した。　実験）所定組成の硫酸銅水溶液および硫酸銅－硫酸水溶液中に有効面積が 1cm×1cm の圧延銅板を設置し分極曲線を測定した。また電析表面をＳＥＭ観察した。さらに陰極近傍に形成される Cu^{2+} イオンの濃度分布を２波長ホログラフィック干渉計[1]で測定し，陰極表面濃度を決定した。　結果）分極曲線の測定結果を Fig. 1 に示す。H_2SO_4 の添加とともにいわゆる限界電流密度が明確に現われるようになり，またその値は低下する。さらに過電圧が次第に高くなる。ホログラフィック干渉計による測定結果から，0.05 M $CuSO_4$ 水溶液中では約 130 mV で，0.05 M $CuSO_4$ - 0.01 M H_2SO_4 水溶液中では 230 mV で，0.05 M $CuSO_4$ - 1.85 M H_2SO_4 水溶液中では 350 mV で陰極表面濃度がゼロに達した。これらの結果は分極曲線の測定結果とよく対応している。電析表面のＳＥＭ観察の結果によれば，H_2SO_4 の添加の有無によらず，また $CuSO_4$ 濃度の大小に拘らず析出形態はほぼ３つの領域に分類できる（Photo. 1）。すなわち

析出形態	$CuSO_4$ aq	$CuSO_4$ - H_2SO_4 aq
A. 結晶の優先成長	$\eta < 100$	$\eta < 130$
B. 球状電析物	$100 < \eta < 350$	$130 < \eta < 800$
C. 海綿状デンドライト	$350 < \eta$	$800 < \eta$ (mV)

H. Doi, Y. Nakamura, Y. Fukunaka and Y. Kondo

1) K. Denpo et al., J. Electrochem. Soc., 132, 1145 (1985).

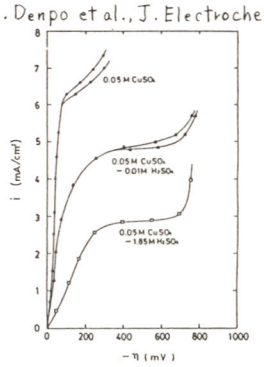


Fig. 1 Polarization curves observed in various kinds of electrolyte composition (CCuSO4=0.05mol/l)



Photo. 1 (A)　15μm



Photo. 1 (B)　15μm



Photo. 1 (C)　150μm

G 211

銅イオン含有シアン化物溶液におけるアノードおよびカソード領域の分極曲線の測定

北海道大学工学部　○佐々木　健，　石川　達雄

【目　的】

著者等は、積層型回転二重電極電解槽の適用の一例として、標記溶液の電解処理をおこないその結果を既に報告してきている。この場合、カソードで銅の析出反応、アノードでシアンの酸化反応が同時におきる。本報告では、グラファイト製カソードおよびアノードの分極挙動および電解の進行による各種シアノ錯体の存在割合の変化を検討し、連続電解に対する電解条件の設定に関する知見を得ようとするものである。

【方　法】

内径 60 mm の電解槽を用い、ヒレのついた面をカソード、ヒレに向き合った面をアノードとした。１個の電極の反応面積は約21 cm^2 であり極間は 2 mm である。電極の回転数は 0～700 rpm、溶液流量は 1～5 l min^{-1} の範囲で変化させた。溶液は、全シアン濃度 10,100,1000 ppm の 0.1N 水酸化ナトリウム溶液であって、それに全シアンに対するモル比 0.1 の銅を共存せしめた。種々の回転数、流量下においてアノードおよびカソードの分極曲線を測定した。また、全シアン濃度 1000 ppm 溶液 5 l の連続電解をおこない、全シアンおよび銅濃度の経時変化を調べた。全シアン濃度はピリジンピラゾロン吸光光度法により、銅濃度は原子吸光分析により定量した。

【結　果】

アノード領域において、未処理の電極では、0.5 V (vs. Ag-AgCl) 近傍から電流の増大がみられ連続的に酸素発生に移行し、シアンの酸化と酸素発生の電流を区別して知ることは出来ない。しかし、酸素発生領域で数分間分極処理するとシアンの酸化に対して活性が上がり、酸素発生が抑制されるようになる。即ち、約 0.25 V 近傍からシアンの酸化反応のために、電流が立ち上がり、シアンの拡散に対応する電流の停滞を経て 1.2 V 近傍から酸素発生によって再び電流値の急増がみられる。しかし、この状態の電極をシアンの酸化領域で長時間分極するとシアンの酸化に対する活性が低下すると共に、酸素発生に対する活性が増大し、未処理電極と同様な分極曲線を与えるようになる。

一方、カソード領域では、酸素還元に起因する電流の立ち上がりと停滞を経て -1.5 V 近傍から水素発生反応に移行する。銅の析出反応に対応する電流値の増大は観測されないけれども、銅の析出にともなって水素発生に対する活性が増大する傾向を示した。従って、多量の溶液を一定濃度レベル以下にまで連続電解する場合、アノードはシアンの酸化に不活性、カソードは水素発生に活性な状態で電解を行うことになり、槽電圧を濃度の低下と共に低下させながら電解する方法が望ましいと分かった。

この電解にあたて、電解の進行と共に全シアン濃度は急激に低下する一方、銅濃度は遅れて低下する。その時、全シアン濃度に対して遊離したシアンイオン、および 4 配位した銅シアノ錯体濃度の割合が減少し、低配位の銅シアノ錯体の割合が増大した。

Takeshi SASAKI, Tatsuo ISHIKAWA

G 212

トルエン中でのアルミナ粉末の分散

横浜国立大学環境科学研究センター　土屋　健、鶴田昭彦、○村林眞行

1．目　的　微小粒子の分散性はセラミックスプロセッシングでの応用はもとより、工学的にも興味ある問題と考えられる。近年、有機溶媒あるいは適当な分散剤を添加した有機溶媒溶液を用いることにより、セラミックス微粉体の良好な分散状態が得られることが見いだされ、種々の物質について試みが行われている。しかし、水溶液系に比べるとデータも少なく、不明の点が多い。本研究では、粉体にアルミナ、溶媒にトルエンを選び、分散剤としてグリセルトリオレイン（ＧＴＯ）を用いて、浸漬熱、吸着量および分散性について実験を行い、分散の機構について検討を行った。

2．実　験　トルエン－ＧＴＯ溶液に対するアルミナの浸漬熱は双子型伝導熱量計を用いて、ＧＴＯ濃度を変えて測定した。アルミナは真空中２００°Ｃに加熱した後、ガラスアンプルに封入したものを試料とし、浸漬熱測定の瞬間に機械的に破壊し、トルエン－ＧＴＯ溶液中に浸した。吸着量は、同様にトルエン－ＧＴＯ溶液中に、乾燥したアルミナを投入し、投入前後の上澄トルエン溶液中のＧＴＯ濃度の変化を、分光光度計を用いて測定して求めた。トルエン－ＧＴＯ溶液中でのアルミナの分散性は、溶液にアルミナを投入し、超音波振とうおよびマグネチックスターラーにより攪拌し、その後の溶液中でのアルミナ粉体層の沈降速度を観察、比較した。また、沈降した粒子の一部を採取して、これを走査電顕により観察した。

3．結果および考察　浸漬熱および吸着量測定の結果をそれぞれ図１および図２に示す。浸漬熱はＧＴＯ低濃度部において、吸着量に対してＧＴＯ濃度に対して急激な立ち上がりを示した。この点について、一般には、アルミナ表面の活性な点は不均一に分布しており、吸着は活性の高い点から起こり、かつ、吸着熱は活性の高い点ほど高いとする考え方により説明が行われている。一方、Fowkesは溶媒中での吸着に、酸－塩基反応の考えを導入した。この考え方によるとＧＴＯの一部には、アルミナ表面にプロトンを供与するだけで吸着されないものがあり、このことから、浸漬熱と吸着量の立上がりの差が説明される。いずれの考え方が妥当かは、現段階では決められないが、後者は一つの新しい解釈を与えるといえる。分散性の観察から、ＧＴＯ１％の添加で分散性の向上が見られた。

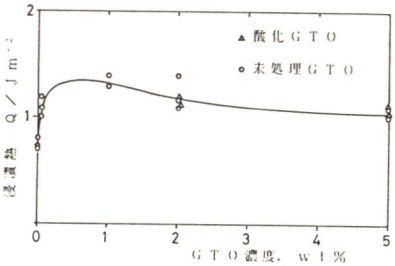


図１　トルエン－ＧＴＯ－アルミナ系の浸漬熱

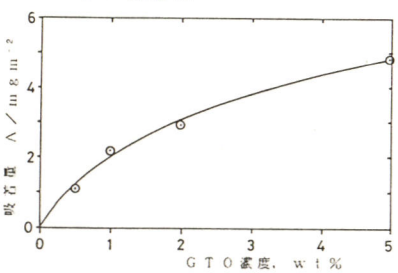


図２　トルエン－ＧＴＯ溶液中でのアルミナへの吸着

T. Tsuchiya, A. Tsuruta and M. Murabayashi

G 302

塩化物溶融塩電解によるチタンの電解採取

北海道大学工学部　堀江俊男、近田昭一、成田敏夫、○石川達雄

1．　【緒　言】

現在、金属チタンはクロール法あるいはハンター法により、４塩化チタンを Mg あるいは Na と反応させ、所謂スポンジチタンとして採取されている。チタンがアルミニウムのような直接電解法ではなく、上記の間接電解法によらなければならない理由としては、(1)・その融点が高いため、通常の溶融塩電解温度域では、固体電析となる。(2)・チタンは多くの原子価を取りうるので、電極面で容易に不均化反応を起こし、電流効率が極めて低くなることなどが上げられる。

ここで、チタンを適当な金属融体上に電析させるならば、チタンが合金内に拡散することにより、表面活量は大幅に低下するであろうから、チタン成分の直接電解採取が期待できる。本研究は、この可能性を検討するため、従来から行っていた塩化アルミニウムからの溶融アルミニウム電解採取の系に、$TiCl_4$ を添加し、チタンを合金融体の形で得ようとするものである。

2．　【実験方法】

用いた電解装置は、基本的には従来の溶融アルミニウム電解採取の際のものと同様である。ただし、二重電極のカソード面は平面であって、中心孔と周辺部にアルミナ管を配置し、この間にリング状の Al-Cu または Al-Ni 合金プールを形成させた。また、極間距離の偏差を少なくするため、アノード面は周辺部のみ 20° の傾斜をつけた。プール・カソードの面積は約 44 cm^2 であって、印加電流は主に 45A、5区画の二重電極電解槽とした。溶媒塩として、25mol% $MgCl_2$-NaCl、NaCl-KCl eq.mol の二種類を用いた。浴中の塩化アルミニウム濃度を約 4 mol% に保持するように、ロータリー供給装置を調整した。４塩化チタンは微量適下装置により 10～20 cc/hr の速度で、最下部の端子カソード直下から窒素ガスと共に供給した。なお、電解温度は 750 ℃である。3～4 時間の定常電解中、電解浴の一部を採取し、アルミニウム成分はそのまま、チタン成分はピロ硫酸カリウムによる溶融処理後、原子吸光およびＩＣＰにより確定した。また、電解実験終了後の各プールカソードの合金を硫硝酸混液に溶解後、ＩＣＰでその組成を確定し、その結果よりチタンの電析電流 I_{Ti} を算出した。

3．　【結果ならびに考察】

４塩化チタンはその蒸気圧が高いため、浴中のチタン濃度は極めて小さい。即ち 25mol% $MgCl_2$-NaCl 系では 10^{-3} mol% 程度、NaCl-KCl 系では 10^{-2} mol% 程度であって、溶媒塩としては後者が望ましいけれども、更に浴中４塩化チタン濃度の大きな系を探索する必要があろう。プールカソードとして純アルミニウムを用いた場合、0.1～0.3wt% のチタン含有のものが得られた。この含有率は、Al-Ti 二元状態図で許容される、この温度における融体電析の限界値である。一方、Al-Cu 及び Al-Ni 合金をプールカソードとした場合、チタン含有率が 1～3 wt% までは、750 ℃で融体として存在できることを確認している。そこで、この未飽和領域でのチタンの電析電流 I_{Ti} に着目して実験を進めたところ、カソードの合金種に対する依存性は見いだされなかった。一方、I_{Ti} は、浴中４塩化チタン濃度の増加に伴って、増大することが判明した。従って、初期のプールカソード重量、浴中４塩化チタン濃度、及び、電解時間を決めることにより、操業温度において融体である組成範囲で、任意の組成のチタン合金を直接電解採取することが出来る。

T.HORIE,　S.KONDA,　T.NARITA　and　T.ISHIKAWA

G 303

溶融フッ化物浴中での金属フッ化アンモニウムの電気化学的挙動

（同志社大学・工学部）田坂明政・°三本敦久・金谷喜平・木村宗祐・大島欣也

1.目的

ＣＶＤ用ガスとして有望である金属フッ化物は、現在金属とF_2との反応によって製造されているが、この方法は安全上問題点が多いため、溶融フッ化物中での電解により一段で金属フッ化物を合成する方法の開発が要望されている。そこで、まず、NbF_5を得ることを目的とし、$(NH_4)_2NbOF_5$をNH_4F-HF-KF系電解浴中に添加して電解し、その際の陽極生成ガスを分析した。また、２，３の電気化学的測定法を用い、本系での陽極および陰極挙動を調べた。

2.方法

電解浴には、KF·HFまたはNH_4F·HFにＨＦを吸収させてそれぞれKF·2HFまたはNH_4F·2HFにしたものを溶融状態で混合し、それに$(NH_4)_2NbOF_5$を添加して調製したものを用いた。陽極には見かけの表面積２cm^2の炭素を、陰極にはニッケル板を、および照合電極には白金棒を用い、テフロン製の電解槽内で電流密度(i)－電位(E)曲線を求めた。ただし、カソード分極曲線を求めるときのみ、陽極と陰極はともに炭素であった。陽極生成ガスを分析するときには、容量約1.5 dm^3の鋼鉄製電解槽を用い、電流１Ａで電解した。得られた陽極生成ガスは、氷冷トラップとNaFペレットを充てんしたHF吸収管を通したのちガス捕集器でサンプリングし、ガスクロマトグラフィーおよび赤外吸収分光分析法により分析した。尚、陽極には見かけの表面積が66.7cm^2の炭素を、陰極には槽本体の側面を用いた。また、陽極と陰極に生成するガスの流量を石鹸膜流量計にて同時に測定した。

3.結果

得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1)電位走査法の40th-runのi-E曲線からi_pとi_aを求めるとi_aは$(NH_4)_2NbOF_5$濃度にほとんど依存しなかったが、i_pはその溶解度までは濃度につれて増大した(図1参照)。

(2) 15mA/cm^2で定電流電解すると、陽極生成ガスはN_2, O_2, NF_3, CO_2, N_2Oなどで構成されていた。しかしながら、$(NH_4)_2NbOF_5$を添加すると、NH_4F添加の場合よりもNF_3の収率が低下した。

(3)$(NH_4)_2NbOF_5$を添加しても、カソード分極曲線の波形には変化がなく、電流値だけ増大した。

(4)以上の結果から、NH_4^+の電解フッ素化反応の他に$(NH_4)_2NbOF_5$自身または陰極で還元生成した低原子価ニオブのフッ化物イオンが陽極酸化される反応も起こっているのであろう。

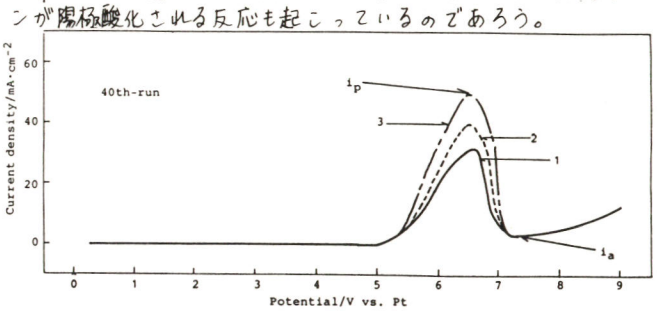


Fig.1 Cyclic voltammograms on carbon in KF-HF-$(NH_4)_2NbOF_5$ with sweep rate of 200mV/s:
Concentration of $(NH_4)_2NbOF_5$;
1: 0mol%　2: 0.1mol%　3: 0.3mol%

° A. Tasaka　A. Mimoto　K. Kanatani　M. Kimura　K. Ooshima

G 304

NF_3生成反応の電流効率におよぼす添加物質の影響

同志社大学　工　田坂明政　小林浩　°堀雅彦

１．目的　溶融NH_4F-HF系電解浴中でニッケルを陽極に用いてNF_3の電解合成を行なった。ニッケル陽極を用いると、不純物のCF_4を含まないNF_3が安定して得られるが、陽極溶解が起こる。そこで、陽極溶解を抑制する効果のあるNH_4NiF_3を添加した電解浴を定電流電解し、得られた陽極生成ガスの流速およびガスクロマトグラムから算出される各生成ガスのvol%から各陽極ガス生成反応の電流効率を計算した。また、ニッケルは複数の酸化状態を取り得るため、比較として、120°Cでは複数の酸化状態を取りにくいアルミニウムのフッ化物(AlF_3)を電解浴中に少量添加し、同様の実験を行なった。さらに、NF_3生成反応の電流効率におよぼす添加物質の影響も検討した。

２．方法　電解浴には市販の酸性フッ化アンモニウム(NH_4F·HF)に無水フッ化水素酸を吸収させてNH_4F·2HFに調製したものを用いた。これをテフロン製または銅製電解槽に入れ、目的に応じて使い分けた。調製した電解浴に少量の添加物を入れ、それを120°Cに保った。サイクリックボルタンメトリーによるi－E曲線測定にはテフロン製電解槽を用い、陽極は見かけの電極面積2 cm^2のパインダーレスカーボン、対極はニッケル板および参照極は白金棒であった。また、銅製電解槽では、見かけの電極面積66 cm^2のニッケルを陽極とし、25 mA/cm^2の電流密度で定電流電解を行ない、得られた陽極生成ガスをガスクロマトグラフィーと赤外分光分析法によって組成を分析した。その際、随時、陽極および陰極生成ガスの流速を石けん膜流量計を用いて測定した。尚、対極は銅製電解槽本体の側面を、参照極には白金棒を使用した。

３．結果

(1)NH_4NiF_3を添加すると、金属フッ化物イオンの酸化還元に相当するピーク電流の変化がサイクリックボルタモグラム上に観察された。

(2)NH_4NiF_3添加および無添加のいずれの場合においても、50 hr.以降、各生成ガスの成分比は、ほぼ一定になった。また、陽極生成ガスの流速もほぼ一定であった。

(3)NH_4NiF_3添加の場合に見られた陰極生成ガスの電流効率の低下は、無添加およびAlF_3添加の場合には見られなかった。

(4)陽極生成ガスの組成と流速から、次式により陽極生成ガスの電流効率を計算することができた。

$$C.E. = \frac{(\text{反応電子数}) \times F \cdot P \cdot v \cdot f_{expt}}{6 \times 10^6 \times R \cdot T \cdot I} \times 100\ (\%)$$

F：ファラデー定数，v：各成分ガスのvol%，f_{expt}：単位時間あたりに生成する陽極ガス量(mℓ/min)，R：気体定数(ℓ·atm/deg·mol)，T：絶対温度(K)，I：電解電流(A)，P：気圧(1atm)

NH_4NiF_3添加の場合にはNF_3の低下が見られた。また、無添加およびAlF_3添加の場合は、同程度の電流効率であった。

(5) 0.1 mol%までのNH_4NiF_3の添加は、ニッケルの陽極溶解抑制の効果があり、しかも、NF_3の電流効率の低下もさほど大きくなく有効な手段であることがわかった。

1) 田坂明政、小林浩、小林正明、尾崎毅、堀雅彦、第11回フッ素化学討論会予稿集、14 (1986).

A. Tasaka,　H. Kobayashi,　M. Hori

溶融NaBr-$ZnBr_2$系の酸塩基平衡について

（京都大学工学部）林　秀考、林　憲器、竹原善一郎　（京都大学教養部）片桐　晃

1。目的

$ZnBr_2$-NaBr系は、組成に依存して酸性度が大きく変化する溶融塩系である。この系における種々の化学種間の平衡を知ることは、電解合成用溶媒への応用という観点から重要である。本研究では、亜鉛電極を用いた濃淡電池を構成しその起電力値の組成依存性から、この系に存在するイオン種の存在比率を求めた。

2。方法

次式で表される電池を構成し起電力値の組成依存性を測定した。

$$Zn/ZnBr_2\text{-}NaBr(x)//ZnBr_2\text{-}NaBr(sat.)/Zn \qquad (1)$$

試薬には、十分乾燥処理を行った臭化ナトリウム及び、臭化亜鉛を用いた。隔膜材料には、β－アルミナを用い、既知量の臭化亜鉛をを添加しながら測定を行った。操作は、すべて623Kにおいてアルゴン雰囲気グローブボックス中で行った。

3。結果及び考察

ラマンスペクトルによる検討結果より次のような種が考えられている。

$$Na^+, Zn^{2+}, ZnBr_2, Br^-, ZnBr_3^-, ZnBr_4^{2-} \qquad (2)$$

ここで、平衡に直接関係のないNa^+を除くと、つぎの様な平衡で、各化学種を結び付けることが出来る。

$$Zn^{2+} + 2Br^- \langle=\rangle ZnBr_2 \qquad K_0 \qquad (3)$$

$$ZnBr_2 + Br^- \langle=\rangle ZnBr_3^- \qquad K_1 \qquad (4)$$

$$ZnBr_3^- + Br^- \langle=\rangle ZnBr_4^{2-} \qquad K_2 \qquad (5)$$

ZnBr2が、強いルイス酸であることを考慮すると、K_0は、非常に大きいと考えられ、系内酸塩基平衡を支配するものは、K_1,K_2と考えられる。

H.HAYASHI　N.HAYASHI　Z.TAKEHARA　A.KATAGIRI

亜鉛電極の電位決定反応、これに対するネルンスト式は、それぞれ次のように表される。

$$ZnBr_3^- + 2e^- \langle=\rangle Zn + Br^- \qquad (6)$$

$$E = E^\circ - (3RT/2F)\ln(a_{Br^-}) + (RT/2F)\ln(a_{ZnBr_3^-}) \qquad (7)$$

化学量論による仮定を用いて、(4),(5)式の平衡及び、(7)式より計算される起電力値と実測値 を比較し、K_1及びK_2の最適値を得た。図１に、平衡定数の最適値から算出した各化学種の存在比率を示した。その解析方法の詳細について、当日報告する。

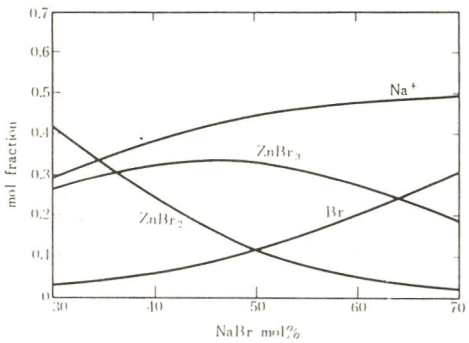


図１　亜鉛イオン種の存在比率

G306

NaBr-$ZnBr_2$系からのタングステンの電析

（京都大学工学部）林　秀考、林　憲器、竹原善一郎　（京都大学教養部）片桐　晃

1．目的

ルイス酸性溶融塩溶媒から耐火性金属皮膜を得ることを目的として、溶融$ZnBr_2$-NaBrからのタングステンの電析を試みた．また，系の酸塩基特性が電析反応に及ぼす効果について併せて検討したので，報告する．

2．方法

予め十分に乾燥処理を施した試薬特級の臭化ナトリウムと臭化亜鉛を所定のモル比に混合し，溶媒塩を調製した．これに，タングステン源としてWO_3またはWBr_5を添加し，白金微少電極を用いて電位操作法により，その挙動を検討した．参照極には，亜鉛電極を用い，相手極にはタングステンスパイラルを用いた．

その結果，この系において，タングステンは，亜鉛極に対し約100mV貴な電位において析出することが明らかとなったので，ニッケル平板電極を用いて，入手が容易で取り扱いが簡単なWO_3をタングステンゲン源として用い，まず定電位法により皮膜析出を試みた．電解終了後の基板を，X線回折法及びＥＰＭＡ法によって観察し，析出物の形状，元素の種類とその酸化状態について検討した．この場合，亜鉛がかなり共析していたので，亜鉛に対し，+100mVで10^{-1}sec，+50mVで10^{-3}secの定電位パルスを引加し電析状態の改善を試みた．その結果、かなり良好な皮膜がえられたが、WO_3の溶解度が小さく析出速度が遅かったので、WBr_5を用いて検討を続けた。

3．結果

図１に電析試料のX線回折図の一例を示した。これより金属状態のタングステンが析出しているのがわかる。図２にはＥＰＭＡ図の例を示した。 亜鉛の共析はほとんど起こっていないことがわかる。本発表においては、溶媒の酸塩基特性の効果について詳細に報告する予定である。

H.HAYASHI　N.HAYASHI　Z.TAKEHARA　A.KATAGIRI

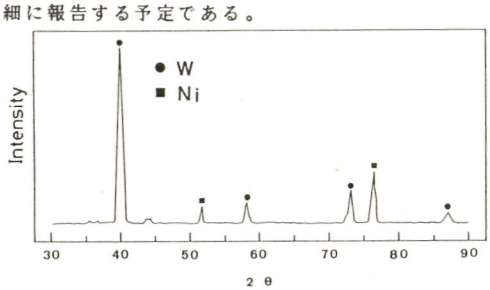


図１　X線回折図の一例

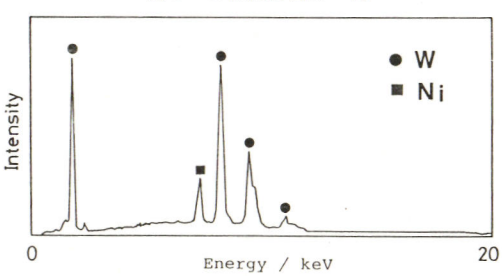


図２　ＥＰＭＡ図の一例

G 307

PbO_2電極上でのペルオキソ二硫酸イオンの生成反応

(同志社大学 工学部) 田坂明政, ○喜多河良太, 大橋恭子, 千林晶子.

1. 目的

リボン状白金電極を用いたペルオキソ二硫酸塩の工業的な電解合成において、電解液中に混入した鉛イオンが電極上にPbO_2として析出することが知られている。そこで、陽極に Pt または PbO_2 を用いて各電極の陽分極曲線を測定した。また、各々の電極を用いて定電位電解を行ない、$S_2O_8^{2-}$ 生成反応の電流効率を求め、両者の結果を比較した。さらに、$S_2O_8^{2-}$ 生成反応の電流効率に及ぼす NH_4F 添加の効果を調べ、PbO_2 の電極上への析出が $S_2O_8^{2-}$ 生成反応に及ぼす影響を考察した。

2. 方法

PbO_2電極は、$1cm^2$ の Au 基板に PbO_2 を電着させて作製した。その際、電解液は $Pb(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, HNO_3 およびゼラチンを蒸留水に溶かして調製したものを使用し、対極としては表面積の十分広い白金箔を用い、Au 基板を囲むように配置した。電解温度は 40℃, 電流密度は $50mA/cm^2$, 電解時間は3時間であった。つぎに、本実験用の電解槽はガラスフィルター隔膜付パイレックスガラス製H型セルで、陽極室にガス捕集用スカートを設けた。陽極には前処理した表面積 $1cm^2$ の平滑白金あるいは PbO_2 を、また、陰極には表面積の十分広い白金箔を用いた。照合電極には硫酸水銀(I)電極を用い、陽極室と参照電極室は三方活栓付ガラス管で連結した。電解槽および参照電極槽を恒温槽に入れ、クーラーによって電解液の温度を0℃に保った。硫酸-硫酸アンモニウム混合溶液に NH_4F を添加して調製した電解液 500 mℓ を電解槽に入れ、陽極電位 2.5 V で定電位電解し、クーロンメーターで通電量を積算した。その際、陽極から生成する O_2 ガスを捕集し、一定時間間隔でその流量を測定した。

3. 結果

(1) 陽極に Pt または PbO_2 を用いた場合の陽分極特性を比較すると、同じ電流密度に対して示す電位は、同じくらいか PbO_2 の方が若干低かった。

(2) 両電極の陽分極特性に及ぼす NH_4F 添加の影響については、Pt 電極の場合, NH_4F 添加により酸素発生領域の電位は高くなったが、$S_2O_8^{2-}$ - 酸素同時生成領域の電位は低くなった。一方、PbO_2 電極の場合には、NH_4F の添加により酸素発生領域の電位は低くなり、$S_2O_8^{2-}$ - 酸素同時生成領域の電位は高くなった。

(3) 両電極の $S_2O_8^{2-}$ 生成反応の電流効率を比較すると、NH_4F 無添加の場合、Pt 電極では $S_2O_8^{2-}$ 生成反応の電流効率が 46.8% であるのに対し、PbO_2 電極では、それは 27.9% であった。

(4) NH_4F を添加すると、Pt 電極では $S_2O_8^{2-}$ 生成反応の電流効率が 89.8% になり、NH_4F の添加が酸素発生反応を抑制するだけでなく、$S_2O_8^{2-}$ 生成反応も促進させることがわかった。PbO_2 電極の場合には、NH_4F を添加すると全体の電流密度は減少したが、$S_2O_8^{2-}$ 生成反応の電流効率は約 10% 向上した。

Akimasa TASAKA, Ryota KITAGAWA, Kyoko OHASHI, Akiko SENBAYASHI

G 308

リン酸塩溶液中におけるオゾンの電解生成

横浜国大工　○貝田浩一、神谷信行、太田健一郎

1. 目的

現在おもに無声放電法により製造されているオゾンは、その用途が広がるとともに、より高濃度で金属等の不純物を含まないものが求められている。無声放電法ではこれらの点に限界があり、古くからある電解法が見直されている。本研究では電解によるオゾン生成反応の基礎的な見直しを行っている。本報告では電解液として、高効率の期待できるリン酸ならびにリン酸塩を選び、ここでの電解によるオゾン発生反応について検討を行った。

2. 方法

電解液として4Mリン酸ならびに2Mリン酸塩（0.8M KH_2PO_4 + 1.2M Na_2HPO_4）、アノードには面積規制をした白金線並びに二酸化鉛（チタン線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（荏原実業(株)製DOA300型）で測定した。

3. 結果及び考察

4Mリン酸中（H_3PO_4）でアノードに二酸化鉛を用いた場合、10℃、電流密度 0.4 A/cm² でオゾン発生の電流効率は3.5%となり硫酸、過塩素酸中にくらべおよそ1.8倍のオゾン発生電流効率が得られた。しかしリン酸中で電解を継続すると短時間で電解液の変質が起こるとともに、二酸化鉛電極が溶解しカソードに鉛が析出した。これよりリン酸電解液中で二酸化鉛アノードを使用することは実用的ではないと判断した。この傾向は電解液のリン酸濃度が高いほど大きかった。また、アノードに白金を用いたときオゾン発生は認められなかった。

電解液として中性リン酸塩を用いたときの結果をFig. 1に示す。二酸化鉛アノードを用いたときの他の電解液中に比べると例えば20℃、電流密度 0.2 A/cm² では過塩素酸中でのオゾン発生電流効率0.7%に対して中性リン酸塩中では9%となりはるかによい効率が得られた。また硫酸中、過塩素酸中での結果と同様、温度を下げることによってオゾン発生電流効率の上昇の傾向が見られた。

中性リン酸塩中では二酸化鉛アノードはリン酸中のような顕著な溶解は見られなかった。

中性リン酸塩中では白金をアノードとしたとき、リン酸中と同様に全くオゾン発生は認められなかった。

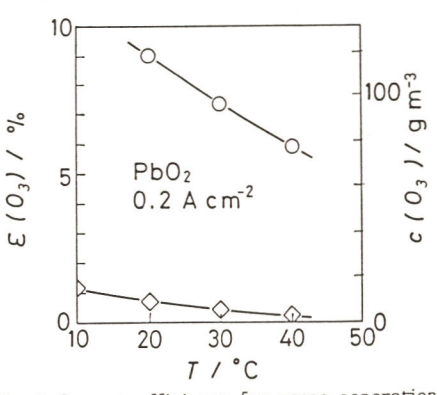


Fig.1 Current efficiency for ozone generation
-○- 0.8M KH_2PO_4 + 1.2M Na_2HPO_4
-◇- 4.0M $HClO_4$

H. Kaida, N. Kamiya, K. Ota

G309　コバルトマンガナイトの水溶液中でのアノード挙動

慶應義塾大学理工学部　○新井　俊一，　世界　孝二，　美浦　隆，　岸　富也

1．目的　スピネル型結晶構造をもつマンガン酸化物のうち，銅マンガナイト，およびニッケルマンガナイトのアノード挙動については，前報で述べた[1)~3)]．本研究では，コバルトマンガナイトに注目し，水溶液中の酸素発生反応に対する電極触媒活性を明らかにすることを目的とした．

2．方法　試料電極は，コバルトおよびマンガンの所定の混合比の１M硝酸塩水溶液を平滑白金板上に塗布し，８００℃で熱分解して得た．ここで，電極組成は$Co_xMn_{3-x}O_4$なる組成式においてx＝０．６～１．０とした．なお，得られた酸化物は，白金上に被膜状に形成された．

電気化学的測定は，カレントインタラプター法，サイクリックボルタメトリーおよび交流インピーダンス測定を行った．電解質溶液は主にＫＯＨ水溶液を用いた．

3．結果および検討　カレントインタラプター法による１ＮＫＯＨ中でのターフェルプロットを図１に示した．この図において酸素発生反応によると考えられるターフェル勾配は電極組成xの増加とともに約１２０mV/decから約６０mV/decにほぼ連続的に変化し，また酸素発生反応の立ち上がり電位は電極組成によらず一定であると推定された．この酸素発生反応の立ち上がり電位は，ｐＨ-電位図から酸化物中のCo^{3+}/Co^{4+}の平衡電位付近であり，酸素発生が酸化物中のコバルト成分を活性点として起こっていると推定された．ターフェル域におけるOH^-イオンに対する反応次数は，電極組成によらず１であった．

また，酸素発生及び水素発生反応の起こらない電位域での定常的なサイクリックボルタモグラムを図２に示した．この図におけるアノードピーク電流およびカソードピーク電流は，電極組成xの増大と共に増加し，またピーク電位からこれらのピーク電流は，酸化物中におけるCo^{2+}/Co^{3+}の酸化還元反応によるものと推定された．

これらの結果をもとに，酸素発生反応の電極触媒活性を電極組成との関係を中心に検討した．

１）世界ら，電気化学協会第５３回大会講演要旨集　F202
２）粟野ら，電気化学協会８６年秋季大会講演要旨集　C102
３）世界ら，電気化学協会８６年秋季大会講演要旨集　C103

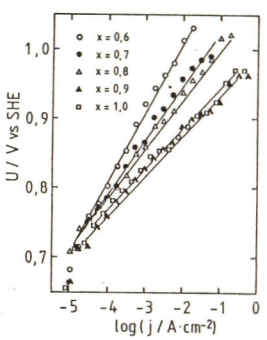


図１ 電位と電流との関係

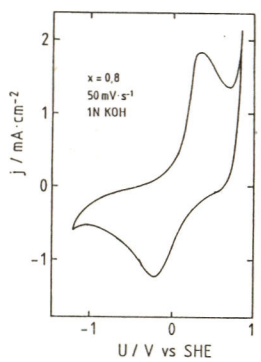


図２ サイクリックボルタモグラム

Shunichi ARAI,　Kouji SEKAI,　Takashi MIURA,　Tomiya KISHI

G310　急冷 Ni-Al-B合金の電気化学的性質

大阪大学工学部 柴田俊夫、ダイキン工業 金沢剛、大阪大学工学部 谷口滋次

目的　水電解用電極材料には、NaOH水溶液中で耐食性を有し酸素過電圧の低いNiが専ら用いられている。最近、アモルファス合金の化学的活性が注目されており、電極材料としての研究も報告されている。そこで本研究では、急冷アモルファスNi-Al-B合金について、その電気化学的性質を明らかにするとともに、表面処理による酸素発生活性化法を検討した。

方法　空気中で単ロール法によって、$Ni_{64}Al_{10}B_{26}$の組成のリボン状（巾3-5mm厚さ30-50μm）の急冷アモルファス合金を得た。このアモルファス合金について、Ni、Al、結晶質Ni_3Alと比較してその電気化学的性質を検討した。アノード溶解ならびに不働態化特性を各種pHの0.05M Na_2SO_4溶液およびホウ酸緩衝溶液（0.15M H_3BO_3+0.0375M $Na_2B_4O_7$、pH=8.4）を用いて定電位分極法によって検討した。また0.05MNa_2SO_4溶液あるいは1M KCl中において、±100A・m^{-2}の方形波電流による交互分極によって前処理を行った。前処理後の試料を1M NaOH、303Kあるいは30wt% NaOH 323K中で定電位分極し、酸素発生に対する活性を測定した。また、IMAによって前処理後の試料表面の組成分析を行った。

結果　Fig.1 に示すように、酸性および中性のNa_2SO_4水溶液中においては、Ni、Alおよび結晶質Ni_3Alが不働態化するのに対して、急冷アモルファス$Ni_{64}Al_{10}B_{26}$合金は溶解する。アルカリ水溶液中ではNi、Ni_3Alおよびアモルファス合金は不働態化するが、Alは不働態化せず溶解する。すなわちAlのみが溶解するアルカリ溶液で前処理することによってNiの選択濃縮が期待されるが、定電位アノード分極のみでは大きな酸素発生活性の増大は認められなかった。そこでアモルファス合金のみが溶解するNa_2SO_4中性水溶液中において交互分極前処理を行った結果、酸素発生電流の増大が認められた。KCl溶液中で交互分極を行うことによっても同様な酸素発生電流の増大が認められた。なおKCl溶液中ではNiは孔食を発生するがアモルファス合金は微小なピットを形成しつつ均一に溶解する。Fig.2に示したように酸素発生電流の増大は、アモルファス合金がアノード溶解しないホウ酸溶液中の分極曲線から求めた表面積増加よりも大きい。交互分極前処理後の試料表面のIMA分析によると、Na_2SO_4溶液中で前処理を行うとB及びAlが選択的に溶出しまたKCl溶液中ではAlのみが選択的に溶出し、いずれの場合にもNiの選択濃縮が認められた。すなわち、中性溶液中の交互分極前処理によるアモルファス合金の酸素発生活性の増大は、前処理中の溶解による表面積増加と表面層中におけるNiの著しい選択濃縮によって生じることが明かとなった。

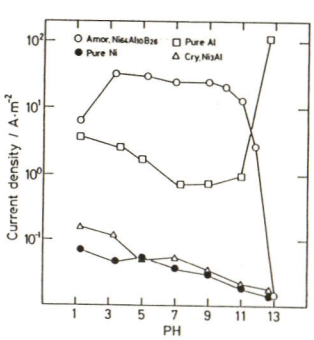


Fig.1 0.5V$_{SHE}$におけるアノード電流のpH依存性

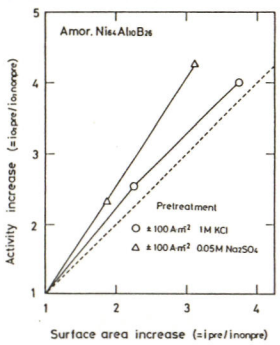


Fig.2 酸素発生電流の増加比と表面積増加比の関係

T. Shibata, T. Kanazawa and S. Taniguchi

G311　塩水電解用酸化イリジウム電極の高性能化に関する研究

横浜国立大学 工学部　○苅込時夫、高橋正雄

目的　海水などの希薄食塩水の電解や高分解率で低食塩濃度となるクロレート電解などにはソーダ電解の究極な電極であるルテニウム系電極では耐久性と効率の点で理想からほど遠い。酸化イリジウムは酸素発生でも優れた耐久性を示すほどであるが塩素発生効率が低い欠点がある。本研究は酸化チタンの添加固溶による向上を論ずる。

結果・考察　純チタン線を基体とし、これにIrO_2,$IrO_2 \cdot TiO_2$を被覆した表面積 1cm^{2}の試験電極で行った。塩化イリジウム酸、チタン酸ブチルのそれぞれ 50mg(金属)／cm^{3}のブタノール溶液を塗布液とし、これに殺せき、100℃乾燥、500℃熱分解を10回行った、担持量約1mg／cm^{2}の電極を調製した。これらの有効表面積を相対的に比較するために1M硫酸中、0.3～1.1V (RHE基準)を0.1V／sで三角波電位走査を行い、その電気量を測定した。アノード・カソード両電気量は等しく、№1 IrO_2 8mC／cm^2,以下おなじ単位で、№2 RuO_2は7、IrとRuに対しモルで70%のTiO_2を添加した№1'$IrO_2 \cdot TiO_2$は32mC／cm^2 №2'$RuO_2 \cdot TiO_2$は24mCとなった試料についての結果を論ずる。食塩濃度をかえて無隔膜電解を行う。対極は充分に小さくして還元損失を抑え電気量濃度も0.25Ah／dm^{3}とした。図1は0.1Mと0.5Mの食塩水での各電極の塩素発生効率を示す。0.1MではIrO_2は15～30%の低効率で、RuO_2も40%前後の効率である。この両者へのTiO_2添加の効果は著しくIr系で70%、Ru系では80%をこえる効率向上がみられる。海水相当の0.5Mとなれば90%もを高効率となる。TiO_2添加の効果はIr系、Ru系ともに塩素発生効率の向上をもたらすが、その作用効果はちがう。図2の塩素および酸素過電圧特性へのTiO_2添加の効果がこれを示す。Ir系ではTiO_2添加で塩素過電圧が下がり、酸素過電圧が上がる。Ru系は酸素過電圧を上げるために塩素も少し上昇する。

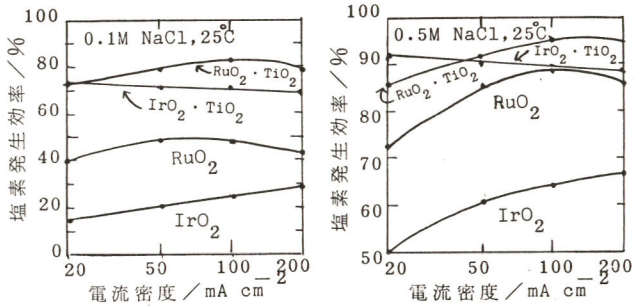


図1 各種電極の塩素発生効率と電解電流密度、食塩濃度との関係

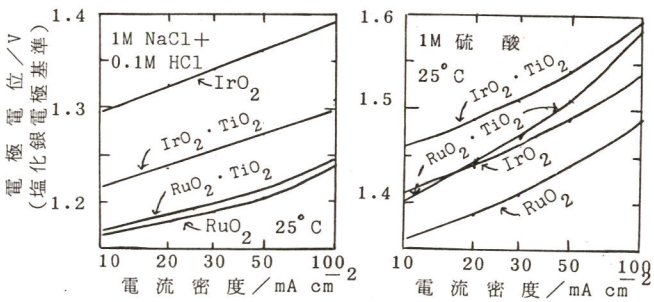


図2 各種電極の塩素発生、酸素発生の過電圧特性

K.Karikomi, M.Takahashi

G312　酸素発生用低過電圧高性能電極の開発に関する研究

横浜国立大学 工学部　○日置 晃、高橋正雄

目的　水(中性)、酸素(0.2気圧)はともに有効エネルギーは零であるからカソード還元反応を目的とする電解プロセスの対極アノード反応として水／酸素の酸化・還元系はエネルギー消費の少い合理的な反応である。しかし、この原理的な優位性を利用するには酸素過電圧の小さい電極材料を必要とする。塩素発生用には大きなレートでも数10mVのわずかな駆動力しか必要としない画期的な材料が実用になっているが酸素発生用低過電圧材料は開発途上にある。本研究は硫酸など酸性溶液中での使用を考え白金族系開発の方向を論ずる。

結果・考察　金属状態で使用してもその表面に生成するアノード酸化層の耐久性がある Pt,Ir,Rh とこれらの塩化物を空気中で熱分解しチタン基体表面に極めて有効表面積の大きい酸化物を生成被覆させた材料について検討した。金属線は0.5mmφ、熱分解は500℃で行ったものである。1M硫酸、25℃での特性を図1に示しRHE基準の電位と酸素過電圧とで目盛った。Pt線(表面の粗度係数 1.2)は過電圧は最も高く、低酸素過電圧を性能とした場合には最も劣っている。Rh、Irの順に過電圧は低下するが、これらの平滑金属状態では最も優れたIrでも、100mA／cm^{2}のレートで25℃で酸素発生を行うには600mVもの駆動力を必要とする。次は熱分解被覆電極でTi／Ptは粗度係数が30のものが得られ表面は金属か酸化白金か議論のあるところである。これはPt線に対し電流密度が1／30に切下げられた特性となっている。Ti／IrO_2は8mC／cm^2 (1M硫酸,25℃,0.1V／s,0.3～1.1V vs RHE 三角波電位走査時の電気量,以下おなじ)でIr線の電流密度を1／5にしただけである。Ti／Rh_2O_3は75mC／cm^{2}の電気量が示す大きい有効表面積をもつが、Rh線にくらべ、その1／2000もの実効電流密度の低下を示すのでRh金属アノード酸化層と熱分解生成Rh_2O_3との質的な触媒能のちがいとも考えられる。塩素発生に活躍するTi／RuO_2 (7mC／cm^2) の特性をも示し、この中では最も優れているが、このままでは耐久性が全くなく実用にはならない。以上、熱分解被覆などで有効表面積の増大をはかっても、100mA／cm^{2}で0.4Vをきることはできない。白金族塩化物の熱分解では異種の混合で生成する酸化物が微細化するので図2には、IrにRhを、RuにIrをともにモル比で7：3に混ぜた塗布液の熱分解でつくったものの特性を示す。多少の向上がある。

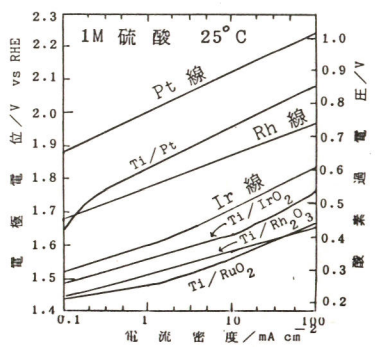


図1 白金族金属線と熱分解被覆電極の酸素発生電流密度と過電圧との関係

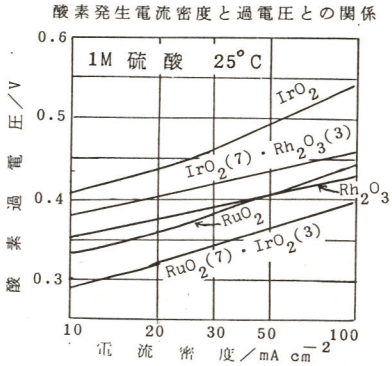


図2 白金族の混合による低過電圧性能の向上

A.Hioki ,M.Takahashi

G317　有機物により異常消耗を受けない酸素発生用電極開発の基礎研究

横浜国立大学 工学部　○田辺絹子、高橋正雄

目的 硫酸系酸素発生の対極反応用電極として従来からの鉛系にかわるチタン基体白金族系材料に画期的な合理化が期待される。これを阻むものに電解液中の有機物溶存による電極の異常消耗がある。本研究は、この異常消耗を受けない材料開発の基礎を明らかにする。

結果・考察 有機物の溶存による白金族系アノードの異常消耗は酸素発生反応だけにみられること、白金族系以外の二酸化鉛やフェライトにはこの異常がないことを明らかにしたが、電着二酸化マンガン、酸化コバルト(Co_2O_3)にも異常消耗はみられず、その原因となる酸素発生電位の異常上昇については 金、銀さらに白金族のパラジウムにはみられないことを知った。しかし、二酸化鉛以外のこれらには有機物がない場合の本来の耐久性がなく実用にはならない。本来の硫酸系酸素発生用として最も優れているものは IrO_2系で1M硫酸 40°C, 1A／cm^2の酸素発生での電極消耗原単位は0.1μg／Ah以下であり有機物の溶存下でもこれを損なわない改良に尽きよう。その出発点となる現象論は図1に示す代表的な白金族の金属系と酸化物系の有物物溶存による酸素発生電位の上昇挙動であり、点線は有機物を含まず、実線は有機物異常消耗の代表となるアセトニトリル溶存下の特性である。図2はこの条件下での酸素発生を行った場合の電極消耗の原単位を示す。金属系は電流密度を低下させると消耗原単位は増大の傾向にあるが、熱分解被覆Ti／Ptでは電流密度を下げた方が原単位は下がっている。最も期待される酸化物系Ti／IrO_2は電流密度を下げると多少増大の傾向がみられる。白金族系電極の実用化は優れた耐久性にあり、0.1μg／Ah以下を目標とすれば、ここに示した例の1000～10000倍の耐久性向上が要求される。本研究の究極の目標はここにある。

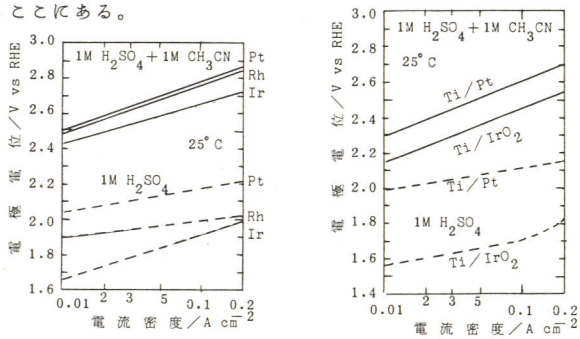


図1 各種白金族系電極の酸素発生電位が有機物の溶存で上昇する挙動の電流密度による変化

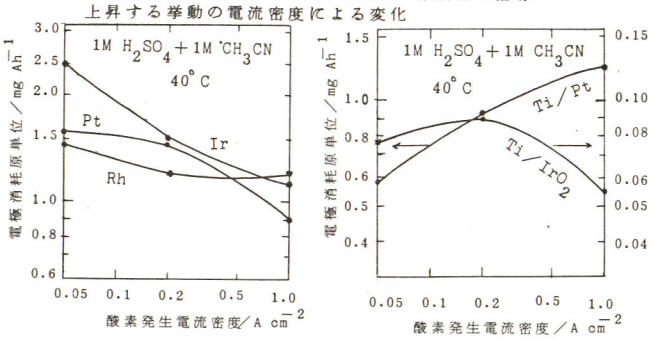


図2 各種白金族系電極の有機物溶存下の電極消耗原単位と酸素発生電流密度との関係

K.Tanabe, M.Takahashi

G318　硫酸系酸素発生電極の基体チタンの改良に関する研究

横浜国立大学 工学部　○渡辺雅人、高橋正雄

目的 塩化物溶液で無類の耐久性をもつチタン、塩素発生反応における優れた触媒能と耐久性をもつ RuO_2・TiO_2系被覆材の組合せでDSEの商標に輝く画期的なアノードが出現した。酸素発生用にもIrO_2系の優れた被覆が存在するのにチタン基体の耐久性が硫酸中特に高濃度において満足できない点が酸素発生用電極実用の難となっている。本研究はタンタル基体の採用といった抜本的な方策をとらず、経済的なチタン基体でこの難点を回避しようとする。

結果・考察 1M硫酸, 40°C, 1A／cm^2の条件で酸素発生を行う場合のIrO_2(塩化イリジウム酸ブタノール溶液の500°C熱分解)の消耗原単位は0.1μg／Ah以下であり、1mg／cm^2を担持したチタン基体電極は1万時間のサービスライフが期待され、現実には6千時間を達成した。しかし、硫酸濃度を 4Mにすると800時間で電解不能となり、表面には0.5mg／cm^2以上ものIrO_2を残存している。これらは硫酸とくに高濃度における基体チタンの問題であり、Tiのすき間腐食や電解の高電位での酸化により基体とIrO_2との接合が劣化するためである。IrO_2のような酸化物系被覆は空気中での熱分解で行われ、ピンホール部などのチタン露出部は高温酸化処理を受け封孔され安定化される。しかし高濃度硫酸中ではこの安定化では不充分で問題となってくる。対策の1として目的にそったチタン合金の応用で、図1は500°C, 空気中1時間の酸化処理を行った試料を脱酸素した 4M硫酸に浸せきし、安定化層が崩壊して活性態になる電位変化を示した。Taを5%添加した酸化性環境用チタン合金は純チタンの10倍もの時間にわたり安定である。次の方策は純チタン基体で酸化処理を工夫する。ブトオキシタンタルのブタノール溶液を塗布して500°Cでの酸化処理を行う。Ir塩化物を混ぜて行えば IrO_2・Ta_2O_5、対照のためPt、IrO_2被覆をも含めて浸せきした。図2に示す電位挙動となるが、PtやIrO_2を被覆した常法によるものは短時間で水素電位を示しチタン露出部は不安定になることを知る。これらを電解試験すれば電極被覆は担持量としては完全にあるのに電圧は上昇し使用不能である。IrO_2・Ta_2O_5処理は300時間をこえても高電位を示し継続中である。このようにTa添加IrO_2層は高濃硫酸中でのチタンの安定化に有用であるが、酸素発生用電極被覆材としては純IrO_2に劣る。従って酸素発生を行う外層を純IrO_2にして目標に近づく。

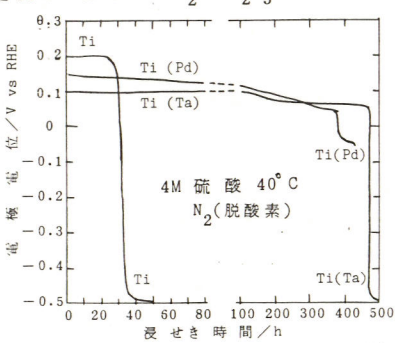


図1 高温酸化処理した純チタン、チタン合金の電位挙動からみた安定化層の崩壊

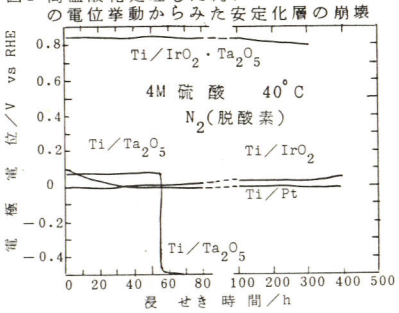


図2 純チタンの酸化処理の工夫による安定化層の改良効果

M.Watanabe, M.Takahashi

G 319　過硫安の電解製造における白金電極の効率低下に及ぼす鉛の影響

横浜国立大学 工学部　°高橋正雄、苅込時夫

目的　過硫安(ペルオキソ二硫酸アンモニウム)の電解製造は過酸化水素製造には不要となっても過硫酸塩の製造には必要である。これは熱力学的に優先する酸素発生を抑止して過硫酸イオンをアノード生成させるものでアノードは白金が用いられる。白金以外の唯一の二酸化鉛は白金より生成効率が著しく劣りフッ化水素を高濃度に加えた異常な電解液でやっと生成する。本研究は過硫安電解でカソードをはじめ鉛系材料が使われており、これが硫酸鉛となり電解液にその溶解度(溶解度積は1.3×10^{-8})のPb^{2+}を溶存させるところからこれが白金アノード表面でPbO_2となって電析するための効率低下を明らかにしプロセスの改良、トラブルの究明に役立てようとする。

結果・考察　図1は白金線とその表面に硝酸鉛浴から常法で二酸化鉛を電析被覆した PtとPbO_2の電解電位特性を示す。1M硫酸中をHSで過硫安生成効率のよい硫安ー硫酸中をASで示す。PtはPbO_2より電解電位が高く、特にPtはAS溶液中で高電位となる。PbO_2はAS中でも電位上昇がなく、これを反映してか過硫安の生成効率は極めて低い。試験アノード$1cm^2$に対し対極白金カソード$0.2cm^2$、電解電気量濃度を$2.5Ah/dm^3$(過硫安の理論生成濃度0.047M)の無隔膜電解を行うと25°C,$0.3A/cm^2$のアノード電流密度で白金が 53%の効率を示すのにPbO_2で被覆された白金の効率は0.2%である。これから、電解液中の硫酸鉛から溶出したPb^{2+}の白金アノードへの析出があれば極端な効率低下が予期される。図2は硫酸鉛から溶出するPb^{2+}の白金カソードへの挙動を示すもので、$100mA/cm^2$で水素発生を行っている場合に硫酸鉛を添加して0.5～2分間で水素過電圧の上昇がある。

M.Takahashi, T.Kariknmi

硫酸鉛を飽和したAS電解液での2時間電解では、過硫安の生成効率は37%に低下する。硫酸鉛を含まない場合は上述した53%であり、2時間でも効率のよい白金の鉛汚染の進行が明らかである。しかし、完全にPbO_2で被覆されれば0.2%であるから部分的なものと考えられる。図3は硫酸鉛飽和1M硫酸中で24時間電解した電極の電流を切った後の電位変化を示す。完全被覆二酸化鉛電極の電位にはABの3分間停滞するだけで極めて薄いものと推定される。しかし、これでも明らかな効率低下となる。

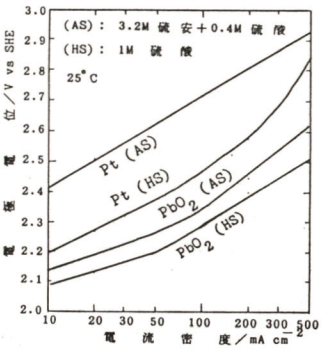


図1 白金、二酸化鉛の電解電位と電流密度、溶液組成との関係

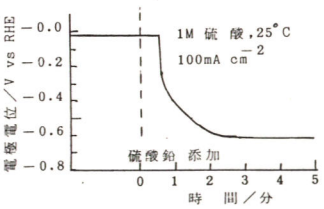


図2 白金の水素過電圧の硫酸鉛添加による変化

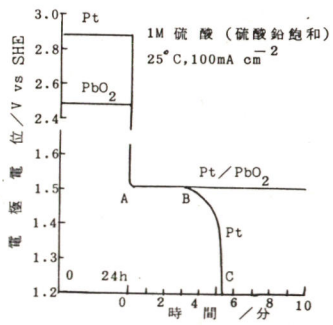


図3 硫酸鉛飽和硫酸中で電解した白金電極表面特性

G 320　酸素発生電極の過電圧特性と電極の酸化・還元との関係

横浜国立大学 工学部　高橋正雄

目的　酸素発生を行う電極の表面は、その電位(RHE基準)に応じた酸化層が生成する。また二酸化鉛や電着酸化コバルトなどは酸性溶液では酸素電位より貴な電位をもち、白金族塩化物を空気中で熱分解して調製被覆した電極も酸化物であり、これは酸素電位をこえることはない。これらはすべて酸素発生の電極として作動中、酸素発生のレートと自己の触媒能できまる電位にさらされ、その環境下で安定な酸化層を生成し、電極材料の内部とはちがった組成となる。この表面酸化層の組成や状態で触媒能に変化がある場合には、その安定電位域に応じた過電圧特性の移り変わりがあることを解明する。

結果・考察　一例としてイリジウム線の1M硫酸中での酸素過電圧特性を図1 に示す。これは電極の履歴や測定のための電流や電位の変数を変化させる時間因子により複雑に変化することが知られている。図のU_1は1.23V (以下すべてRHE基準) から1mV／sのおそい電位速度で電位を上げた場合、U_{100}は100mV／sのはやい場合である。それぞれの電位で安定な酸化層を形成しつつそれに対応する過電圧特性を示す定常に近い特性をU_1が示す。これにはAからBへさらにC へとまがっている。さらに1.8Vで保持して、ここからはやい走査を行うとU'_{100}となる。500mA／cm^2で保持して1mV／sのおそい電位下降を行うとD_1となる。これらの挙動から図2の模式図が想像される。Aの領域がBに移ると触媒能は低下し、その移行部のTafel線の傾きは大きく、Bが高電位でCとなると、やや触媒能はよくなる。図3は1.8Vに保持しBにあり50mA／cm^2で酸素発生を行っている状態から1.88Vへステップ状に電位を上げた場合の酸素発生電流の応答であり、その瞬間は200mA／cm^2しか流れないが、次第に増大ちて400mA／cm^2となる。再び電位を下げると瞬間は160mA／cm^2が流れるが50mA／cm^2へと低下する。これは1.85V位を境とする低電位域の触媒能が高電位域でよくなることを示し、図1,2 の挙動をすなおに理解できる。IrO_2は酸素電位以下で生成するもので、ここで現われるA,B,Cは1.5V以上の還元電位をもつものである。

M.Takahashi

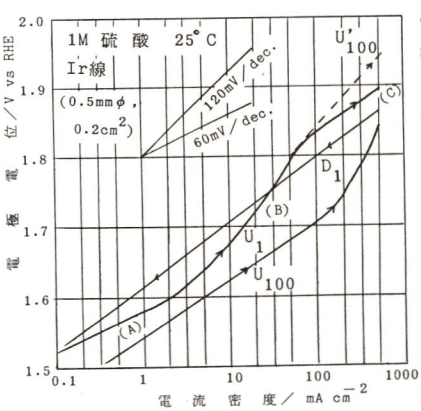


図1 イリジウム電極での酸素発生電流密度と電解電位との関係
(測定条件規正の方法によるちがい)

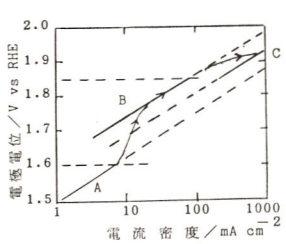


図2 電解電位による表面酸化層の変化とそれにともなう触媒能の変化を考えた Tafel線の移りかわり(模式図)

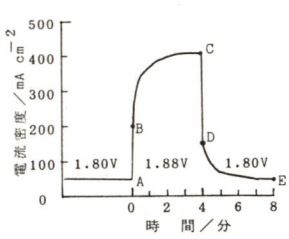


図3 酸化層が変化する電位変化をさせた場合の酸素発生電流の応答

G321

ＰＲめっき法によるラネー合金被膜の電極特性

東洋曹達工業㈱　化学研究所　　○雨宮　一仁，　毛利　隆

1．目的　食塩電解技術の一つとして、低水素過電圧陰極（活性陰極）は欠くことのできない要素である。活性陰極を電析より得る手法の一つとして、Ni-Znを共析後苛性中でZnをリーチングすることにより、ラネー合金被膜を得る方法が知られている。今回我々は、この種の電極の新規な作製法として、ＰＲめっき法によるラネー合金被膜の作製について検討した。これは、Ni-Znの異常共析被膜が、アノード溶解時には正常溶解する（即ちZnが選択的に溶解する）という現象を利用したものである。

本報では、このめっき法の原理と得られた電極の特性について報告する。

2．方法　電解液は、$NiCl_2$,$ZnCl_2$,NH_4Clの各塩を溶解した水溶液とした。電極には、活性陰極特性の測定用としては、周囲を樹脂で被覆した直径１cmのNiディスクを用いた。水素過電圧測定は、32.5%NaOH,90℃の水溶液中で、通常40A/dm²の電流を印加して行ない、溶液抵抗はカレントインタラプト法により補正した。耐久性試験は、32.5%NaOH中、400A/dm²の加速水電解法により行った。

3．結果　図１に、Ni-Zn共析被膜のアノード溶解時のボルタモグラムとそのときの電位変化曲線の一例を示した。ボルタモグラムは、Niディスクを-1100mV V.S. SCEで10分ホールド（約32mAの電流が流れた）してNi-Znを共析させた後、2mV/sでアノード分極した際のものである。この場合、アノード溶解のピークは３つに分離し、分析の結果各ピークでの溶解物質は卑な方から、Zn,Zn,Ni+Znであった。なお一番卑側のピークは条件により消失する。電位変化曲線は32mAで10分共析後、同電流で溶解したものである

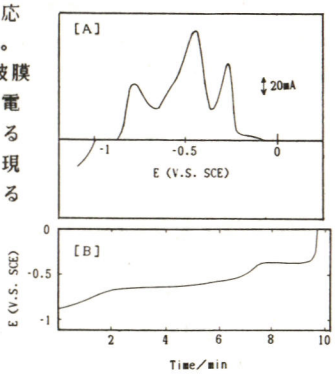


図１．Ni-Zn共析被膜のアノード溶解挙動
電解液：$NiCl_2$:$ZnCl_2$:NH_4Cl=1:0.5:1[M],
Temp. 25℃, pH 4
[A] 2mV/Sでｱﾉｰﾄﾞ分極，[B] 32mAでｱﾉｰﾄﾞ溶解

が、ボルタモグラムにほぼ対応して３つの部分に分けられる。これらの図よりNi-Znの共析被膜から、めっき液と同一浴中で電気化学的にZnを選択溶解できることが分かる。そこで、この現象と電流を周期的に反転させるＰＲめっき法とを応用して、Ni-Znの共析被膜からZnを選択的に溶解することにより、低水素過電圧を示し、且つ耐久性に優れたラネー合金被膜を得た。

図２に本手法により得られた電極の耐久性試験の結果の一例を示した。150mV前後の低水素過電圧特性を示し、かつ食塩電解において実用的に用いられる40A/dm²で400日相当電解後も特性の劣化はみられず、優れた電極特性を示していることが分かる。

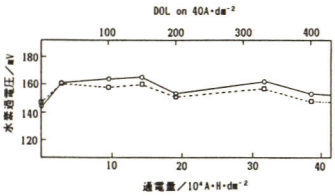


図２．加速水電解による耐久性試験
○：1:0.5:3 浴，□：1:0.3:1 浴

K. Amemiya, T. Môri

G322

食塩電解用低水素過電圧カソードの開発

東京都立大学　工学部　　○森　健実・小川　淳

1．目的　前報までに、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-Se,Ni-Te電極を開発しその電極特性について報告した。本報では水素過電圧と表面積の関係と、Se,Teの水素化触媒反応の解析をするため、多孔性電極を開発し、その電極特性を検討した。

2．実験　多孔性極を開発するために$Ni(NH_2SO_3)_2$浴に$CaCO_3$を3g/l添加し、電着物層に$CaCO_3$を共析させた後、conc HClでエッチングを行い多孔性化を計った。次にこの浴にK_2SeO_3を添加して同様な電着を行い、$CaCO_3$を溶解しSeを含む多孔性電極を作成した。　この試料片を樹脂に埋め込み電極の面積を 1.0cm²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．多孔性極の表面積はBET法によりNi単味の約1.8倍の表面積があることが判明した。

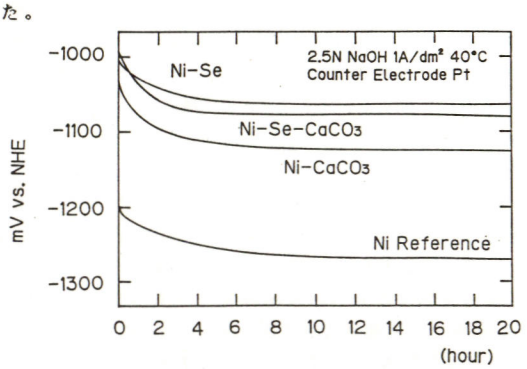
2．多孔性電極はNi極に比較して、水素発生電位が低下し、2.5N NaOH 40°C 1A/dm²の電解条件で約110mV水素過電圧が低下したことが判明した。また初期には残留$CaCO_3$の溶出によると推定された電位変動が大きかった。

3．多孔性Ni電極はTafel定数bの値はNi極とほぼ同じで、Ni-Se電極に比較してやや小さく、交換電流密度I_0は大きくなっている。これは表面積増加の効果であると推定した。

4．Seを含む多孔性極は水素発生電位がほぼNI-Se電極と同程度であることが判明した。

5．水素化触媒反応に対してK_2SeO_3やNa_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。

6．以上の結果によりカルコゲン元素の水素過電圧の低下は、これらの元素の電気化学的な水素発生触媒反応が寄与しており、電解中にこれら元素が徐々に溶出するために、新たな活性点が生成するため長時間水素過電圧の低下が維持されると考えられる。なおこの活性点としては、多孔性電極の実験結果から原子レベルでの格子欠陥が作用すると推定された。



Time dependence of Electrode Potentials at Galvanostatic Electrolysis

Takemi Mori　Atsushi Ogawa

G 323

水素減極法による連続亜鉛電解

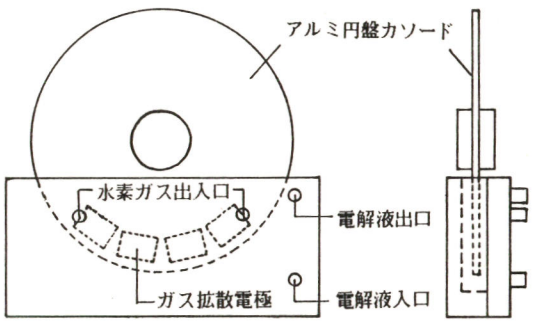
（山梨大工）古屋長一，○峰尾徳一，本尾　哲

〔目的〕鉛合金アノードを用いた現行法の亜鉛電解採取は、０．０５ A/cm²、３．５Vといった、低電流密度、高電圧で行われている。また、析出した亜鉛を採取するためのカソード引き上げ操作や、アノードおよび電解槽の掃除のたびに、電解を中断しなければならない。そこで、高電流密度、低電圧という特徴を持つガス拡散電極を用いた、水素減極法による亜鉛の連続電解採取を試みた。

〔方法〕図－１は電解槽の正面図であり、図－２は側面図である。カソードには半径１００mmのアルミ円盤を使用し、直径の３割が、電解液に沈む構造となっている。図－１に点線で示された４つの長方形が、ガス拡散電極である。極間は３mmとし、電極面積は１５mm×２５mm×４で１５ cm²である。ガス拡散電極の組成は、ＧＳＰが、疎水性カーボンブラック（デンカブラック）：ＰＴＦＥディスパージョン＝６：４、ＲＬＰが、疎水製カーボンブラック（デンカ製ＡＢ７）：ＰＴＦＥ＝７：３…Ａ、親水性カーボンブラック（VulcanＸＣ７２Ｒ）：ＰＴＦＥ＝８：２…Ｂ、Ａ：Ｂ＝７：３として、ロールプレス法で作製し、触媒として、白金を０．５６mg/cm²担持した。電解液は試薬特級を用い、亜鉛－６０ g/l、硫酸－１８０ g/lとし、ポンプで循環させた。電流効率については、電流密度の変化と、電解液利用率の変化に対するものの二種について行った。

〔結果〕アルミ円盤を毎分１０度ずつ回転させて、電析した亜鉛を電解槽上部で随時はがしていくことで、コイル状に連続した亜鉛箔が電解を中断することなく、容易に採取できることが分かった。電流効率については、電解液利用率を、２０％に固定して、電流密度を変化させたところ、０．１ A/cm²で、９５％、０．７ A/cm²でも、８６％という高い電力効率を示した。次に、電流密度を０．５ A/cm²に固定し、電解液利用率を変化させたところ、電解液利用率が３０％まで、９０％以上の電流効率を示し、電解液利用率が６０％でも、８０％以上の高効率を示した。浴電圧は、電流密度０．５ A/cm²で、１．５Vであった。電析した亜鉛の純度は、現行法より高いものであった。

以上により、水素減極法による亜鉛の連続電解採取が可能であり、省電力化と生産性の大幅な向上に、結び付くことが分かった。



図－１　　図－２

N. Furuya, N. Mineo, S. Motoo

G 324

電解槽内２次電流分布の数値計算法

京都大学教養部　○片桐　晃，　大阪工業技術試験所　宮崎義憲

１．目的

電解槽内の電流分布の計算は、古くから電解槽を設計したりその特性を解析する上での重要な課題であった。著者らは、充填複極槽の特性を解析するために、電解液中に孤立した導電性粒子の周囲の電位・電流分布を求める方法を追求してきた。しかし、この系では、Ｌａｐｌａｃｅ方程式に対する電極面での境界条件が第１、第２、および第３種境界値問題のいずれにも該当せず、方程式を解くことは、解析的にはもちろん、数値的にも不可能であった。そこで、Ｌａｐｌａｃｅ方程式のかわりに熱伝導（拡散）の方程式を使う方法を試みたところ、この方法が簡単で一般性のあることがわかったのでそれについて報告したい。

２．方法

電解液中のイオンの移動が泳動によってのみ起こる場合、電解液中の電位φの分布は次のＬａｐｌａｃｅ方程式に従う。

$$\partial^2 \phi / \partial x^2 + \partial^2 \phi / \partial y^2 = 0 \qquad (1)$$

但し、ｘおよびｙは適当な２次元直交座標である。（簡単のため、ここでは２次元の問題のみを扱う。）いま、図１に示すような電位勾配のある電解液中に置かれた複極性球状粒子（完全導体）を考える。カソード部とアノード部での電流密度は、その点での導体と溶液の電位差の関数として与えられる（電流・電位特性）。また、カソード部に流入する全ファラデー電流とアノード部から流出する全ファラデー電流は等しくなっている。原理的には、このような制限条件のもとで方程式（１）を解けば、溶液中の電位分布さらには電流分布が求められるはずである。

一方、均一な平板上での熱伝導に関して偏微分方程式

$$\partial v / \partial t = x\,(\partial^2 v / \partial x^2 + \partial^2 v / \partial y^2) \qquad (2)$$

が成り立つ。但し、ｖは温度、ｔは時間、ｘは熱拡散率である。定常状態では、$\partial v / \partial t = 0$であるから、（２）式はｖに関するＬａｐｌａｃｅ方程式に帰着する。そこで、図１の単位セルＡ中の電位分布を求めるために、均一な２次元熱伝導媒体の中に置かれた完全導体の球を考え、媒体と球の境界での熱流束を両者の温度差の関数（電流・電位特性に相当）で表わし、さらに完全導体球の熱収支の式をもちいて、（２）式の定常解を求めた。

３．結果

実際の計算では導体球の中心を原点とする極座標（ｒ，θ）を用い、差分法により単位時間ステップ毎のｖ（ｒ，θ）を順次計算し、定常状態に収束するまで繰り返した。図２はカソード反応が拡散律速、アノード反応の過電圧が零の場合について得られた単位セル中の電位分布の計算例である。

この方法は、電極面での境界条件が前もって決まらないような電気化学系に一般に適用できるものと思われる。

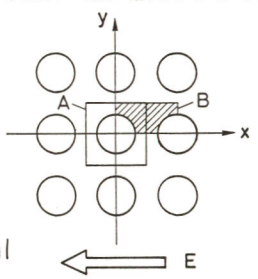


図１

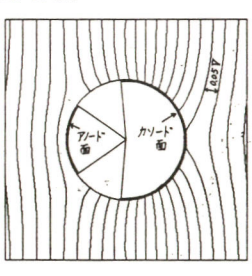


図２

Akira Katagiri, Yoshinori Miyazaki

✻✻✻ 協　賛　広　告 ✻✻✻

NF ユニーク&オリジナル
NF ELECTRONIC INSTRUMENTS

ここでも活躍、S-5720C

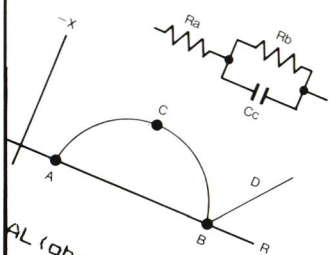
ケミカル・インピーダンス測定システム8501



●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)

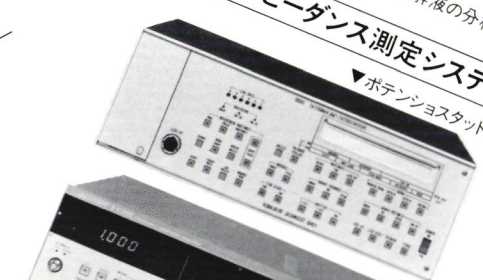
〈アプリケーション例〉金属腐蝕の解析/電池の性能評価/塗装・塗膜の特性分析/誘電体、電解液の分析etc.

〈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
1k -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

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

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。

大阪曹達の新素材

ニオブ酸リチウム単結晶 ($LiNbO_3$) / **SAW & オプト材料** 電子&光の分野での無限の可能性

モーフィット (Mhofit®) / **異方導電性接着剤** 多接点精密回路の一括接続

アミフレックス (Amiflex®) / **フレキシブル配線材料** DAP樹脂系 はんだ付可能&低コスト

大阪曹達株式会社 電子材料開発部

〒550 大阪市西区江戸堀1丁目10－8

TEL 06－443－5764 FAX 06－443－5079

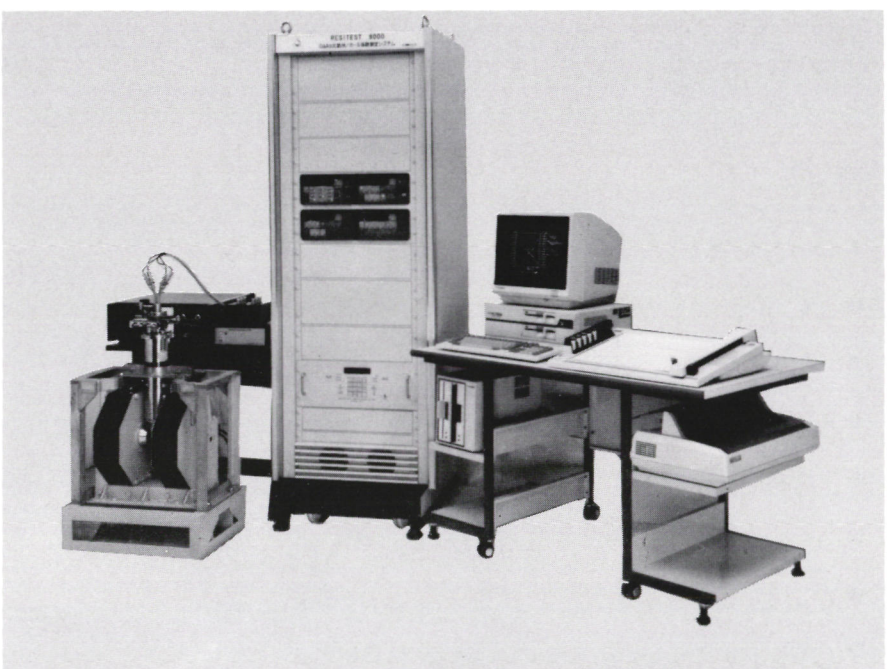
比抵抗/ホール係数測定の自動化要求にお応えします。

低抵抗から半絶縁性試料にまで対応

Resitest8000は比抵抗（van der Pauw 法およびバー・タイプ)およびホール電圧の完全自動測定システムです。
電極間抵抗値換算で$10^{12}\,\Omega$までの高抵抗試料を高精度、高速で試験致します。半絶縁性化合物半導体やシリコン酸化膜の評価用として威力を発揮します。

完璧なソフトウェア

Resitest8000に含まれるソフトウェアパッケージでは温調器、マグネット出力コントロールを含むすべての試験条件をプログラムでき比抵抗、ホール電圧の測定からホール係数、ホール移動度、キャリア濃度の算出、更にはそれらの温度依存性のグラフィック出力まで得られます。



比抵抗/ホール係数測定システム
RESITEST8000型

KEITHLEY

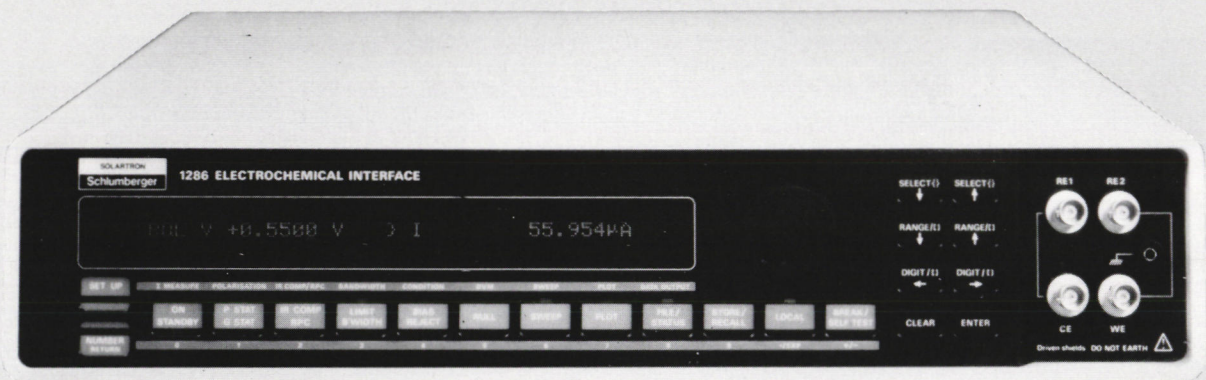
東陽テクニカ

株式会社 東陽テクニカ エレクトロニクス事業部 第6営業部
〒103 東京都中央区日本橋本石町1-2(大東ビル) ☎03(243)0331

大阪☎06(262)3471 水戸☎0292(73)3421 筑波☎0298(51)1366 横浜☎045(314)0781 名古屋☎052(772)2971
代理店：静岡県 東海理機株式会社☎0542(46)5161 長野県 高山理化精機株式会社☎0263(35)1111

技術で飛翔|[東陽テクニカ]

ポテンショ/ガルバノスタットは 今やインテリジェント

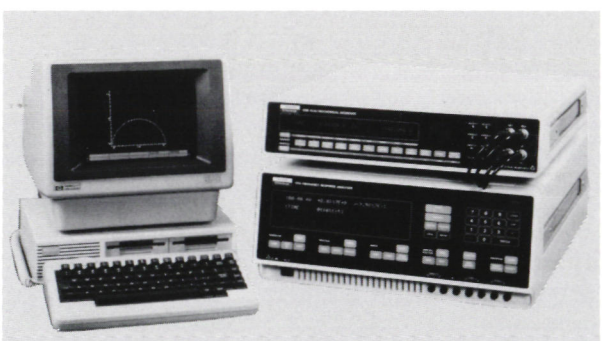


SOLARTRON社1286型は 従来のイメージを打破したポテンショ/ガルバノスタットです。マイクロプロセッサによるインテリジェントな機能は新たな実験を可能にします。

■下の写真はボルタンメトリ/ACインピーダンス計測の両方をカバーする分析システムです。電気化学技術者の皆様の為に「ケミカル分析パッケージ」を用意しています。

特 徴

- 信号制御周波数帯域　：DC～1MHZ
- DCポラライゼージョン電流：±2.0A
- プログラマブルポテンショスィーパー内蔵
- 参照電極入力インピーダンス：10GΩ以上
- IR補正機能/リアルパートコレクション機能付
- デュアルDVM(各5.5桁)及タイマー付
- 450組データを記憶するファイル内蔵
- GPLB/RS232-Cポート標準装備
- HPGLによるプロッタ直接出力



インテリジェント　GPIB RS232C

ポテンショ／ガルバノスタット

1286型

SOLARTRON
Schlumberger

東陽テクニカ

株式会社 東陽テクニカ エレクトロニクス事業部 第6営業部
〒103 東京都中央区日本橋本石町1-2(大東ビル)☎03(243)0331
大阪☎06(262)3471　水戸☎0292(73)3421　筑波☎0298(51)1366　横浜☎045(314)0781　名古屋☎052(772)2971
代理店：静岡県 東海理機株式会社☎0542(46)5161　長野県 高山理化精機株式会社☎0263(35)1111

バイオテクノロジーの研究開発を支援する　島津

島津バイオテクノロジー機器

高電圧パルスによる遺伝子導入

島津遺伝子導入装置

GTE-1



高電圧パルスによる遺伝子導入は，他の方法にくらべ，導入効率が高く，広範囲の細胞を対象に遺伝子導入ができます。

電気融合法による

島津細胞融合装置

SSH-1



細胞の種類などにより，きめ細かい融合プログラムが設定でき，そのプログラムどおり全自動で制御できる，電気刺激を利用した細胞融合装置です。

細胞操作の自動機能をもつ

島津マイクロマニピュレータ システム

MMS-10



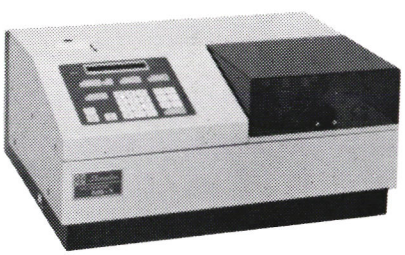
自動機能をもったマイクロマニピュレータで，細胞操作だけでなく，注入液量などの情報も得られます。

ブロック合成によって,確実・迅速・高収率なDNA合成

島津・湧永 共同開発

島津自動DNA合成装置

NS-1

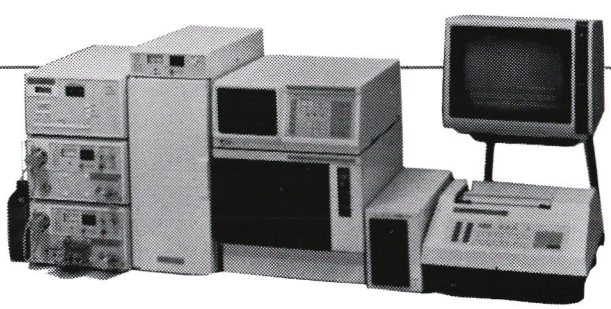


NS-1は，ダイマ試薬を用いることのできる世界で初めての自動DNA合成装置で，リンカ，プライマ，プローブ等を手軽に合成できます。

たん白・DNAなどの分離・分取システム

島津高速液体クロマトグラフ

BIO-LC システム



たん白質・酵素・ペプチド・PTHアミノ酸・核酸など，微量試料の高感度分析から，セミ分取まで，多様な分析用途に対応できます。

島津製作所

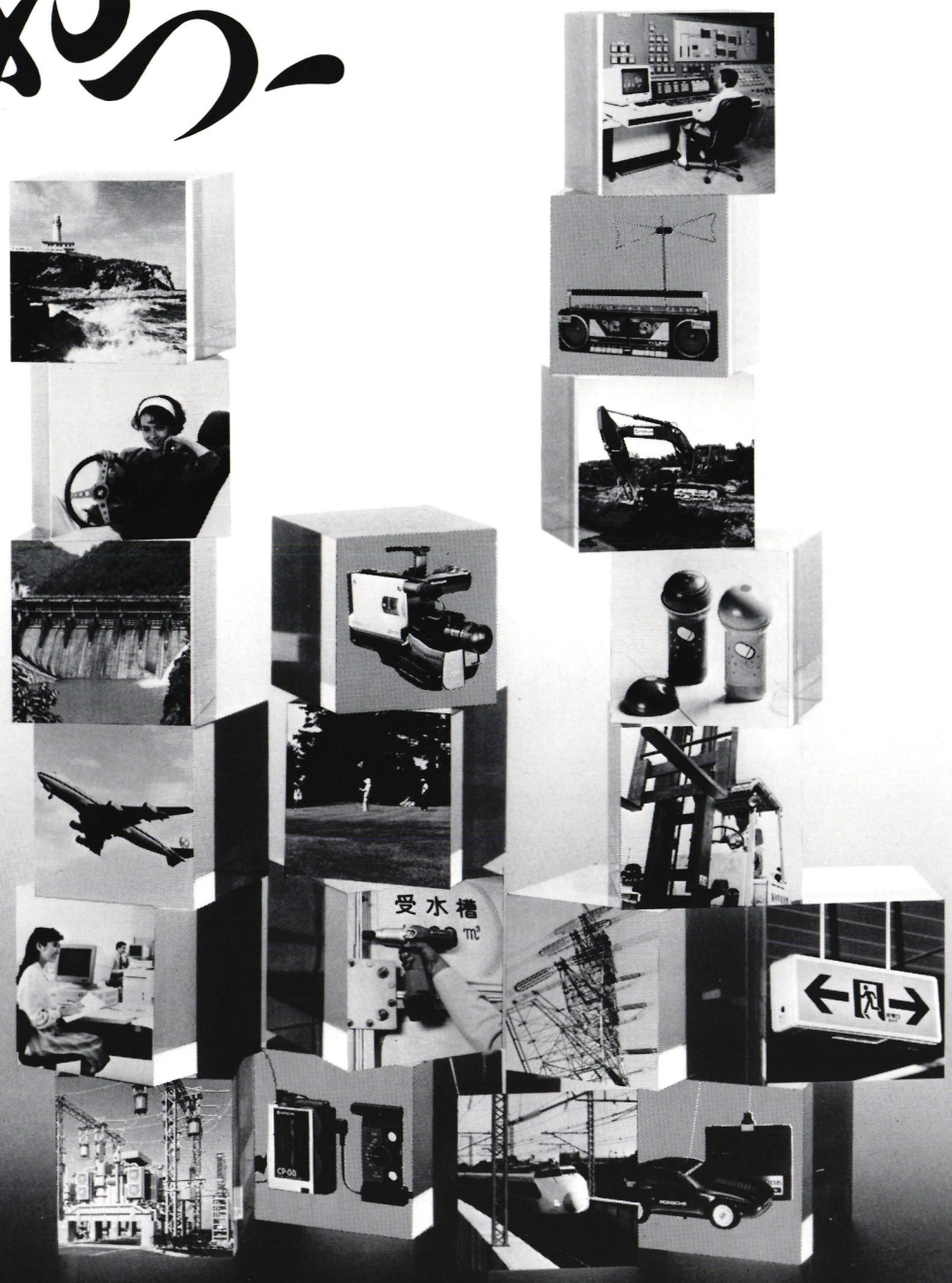
604 京都市中京区西ノ京桑原町1　(075)823-1311

● お問合せはもよりの営業所へ

東京346-(官公庁担当)5621・(大学担当)5631・(メディカル担当)5656・(会社担当)5850●土浦51-8511●横浜311-4105
本郷815-6721●新潟240-2621●大阪373-(官公庁・大学担当)6550・(メディカル担当)6547・(会社担当)6609●高松34-3031
京都811-8191(官公庁・大学担当)・823-1311(会社担当)●福岡271-(官公庁・大学担当)0332・(メディカル担当)0333・(会社担当)0335
大分36－4226●名古屋565－(官公庁・大学担当)7521・(メディカル担当)7525・(会社担当)7575
広島 248－4311●出雲 23－4332●仙台 221－6231●札幌 231－8811●神戸 331－9661

HITACHI

こんなところにも！



ちょっと驚かれるかも知れません。これが、ぜんぶ私たち新神戸電機の守備範囲。さらに数えあげるときりがありません。
定評あるカーバッテリーから、各種蓄電池、電源装置、プリント配線用銅張積層板、プラスチック成形品…
加えて応用製品としてのゴルフカートシステムまで。「蓄電池」「電子機器」「樹脂」を3本柱として、新神戸電機のハイテクノロジーは、
きわめて多彩に開花しています。たとえば、いまあなたがお乗りのクルマにも、
お隣の方がお持ちのカメラにも、私たちの製品が息づいているのです。より大きな未来に向けて。
日立グループの一員として、いっそう技術を磨き続ける新神戸電機に、ご注目ください。

KOBE

日立グループの一翼をになって　新神戸電機株式会社
本社/東京都新宿区西新宿2-1-1（新宿三井ビル内私書箱第218号）〒163
TEL (03)344-2811

信頼の計測技術を創造する

TOA

ローコストでシステムアップ
パーソナルタイプのIC & HPLC

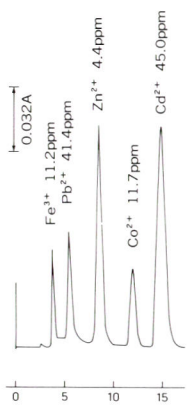
無機陰イオンから アルカリ金属イオン アルカリ土類金属イオン
有機酸イオン さらに重金属イオンまで 高度分析ソフトでお応えします。

198万円からのICシステム

イオンクロマトグラフ ICA-3000

試料分析受付中

新製品



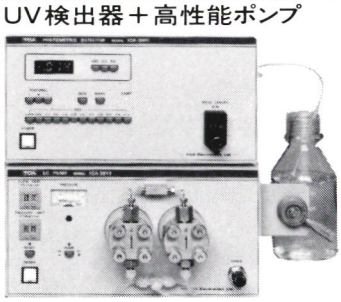
重金属分析システム

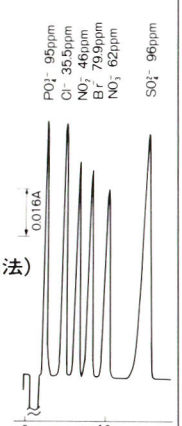
UV検出器＋ポストカラム装置＋高性能ポンプ
重金属イオン(ポストカラム法)



イソクラティックシステムⅠ

UV検出器＋高性能ポンプ

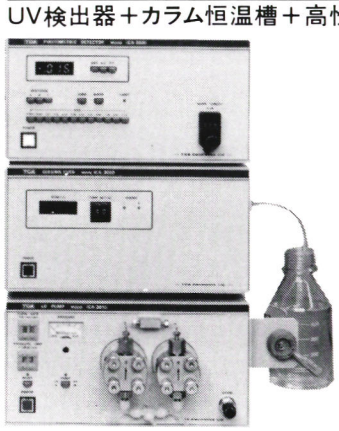


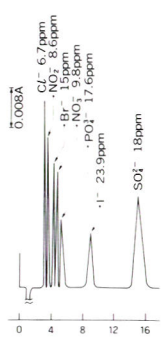


無機陰イオン
アルカリ金属イオン
アルカリ土類金属イオン
有機酸イオン
重金属イオン(プレカラム法)

イソクラティックシステムⅡ

UV検出器＋カラム恒温槽＋高性能ポンプ

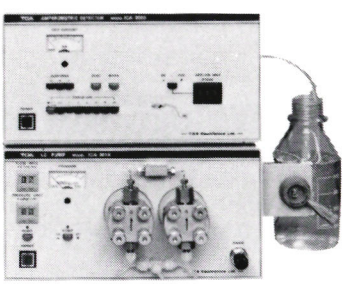


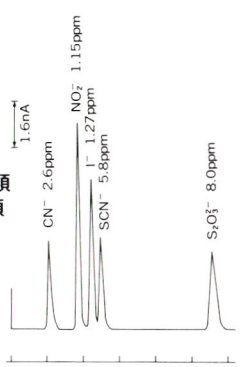


よう素イオン
チオシアンイオン
チオ硫酸イオン等

ECDシステム

電気化学検出器＋高性能ポンプ



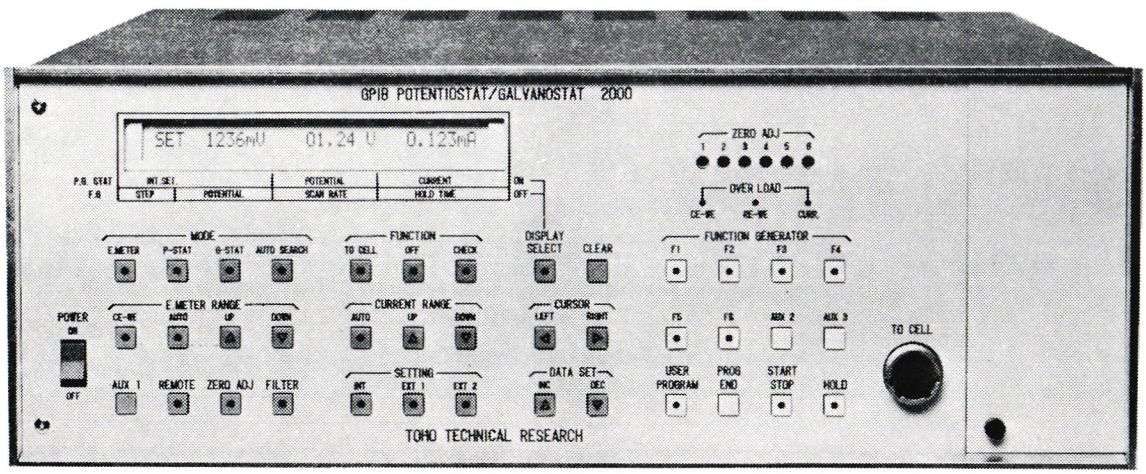


CN^- ・ SO_3^{2-}
SCN^- ・ NO_2^-
I^- ・ $S_2O_3^{2-}$
カテコールアミン類
インドールアミン類

本社・工場＝〒160 東京都新宿区高田馬場1-29-10 ☎03(202)0211(大代表)
営業所＝札幌☎011(726)9859/仙台☎0222(91)1676/筑波☎0298(57)4091
名古屋☎052(231)2291/大阪☎06(338)7852/広島☎0822(44)6419/九州☎093(551)0588

東亜電波工業株式会社

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

日亜のポテンショスタット及び応用機器
電気化学測定装置

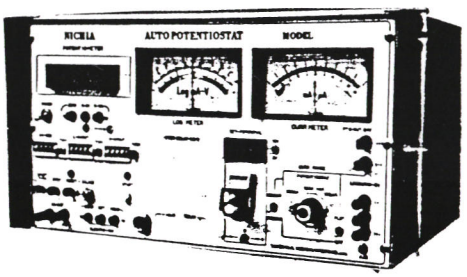
POTENTIO/GALVANOSTAT

腐食測定システム　高精密測定用CP型

全自動分極

POTENTIO	GP-100	GP-250	GP-255	GP-105	GP-5A	GP-1A	GP-1A	741-2	CP-E5
最大出力電圧	±1A	±2.5A	±2.5A	±1A	±5A	±10A	±1A	+200mA	±1A
	25V	25V	50V	50V	±25V	±25V	±24V	±15V	±34V
入力抵抗	$10^{12}\Omega$以上	$10^{12}\Omega$以上	$10^{12}\Omega$以上	$10^{12}\Omega$以上	$10^{11}\Omega$以上	$10^{11}\Omega$以上	$10^{12}\Omega$以上	$10^{9}\Omega$以上	$10^{12}\Omega$以上

＊CP型は2重安定化電源付き，精度（0.05mV）



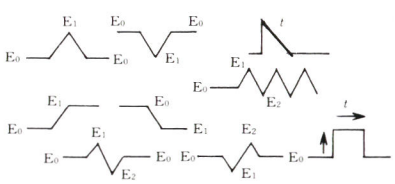
●以上の機種以外、特別注文も御受け致します。御一報いただければ技術員を派遣致します。

●その他、附属機器として**設定電位自動加減装置・対数変換器・液抵抗補正器・クーロ・メーター・エレクトロ・メーター・XY記録計・A・B・電解槽・ファンクション・ジェネレーター・無抵抗電流計・定電流パルス発生器・腐食計・ポテンショ用ロックインアンプ装置(インピーダンス測定)**

●高入力ポテンショスタット$10^{14}\Omega$も製作(±10mA)・回転リングデスク電極装置 他

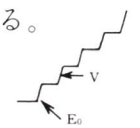
新製品　ファンクションゼネレーター ES-51

出力波形
- (1)単発三角波
- (2)連続三角波
- (3)ランプ波
- (4)一周期三角波



- (4)-2ノコギリ波・方形波
- (5)階段状波形左記(1)−(4)までの波の電位が階段状になる。

0～9段・0～99段
（パルスユニット別途）

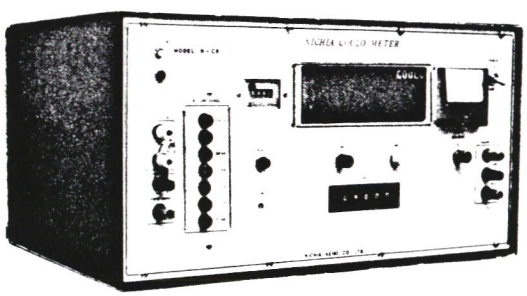


1. S-K3型
2. S-5R型　電位設定範囲：(a)±5V、(b)±10V
3. ES-51D　電位走査速度(V)：当り0.001sec～999000sec/1mV：当り0.01sec～9999sec 2種

新製品　デジタルクーロメーター N-CR

401型
- 測定範囲　0.1μC～999999999C
- 精度　0.5%　±1digit
- 電流レンジ　10A、1A、0.1A、10mA、1mA、0.1mA、電圧積分、外付分流器、8レンジ（10A以上は分流器を外付すれば測定可能）
- 応答速度　1000digit/sec、100digit/sec、(2種)

406型
- 104HR／±入力型
- 入力電圧降下　100mV
- プリセット　加算6桁、減算6桁　4・4
- 測定機能　加減算自動切換、加算、減算(指定)
- 出力　デジタル出力　BCD4桁(指定)
- DC出力　最大10V



N－CR401

HT-ES7
電極電位計高入力$10^{14}\Omega$

H-100
全自動分極装置

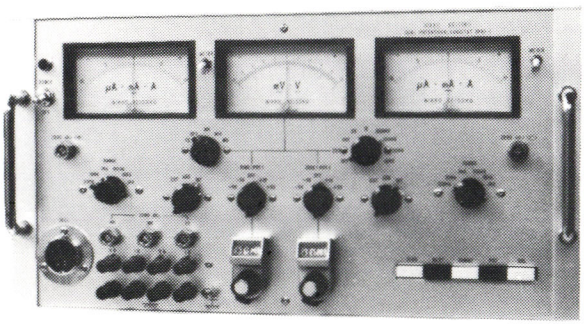
HTE-5
多点式孔食試験器
ポテンショスタット(5ヶ所用)

有限会社
日亜計器製作所

本社　大阪府吹田市南金田2丁目4番20号　電話(06)386-0936
工場　大阪府吹田市南金田2丁目4番20号　電話(06)385-0489
本社営業部　大阪府吹田市南金田2丁目4番20号　電話(06)386-0936
大阪工場

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

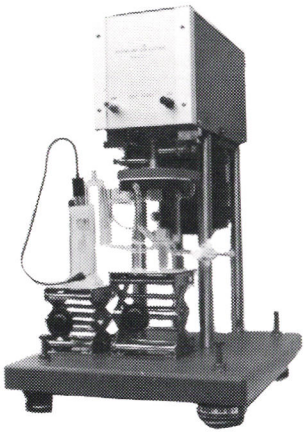
回転リング・ディスク電極上で起る反応、すなわち定電流および定電位電解反応の制御および測定が容易に行なえます。リング電極およびディスク電極の電位や電流(ディスクのみ)をそれぞれ独立に制御できますので、ディスク電極上で生成した電解生成物や反応中間体のボルタモグラムが、リング電極上で *in-situ* に測定できます。

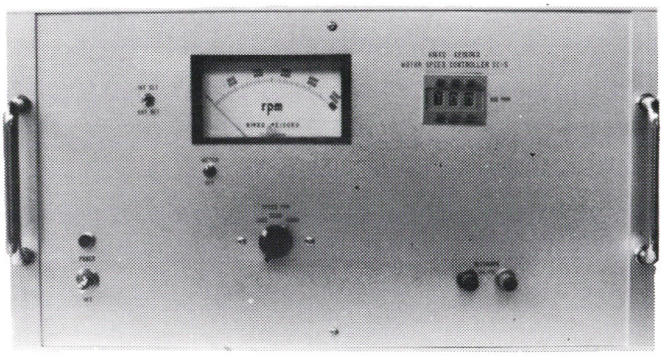
例えば、本器デュアルポテンショガルバノスタットは回転リング・ディスク電極を使用して、下記のような実験を行なう際に非常に有効です。

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

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 mmφ，50 mmφ，70 mmφ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 μVP－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 mmφ，50 mmφ，70 mmφ）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

NCK

限りなく、品質を追求します。

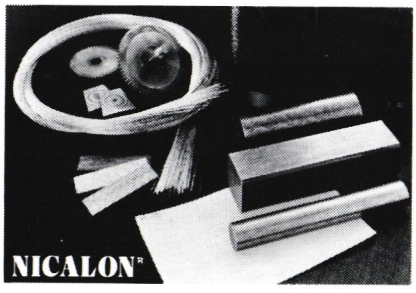


（黒鉛結晶構造）

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　〒939-22富山県上新川郡大沢野町高内27　☎0764-67-1061
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

maxell®

つねに時代に先がけ
革新の電池を送り出してきたマクセル。
今、スーパーリチウム電池で
エレクトロニクス時代の電源ニーズを
見事に先取り。
ますます充実してきたマクセルの技術と、
豊富なラインアップにご注目ください。



未来への先鋒。

技術と品質を誇る、マクセル電池の豊富なラインアップ。

DRY BATTERIES 乾電池

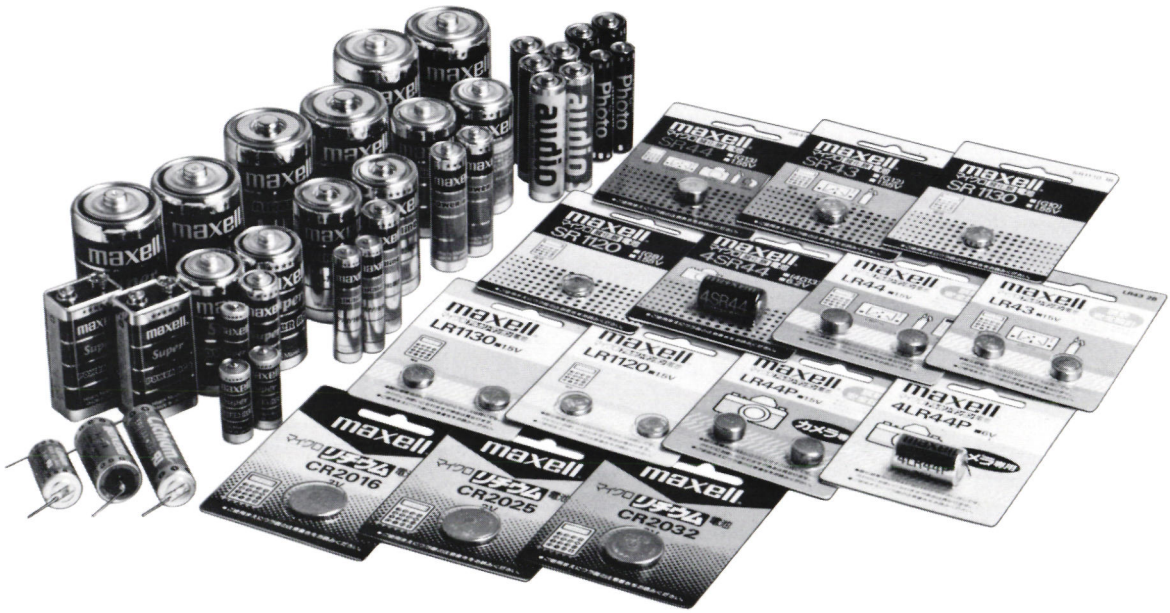
乾電池に求められる3つの特性、"より大きな放電容量""すぐれた保存特性""液もれのないこと"をマクセルは追求して、高品質で保存性、経済性にすぐれた《スーパー・パワーエース》を生み出しました。もちろん、パワーエースをはじめ、マンガン乾電池、アルカリ乾電池、オーディオ専用乾電池、フォトアクセサリー専用乾電池もマクセルの卓越した技術の結晶であり、品質の確かさは世界で高い評価を得ています。

MICRO BATTERIES マイクロ電池

国産メーカーで初のマイクロ《酸化銀》電池を量産化した実績と、先進技術が生きているマクセルのマイクロ電池。液もれしない独自の構造と、60℃の高温から−20℃の低温まで高性能を発揮するパワフルさが、電子メカの心臓部を確かに支えます。マイクロ《酸化銀》電池、マイクロ《アルカリ・マンガン》電池は、多くの精密機器メーカーから折り紙をつけられた高品質、高信頼性を誇っています。

Lithium BATTERIES リチウム電池

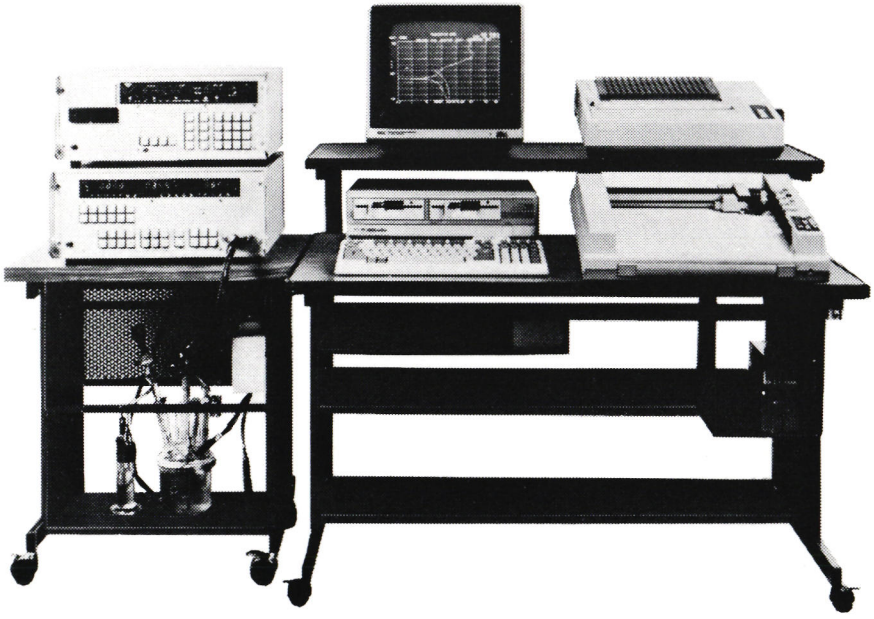
マクセルの先進技術がつくり上げたスーパー・リチウム電池は、これまでのリチウム電池の概念を超える画期的なものです。3.6Vの高電圧を実現し、しかもER6の場合20μAの放電で、約10年間にわたって放電末期までフラットな放電電圧を誇ります。さらに、−55℃〜+85℃という作動温度範囲も従来の電池の追随を許さないものです。スーパー・リチウム電池。まさにスーパーの名にふさわしい高性能です。



●カタログのご請求は、〒103 東京都中央区本町2-1-7タケダ本町ビル 日立マクセル株式会社電池担当まで TEL(03)241-9736

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

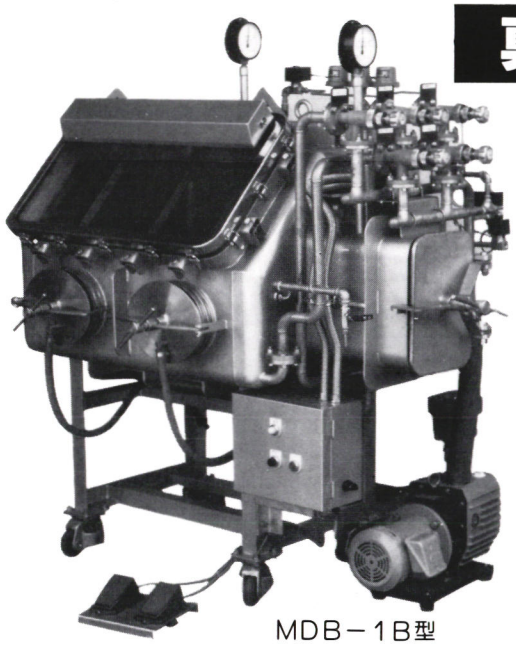
本　　社	東京都目黒区碑文谷4—22—13	TEL 03（716）3235	FAX 03（793）8787
大阪営業所	大阪府茨木市蔵垣内1—2—10	TEL 0726（26）6441	FAX 0726（26）2864
工　　場	神奈川県厚木市上依知上の原3028	TEL 0462（85）1014	FAX 0462（87）3357

HD 北斗電工株式会社
（電気化学協会特別維持会員）

エレクトロニクス
マテリアル
ファインケミカル
バイオテクノロジー 等

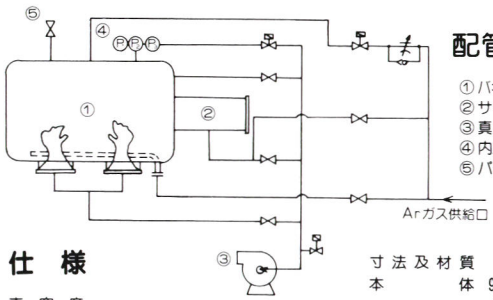
各種産業分野・研究分野に貢献しています！

真空置換型グローブボックス



MDB－1B型

空気中では、不安定な個体、粉体、放射性及きわめて毒性の強い物質等の作業用として、本装置内を真空ポンプで短時間に強制排気後所要の不活性ガス（N_2、Ar、He、ドライエアー）を常圧まで注入しガス雰囲気中に於いてグローブを介して作業を可能にします。品物の出し入れに関しては、サイドボックスを介して行います。又、ガス循環精製装置を、組込む事によりクリーン状態を保持します。



配管フローシート

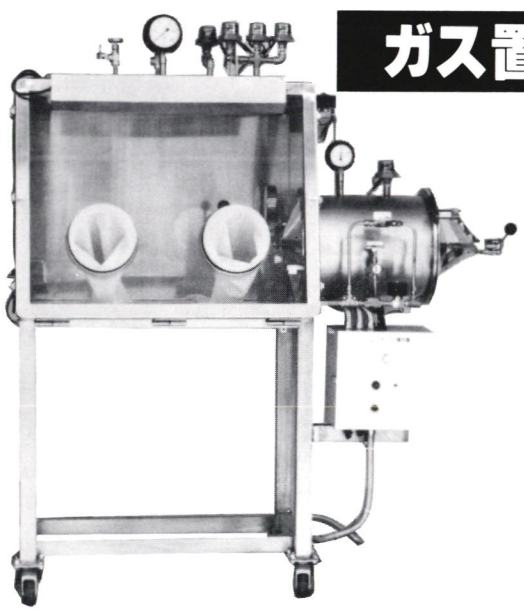
①バキュームグローブボックス本体
②サイドボックス装置
③真空ポンプ
④内圧調整器
⑤パージバルブ

仕　様

真空度	
本　体	13.3Pa（1×10-1 Torr）以下
サイドボックス	6.65Pa（5×10-2 Torr）以下

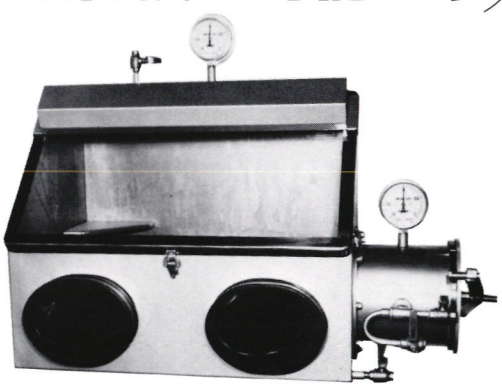
寸法及材質	
本　体	900㎜L×700㎜W×580㎜H SUS－304
サイドボックス	500㎜L×225㎜W×320㎜H SUS－304

ガス置換型グローブボックス



●寸法：DBO－1型　本体　900㎜L×650㎜W×700㎜H
サイドボックス　400㎜L×267㎜φ（250A）

サイドボックスのみ真空置換が可能です



●寸法：SDB－1A型　本体　750㎜L×550㎜W×560㎜H
サイドボックス　200㎜L×216.3㎜φ（200A）

営業品目

バキュームグローブボックス
ガス循環精製装置
特殊型グローブボックス
バキュームブレンドドライヤー
真空乾燥機・遠赤外線真空乾燥機
クリーンルーム

MIWA　株式会社 **美和製作所**

大阪府摂津市鶴野3丁目9番1号　〒566
TEL(0726)35－5518㈹
FAX(0726)35－2847
東京　TEL（03)473－2566

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50)
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)1497
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

電気化学協会第54回大会
講演要旨集

6,000円
昭和62年3月30日印刷
昭和62年4月5日発行

編集　**電気化学協会第54回大会実行委員会**
発行　東京都千代田区有楽町1-12-1新有楽町ビル
社団法人　電気化学協会
〒100　電　話 03−214−6001, 6002
郵便振替　東京7−55579番
印刷　**㈱セイエイ印刷** 大阪市城東区蒲生2-10-33
電　話 06−933−0521

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。


The Electrochemical Society of Japan