

講演要旨集

電気化学協会

第 55 回 大 会

1988. 東京

電気化学協会第55回大会

講 演 要 旨 集

昭和63年4月5日(火)～7日(木)

東京工業大学工学部

東京都目黒区大岡山2-12-1



電気化学協会第55回大会プログラム

1988年4月5日(火)~4月7日(木)

東京工業大学工学部(東京都目黒区大岡山2-12-1)

	第1日・4月5日(火)	第2日・4月6日(水)	第3日・4月7日(木)
A会場	(9:00~9:45) エネルギー化学 A101~A103	(9:15~12:30) 電池 A202~A214	(9:00~12:30) 電池 A301~A314
	(9:45~17:15) 電池 A104~A133		(13:30~16:30) 固体電気化学 A319~A330
B会場	(9:00~12:45) 電析・表面処理 B101~B115	(9:00~12:45) 化学センサ B201~B215	(10:00~12:30) 電子デバイス・材料 B305~B314
	(13:30~18:00) 化学センサ B119~B136		(13:30~16:30) シンポジウム 「超伝導セラミックスの現状と将来展望~一周年を迎える~」 BS1~BS4
C会場	(9:00~17:30) 光電気化学 C101~C134	(9:00~10:15) 光電気化学 C201~C205	(10:00~11:15) 電気化学測定法 C305~C309
		(10:15~12:30) 電子デバイス・材料 C206~C214	(11:15~17:00) 工業電解 C310~C332
D会場	(9:00~17:30) シンポジウム 「腐食系電気化学の捉え方」 D101~D110, DS1~DS6	(9:30~12:30) 機能性電極 D203~D214	(9:00~17:00) 機能性電極 D301~D332
E会場	(9:00~10:45) 有機電気化学 E101~E107	(9:00~13:00) 電子デバイス・材料 E201~E216	(9:00~10:15) 機能性膜 E301~E305
	(10:45~12:30) 生物電気化学 E108~E114		(10:15~17:00) 生物電気化学 E306~E332
	(13:30~17:15) シンポジウム「バイオエレクトロニクス・分子エレクトロニクス」 ES1~ES5		
F会場	(9:00~18:00) 電気化学反応 F101~F136	(9:00~10:00) 溶液化学 F201~F204	
		(10:00~12:30) 溶融塩 F205~F214	
G会場		(14:00~17:00) 各賞表彰、武井賞・棚橋賞受賞講演 第7回加藤記念講演会	
懇親会会場		(18:00~20:00) 工学部・ケータリング	

A会場

第1日・4月5日(火)

【エネルギー化学】

(9:00~9:45)

A101. ガス拡散電極を用いた水素精製(山梨大工) 古屋長一,

°金沢旬宣

A102. 電磁推進船へのガス拡散電極の適用(山梨大工) 古屋
長一, °武田智裕

A103. Membranes and thin films—their scientific foundations and industrial applications II. (京大工) Sardar K. Bahador

【電池】

(9:45~10:45)

A104. 溶融炭酸塩型燃料電池アノードの圧縮クリープ特性
(富士電機総研) °清水一志, 西原啓徳, 小関和雄, 仲西恒雄

A105. 複合セパレータを用いたPAFCセル構成の検討(日立日立研・国分工場) °曾根勇, 魚住昇平, 幹淳, 堤泰行, 嶽本俊明

A106. 高圧特性の検討—溶融炭酸塩型燃料電池の開発(12)
(日立日立研) °曾根勇, 幹淳, 竹内将人

A107. 硫酸型燃料電池の改良—耐食性カーボンの使用(山梨大工) °古屋長一, 利根川英美

(10:45~11:45)

A108. 溶融炭酸塩型燃料電池用Ni多孔質電極—ドクターブ
レード法に於る製造条件と細孔分布・電極特性(その2)
(山梨大工) 渡辺政広, °高尾真史, 並川芳昭

A109. 溶融炭酸塩型燃料電池の加圧運転特性(電力中研, 三
菱電機) °神後直樹, 伊崎慶之, 麦倉良啓, 早坂孝雄, 渡辺
隆夫, 堀内長之, 村橋俊明, 佐藤一直, 漆畠広明, 前田秀雄

A110. 溶融炭酸塩型燃料電池負極材料の開発(川崎重工)
°寺田誠二, 永井千秋, 伊東速水

A111. 溶融炭酸塩型燃料電池用アノードのクリープ特性改善
—溶融炭酸塩型燃料電池の開発(第11報)(日立日立研)
°岡田秀夫, 岩瀬嘉男, 三次浩一, 黒江聰, 竹内将人
(11:45~12:30)

A112. 溶融炭酸塩型燃料電池におけるセパレータ材料の高温
耐食性について(大工試, 神戸製鋼) °柳田昌宏, 宮崎義憲,
棚瀬繁雄, 谷本一美, 児玉皓雄, 堀井雄二, 山根朗義, 鳥井
康司

A113. 溶融炭酸塩型燃料電池の加圧特性(大工試) °谷本一
美, 宮崎義憲, 柳田昌宏, 棚瀬繁雄, 児玉皓雄

A114. 溶融炭酸塩型燃料電池の電解質保持材料の探索(大工
試, 川崎重工) 谷本一美, 宮崎義憲, 柳田昌宏, 棚瀬繁雄,
児玉皓雄, °森本勝哉

(13:30~14:30)

A119. 溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの溶解度(その3)
—低CO₂分圧での挙動—(横浜国大工) °光島重徳, 神谷
信行, 太田健一郎

A120. 溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの溶解度(その4)

—Li₂CO₃(42.7mol%) / K₂CO₃(57.3mol%) 中での挙動—
(横浜国大工) °加藤茂実, 光島重徳, 神谷信行, 太田健一郎

A121. 複合電着被覆法による, MCFC用ガス拡散型多孔質
電極の特性(東北大工) °工藤貴司, 垣沢貴夫, 内田勇

A122. 溶融炭酸塩中のガス溶解度の測定(I)(東北大工) °増
田祐治, 内田勇
(14:30~15:30)

A123. 溶融炭酸塩中の種々の金属のredox挙動(東北大
工) °内田勇, 滝沢孝一

A124. メタノール酸化白金電極-CO酸化触媒による高活性
化(北大触研) °延与三知夫, 西村勝憲

A125. 溶融炭酸塩型燃料電池の開発(9) SUS310Sの腐食
(三菱電機) °藤田洋司, 森絵里子, 漆畠広明, 佐藤一直,
村橋俊明, 倉本一雄, 横山一男

A126. リン酸型燃料電池におけるガス拡散電極の諸特性—電
極のぬれと分極パラメータの酸素分圧依存性(三菱電機) °荒
金淳, 村橋俊明
(15:30~16:30)

A127. 空冷式リン酸型燃料電池の特性(XIV)(東電開発研·
新東京火力, 三洋電機) 岡本經宏, 小林英雄, 田島収, °鷺
見晋吾

A128. 溶融炭酸塩中におけるO²⁻/½O₂(Au)三相帶電極反
応(東工大工) °高木晴之, 沼田博雄, 大野渉, 春山志郎

A129. 溶融炭酸塩および塩化物型燃料電池における酸素還元
反応(東工大工) 高木晴之, °沼田博雄, 大野渉, 春山志郎

A130. 中低温作動のA1/FeS₂型溶融塩二次電池の開発(東
理大理工) 高見則雄, °小浦延幸
(16:30~17:15)

A131. ナトリウム-硫黄電池の短絡特性(日立日立工場)
°川本広行, 日下部康次

A132. ナトリウム-硫黄電池の正極における多硫化ナトリウ
ムの二次元分布解析(日立日立工場) 川本広行

A133. Na/Se(IV)電池における正極集電子材料の研究(九
工大工) °盛満正嗣, 松永守央, 小川清明, 細川邦典
(17:15~18:00)

第2日・4月6日(水)

【電池】

(9:15~10:15)

A202. 電解二酸化マンガン(EMD)の表面構造と電気化学
的特性(その2)比表面積・状態分析とその温度特性(同志
社大工, ケースウエスタンリザーブ大) 山下正通, 竹村英昭,
°井出雅之, 小西一有, 小沢昭弥

A203. 亜鉛-臭素電池の内部抵抗(大工試, 明電舎, 阪工大)
°樋口俊一, 高橋祥夫, 脇内健一郎, 藤井利宣, 小川充茂,
西川治良

A204. アルカリ電池用汞化亜鉛合金における水銀の拡散挙動
(松下電池技研) °三浦晃, 高田寛治, 岡崎良二, 小川博
通

A205. SOFC酸素極反応の酸素分圧依存と速度論的検討

(横浜国大環境研, 三菱重工基盤研) 水崎純一郎, 田川博章,
常吉紀久士, 森 一剛, °沢田明宏

(10:15~11:15)

A206. 金属-空気電池用ガス拡散電極の検討(九大総合理工)
°上村賢一, 清水陽一, 三浦則雄, 山添 鼎

A207. 多孔性電極における触媒担体の界面状態と電極活性の
関係(新潟大工・大院自然科学)坂口雅一, °佐藤峰夫, 上
松和義, 坂田豊人, 佐藤義和

A208. Pd, Pt電極上のHCHO陽極酸化と表面吸着種-IR
とDEMSによる検討(北大触研) °西村勝憲, 国松敬二,
大西隆一郎, 延与三知夫

A209. セリア系固体電解質を用いた燃料電池における発電特
性(九大総合理工) °荒井弘通, 江口浩一, 八尋秀典, 井上
高教, 瀬戸口稔彦

(11:15~12:30)

A210. 平型固体電解質燃料電池の開発:セパレータ材料(化
技研) °川田達也, 横川晴美, 土器屋正之

A211. ポリマー電極の自己放電機構の検討(古河電工横浜研,
東電技研) °篠崎研二, 株本 昭, 渡辺恭史

A212. ポリピロール/ポリアズレン共重合膜の電気化学的特
性およびリチウム二次電池正極材料としての可能性(早大理工,
日本女子大工) 逢坂哲彌, 直井勝彦, °上山健一, 井
谷孝治, 坂本桂子, 八鍾洋子, 中村節子

A213. Li-MnO₂一次電池用最適CMDの合成とその特性
(ソニー-エナジーテック, 有明高専, 長岡技科大) °永浦
亨, 永峰政幸, 宮本信明, 田辺伊佐雄

A214. 酸化グラファイトから合成されるフッ化グラファイト
の正極特性(京大工) °中島 剛, 守家浩二, 萩原理加, 渡
辺信淳

第3日・4月7日(木)

【電池】

(9:00~10:00)

A301. 非晶質V₂O₅のLi拡散特性(NTT電子応用研, 阪
大産研) °岡田重人, 桜井庸司, 山木準一, 杉本昭治, 浅井
彪, 河合七雄

A302. MmOn-V₂O₅系超急冷ガラスのリチウム電池正極特
性(阪府大工) °町田信也, 渕田麗子, 南 努

A303. ニッケルシェブレル相硫化物を正極とするリチウム二
次電池(東工大工) °内田 隆, 丹上雄児, 脇原将孝, 谷口
雅男

A304. リチウム電池用N-配位有機金属錯体電極の放電特性
(岩手大工) °熊谷直昭, 熊谷信子, 丹野和夫
(10:00~11:15)

A305. ポリピロール正極の充放電挙動に及ぼす電解液の影響
(山口大工) °森田昌行, 茂刈正志, 松田好晴

A306. リチウム電池用電解液の検討(NTT研究所) °鳶島
真一, 荒川正泰, 山木準一

A307. 各種LiAsF₆電解液におけるリチウム析出形態(NT
T研究所) °吉松 勇, 平井敏郎, 山木準一

A308. EC / 2 Me THF混合溶媒系電解液の電気化学的特性

の検討(NTT研究所) °荒川正泰, 鳶島真一, 平井敏郎,
山木準一

A309. 酸化コバルト電極へのリチウムのインターラーショ
ン(阪大工) °森下展安, 岩倉千秋, 米山 宏
(11:15~12:30)

A310. FeOCl CT錯体を正極活性物質に用いたリチウム二次
電池に関する研究(京大工) 金村聖志, °藤原雅史, 竹原善
一郎

A311. VO₂-MoO₂系複合酸化物へのリチウム挿入反応(慶
大理工) °黒河宏史, 村主欣久, 美浦 隆, 岸 富也

A312. リチウム二次電池正極剤としての電解二酸化マンガン
(佐賀大理工) °栗本 浩, 出田右文, 中村博吉, K. ホルツ
ライトナー, 芳尾真幸

A313. 鉛蓄電池正極での応反分布のシミュレーション(東理
大理工) 小浦延幸, 高見宣行, °山岡充典

A314. 硫酸中での二酸化鉛皮膜の安定性に及ぼす膜組成の影
響(京大工) °金村聖志, 川並 真, 竹原善一郎

【固体電気化学】

(13:30~14:30)

A319. ZrO₂-YF₃-YO_{1.5}系における立方および正方固溶体
の生成(東工大工材研) °吉村昌弘, 岡野知水, 宗宮重行

A320. 正方晶安定化ジルコニアの導電率(三重大工) °河野一
重, 山本 治, 上松二光, 武田保雄, 管野丁次

A321. 多価カチオン導電性固体電解質に関する研究(2) Zn-
Zr-PO₄系(名工大) °上林祥浩, 池田章一郎, 伊藤 要

A322. 塩化鉛(II)-塩化リチウム, 一塩化ナトリウム各混合
系の導電率の温度依存性(東北工大) °新関良夫, 高木 修
(14:30~15:30)

A323. Na₄Zr₂Si₃O₁₂-分散質:複合系固体電解質の導電率
(大工試, 立命館大理工) °斎藤唯理亜, 萩野 熨, 中村
治, 山本善史

A324. Na_{1+2x+y}Zr_{2-x-y}M_x^{II}M_y^{III}P₃O₁₂の導電率(大工
試) °浅井 孝, 阿度和明, 蔭山博之, 中村 治

A325. CaSO₄を母体とした焼結体のカルシウムイオン導電
性(鳥取大工) °江坂享男, 播戸文博, 岩原弘育

A326. SrCeO₃系プロトン導電性固体の高温における気体の
吸放出(鳥取大工) °内田裕之, 吉川博樹, 岩原弘育
(15:30~16:30)

A327. プロトン導電性固体電解質評価へのパルスNMRの応
用(愛媛大工) °岡田元次, 小林健吉郎, 熊野鶴従

A328. メタリン酸化合物の含水特性と電気電導度について
(愛媛大工) °小池 務, 岡田元次, 小林健吉郎, 熊野鶴従

A329. PEO-LiCF₃SO₃ウレタン架橋体中のLiイオン導
電性(東大工, 三菱化成総研) °杉井信之, 岸尾光二, 笛木
和雄, 土屋 淳, 太田隆之

A330. 反応場としてのイオン伝導性高分子(5)修飾電解質の
概念(上智大理工) °渡辺正義, 讀井浩平, 緒方直哉

B会場

第1日・4月5日(火)

【電析、表面処理】

(9:00~10:00)

- B101. 酸性溶液中におけるガリウム電極の電気化学的挙動
(東工大工) °張 時性, 沼田博雄, 大野 淩, 春山志郎
B102. 直流重疊交流電解法による銀電析の研究 (九工大工)
°遠藤 浩, 松永守央, 津留 豊, 細川邦典
B103. 銅電析状態とその界面インピーダンス特性 (名大工)
沖 猛雄, °興戸正純, 大塚 敦, 周 延倫
B104. 銅の電析形態に及ぼす流動の影響 (京大工) 中村雄一,
福中康博, 近藤良夫
(10:00~11:00)

- B105. 電解銅めっき液中のゼラチンの定量 (東理大理工) 小
浦延幸, °堤あかね, 渡辺邦洋
B106. Cu-Sn 合金電析におけるイオン対形成塩の影響
(名市工研) 久米道之
B107. シアノ錯体浴からの銅-亜鉛合金電析に関する研究
(九工大) °津留 豊, 檜原 明, 田渕 誠, 松永守央, 細
川邦典
B108. パルス法 Pd-Ag 合金のめっき (阪府大工) °福本幸
男, 薫 寿江
(11:00~12:00)

- B109. 非晶質 Co-Ti 合金の電着 (東工大工) °常光幸美,
大野 淩, 春山志郎
B110. 非晶質 Co 基合金の誘起共析 (東工大工) °常光幸美,
大野 淩, 春山志郎
B111. Ni-Co-P-Si₃N₄ 分散めっき (阪府大工) °古川直
治, 野矢重人
B112. 走査型トンネル顕微鏡による電析 Pt 微粒子の形態観
察 (北大理) °魚崎浩平, 嶋津克明, 喜多英明
(12:00~12:45)

- B113. 溶融ギ酸アンモニウム浴からの亜鉛の電析 (山梨大工)
°初鹿敏明, 佐竹直人, 河野和利, 鈴木 喬
B114. 電解酸化によって得られるバナジウム酸化物 (神奈川
大工) °佐藤祐一, 山田浩文, 小早川紘一
B115. フェロセン修飾クラウンエーテル錯体の電気化学的酸
化による無機塩膜の作製 (東工大工) °石井義行, 佐治哲夫

【化学センサ】

(13:30~14:30)

- B119. ZrO₂酸素センサの特性解析 (日産自動車, 横浜国大
環境研) °金子浩昭, 根本好一, 任田正之, 久野耕一, 水崎
純一郎
B120. セリア系固体電解質型酸素センサにおける電極材料
(九大總理工) °井上高教, 江口浩一, 荒井弘通
B121. CO-CO₂ 霧気気に於けるジルコニア酸素ガスセン
サーの電極反応速度 (横浜国大環境研, 芝浦工大, 東大工)
°水崎純一郎, 田川博章, 磯部健介, 平野克比古, 笛木和雄
B122. Pt/TiO₂ 粒状金属膜の酸素応答特性 (II) (電通大)
°小野 洋, 堀池彰夫, 森崎 弘, 矢沢一彦
(14:30~15:30)

- B123. BaSnO₃系ペロブスカイト型酸化物の空燃比検出特
性 (長崎大工) °山口克浩, 清水康博, 江頭 誠

B124. NO センサ特性に及ぼす金属酸化物の複合効果 (九大
總理工) °石原達己, 塩川和彦, 江口浩一, 荒井弘通

B125. SnO₂ 表面のガス吸脱着挙動 (九大總理工, 長崎大
工, 大阪ガス総研) °永石雅基, 守家浩二, 寺岡靖剛, 三浦
則雄, 山添 昇

B126. 酸化錫薄膜ガスセンサーに於ける構造とガス選択性の
関係 (大阪ガス) °一本松正道, 松本 毅, 佐々木博一
(15:30~16:45)

B127. 酸化錫薄膜ガスセンサーのホール効果測定 (大阪ガス)
一本松正道, 松本 毅, °佐々木博一

B128. 金属/p-CaFe₂O₄ 素子のガス応答性について (宇
都宮大工) 松本泰道, °吉川 徹, 佐藤栄一

B129. 無孔性銀イオン導電体の作製とその特性 (愛媛大工)
°定岡芳彦, 松口正信, 酒井義郎

B130. スルホン基を有するポリマーをグラフト重合した多孔
質ポリエチレンフィルムを用いた湿度センサ (愛媛大工) °松
口正信, 定岡芳彦, 酒井義郎

B131. PEG-K₂CO₃ 溶液を用いた固定化液膜型センサの
CO₂ ガス検知特性 (長崎大工) °小森和彦, 吳 霞琴, 清
水康博, 江頭 誠
(16:45~18:00)

B132. 核燃料再処理用硝酸濃度測定への安定化ジルコニア膜
電極の適用可能性 (動燃, 東芝) 秋山孝夫, 和田幸男, 鈴木康
夫, 大内義房, 肥塚淳次, °高林純一, 山本雅秋, 平山正明

B133. 高速クロメトリーによる残留塩素の定量 (埼玉工大
工, 三井造船) °内山俊一, 小野正希, 浜本 修, 鈴木周一

B134. マイクロ酸素センサの改良 (富士通研, 東工大資源研)
°鈴木博章, 小嶋尚美, 民谷栄一, 軽部征夫

B135. 二層膜被覆 Li⁺ および K⁺ イオン選択性電界効果ト
ランジスタの作製と特性評価 (東京農工大工, 阪大工) °水
沼昌也, 吉村文宏, 大坂武男, 小山 昇, 庄野利之

B136. カーボンファイバーを用いた超微小酸素センサー (テ
ルモ, 東京農工大工) °内田直人, 山口秀一郎, 牛沢典彦,
下村 猛, 小山 昇

第2日・4月6日(水)

【化学センサ】

(9:00~10:00)

B201. 酵素サーミスターによるグルタチオンのバイオセンシ
ング (神奈川工科大, 小松製作所) 佐藤生男, °荒川秀治

B202. 耐熱性バイオセンサーの応用 (高岳製作所, 東工大資
源研) °板倉英治, 民谷栄一, 軽部征夫

B203. 好熱菌の耐熱酵素を利用するグルタミン酸-ビルビン
酸トランスアミナーゼ (GPT) 活性測定用バイオセンサー
システム (埼玉大工, ユニチカ中研) °飯田武揚, 小倉由美
子, 三田村孝, 永田和彦, 富田耕右

B204. メディエイタ / 酵素固定化電極を用いたサルコシンお
よび乳酸センサ (熊本大工, 立石ライフサイエンス研) °谷
口 功, 横田郁治, 安河内一夫, 滝沢耕一
(10:00~11:00)

B205. メディエーター共存酵素LB膜バイオセンサー (東大

- 生研) 都築博彦, °大川祐輔, 吉田章一郎, 渡辺 正
- B206. 酸化チタン酸素電極型針状グルコースセンサーの特性
(名工大, 名大医) °木村正美, 今倉久美子, 池田章一郎, 伊藤 要, 大倉國利, 高木 弘, 近藤達平
- B207. カーボン電極を用いたグルコースセンサー(1) (松下電池技研, 松下電器中研) °森垣健一, 小林茂雄, 末次佐知子, 小松きよみ, 太田 瑞, 河栗真理子, 南海史朗
- B208. カーボン電極を用いたグルコースセンサー(2) (松下電器中研, 松下電池技研) °河栗真理子, 南海史朗, 杉原宏和, 飯島孝志, 森垣健一, 小林茂雄
- (11:00~12:00)
- B209. カーボンファイバーを用いた超微小酵素センサー (テルモ, 東京農工大工) °山口秀一郎, 内田直人, 下村 猛, 小山 昇
- B210. 微小酵素センサシステムを用いる極微量グルコースのリアルタイム計測 (国立リハビリセンター, 住友セメント)
°碇山義人, 島田直樹, 行足智明, 潮田博夫, 山内 繁
- B211. ISFETによる高速ポテンシオメトリー (新電元)
°伊藤善孝, 堤 和夫, 平井 実
- B212. ISFETグルコースセンサ応答の数値解析(I) (日電中研) °木村 純, 中本信也, 伊藤成史, 斎藤 敦, 栗山 敏秀
- (12:00~12:45)
- B213. ISFETグルコースセンサ応答の数値解析(II) (日電中研) °斎藤 敦, 木村 純, 中本信也, 伊藤成史, 栗山 敏秀
- B214. ポリチラミン膜修飾電極を用いた酵素免疫センサー (熊本大工, 化学及血清療法研) 谷口 功, 江口晴彦, °辻 一郎, 安河内一夫, 宇野木正憲
- B215. 磁性細菌粒子を用いた免疫センサー (東京農工大工)
°橋本幸二, 中村徳幸, 松永 是

第3日・4月7日(木)

【電子デバイス・材料】

(10:00~11:15)

- B305. VSMによる磁性塗料の分散性評価法の検討(I) (松下テクノリサーチ, 松下電器) °村上義樹, 池田吉紀, 平尾久仁雄, 棚橋正和, 岡田寿明
- B306. VSMによる磁性塗料の分散性評価法の検討(II) (松下テクノリサーチ, 松下電器) °池田吉紀, 村上義樹, 平尾久仁雄, 棚橋正和, 岡田寿明
- B307. 架橋構造の異なる原料を用いたPPS膜の導電性 (横浜国大工) °上田 巍, 中西和美
- B308. SBN単結晶のフラックス法による育成 (姫路工大)
°奥野仁樹, 坂本千秋, 藤井 知, 杉江他曾宏
- B309. ジチオレン錯体薄膜に関する研究(12) 錯体薄膜の光-電気特性 (上智大理工) °渡辺正義, 池沢良一, 上山弘徳, 讀井浩平, 緒方直哉
- (11:15~12:30)
- B310. ベロブスカイト型導電性セラミックス $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の合成法と焼結性 (松下技研, 横浜国大環境研) °土屋宗次,

- 竹田武司, 関戸 聰, 水崎純一郎, 桑山裕司, 田川博章
- B311. ベロブスカイト型導電性セラミックス $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の焼結性と電気的性質 (松下技研, 横浜国大環境研) °土屋宗次, 竹田武司, 関戸 聰, 水崎純一郎, 荒井佳英, 田川博章
- B312. 高温超伝導体 $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 系酸化物粉末の作製 (名工試, ナトコペイント, 名大工) °平林宣洋, 中川一兵, 土井道雄, 松井尚之, 伊藤 進, 堀木幹夫
- B313. $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 系粉末及び焼結体の電磁気的性質 (名工試, ナトコペイント, 名大工) °中川一兵, 平林宣洋, 土井道雄, 松井尚之, 伊藤 進, 堀木幹夫
- B314. 各種形状の超伝導体の作製 (東理大理工) °小浦延幸, 藤本延和, 御厨裕司, 石田興太郎, 熊澤紳太郎

シンポジウム

「超伝導セラミックスの現状と将来展望

~一周年を迎える~

(13:30~15:00)

- BS1 超伝導セラミックスの進展 (東大工) 笛木和雄
- BS2 超伝導セラミックスにおける材料, 装置の課題 (早大理工) 一ノ瀬 昇
- (15:00~16:30)
- BS3 超伝導セラミックスのエレクトロニクス応用への課題 (東工大) 鯉沼秀臣
- BS4 超伝導セラミックスの電力, エネルギー機器応用への課題 (三洋電機) °武岡明夫, 善里順信

C会場

第1日・4月5日(火)

【光電気化学】

(9:00~10:00)

- C101. 酸化膜被覆白金シリサイド電極(I)-光電子放出法による表面酸化膜の障壁の高さの決定- (電通大) °小野 洋, 森崎 弘, 矢沢一彦
- C102. 酸化膜被覆白金シリサイド電極(II)- Fe^{3+} イオンの状態密度の決定- (電通大) °森崎 弘, 平沼 健, 小野 洋, 矢沢一彦
- C103. 酸化膜被覆白金シリサイド電極(III)-非水溶液中でのイオンの状態分布の決定- (電通大) °森崎 弘, 西川 明, 小野 洋, 矢沢一彦
- C104. 極く微小な金属アイランドをつけた半導体を用いる乾式太陽電池 (阪大基礎工) °中戸義禮, 西浦信二, 坪村 宏
- (10:00~11:15)
- C105. アモルファスシリコン電極の種々の界面の性質と水の光分解への応用 (阪大基礎工) °松村道雄, 坂井裕一, 福山 恵一, 中戸義禮, 坪村 宏
- C106. 多層薄膜から作製した超微細電極の電気化学的性質 (分子研) °平本昌宏, 橋本和仁, 東 正志, 坂田忠良
- C107. Tl_2O_3 析出反応を利用したCdSe電極の反応サイトの検討 (岐阜大工) °杉浦 隆, 肥田正信, 箕浦秀樹, 上野康

定

- C108. TiO_2 をピラー化した粘土修飾電極の光電気化学特性
(阪大工) °新葉 智, 米山 宏
C109. プルシアンブルー膜二次電池と CdS 膜から成る光蓄電素子 (理研, 岐阜大工) °金子正夫, 岡田徳男, 箕浦秀樹, 杉浦 隆, 上野康定
(11:15~12:30)

- C110. ポリアニオンドープ電解酸化重合高分子 / 色素系光電変換素子 (阪府大工) °上原 赫・小畠康弘・田中 誠

- C111. 半導性高分子膜 / 水溶液界面における金属イオンの光電析反応 (東工大工) °篠原寛明, 山下康次郎, 相澤益男

- C112. TiO_2 粉末の photo-sinking (東大工) °K.Patel, 山形 定, 藤嶋 昭

- C113. 光電気化学的手法による塗膜の光劣化特性の評価 (東大工) °土山正明, 馬場 凉, 藤嶋 昭

- C114. 光電気化学的手法による銅腐食に対するインヒビター添加効果 (東大工) °A.Aruchamy, 藤嶋 昭
(13:30~14:30)

- C119. 酸化タングステンの光電極挙動への添加物効果 (神戸大工) °永田員也, 清水雅裕, 来出成人, 金治幸雄

- C120. 閉回路系パルスレーザー法による半導体電極の光電流特性 (阪大産研) °藤井政俊, 川合知二, 河合七雄

- C121. SiCの光電気化学反応 (II) (東大工) °A.Manivannan, 藤嶋 昭

- C122. InSe 電極のモホロジーと反応性: レーザースポット走査法によるアプローチ (北大理) Per Carlsson, °魚崎 浩平, 喜多英明
(14:30~15:30)

- C123. 半導体電極表面の走査型トンネル顕微鏡による観察 (北大理) °魚崎 浩平, 喜多英明

- C124. STMによる酸化物半導体の表面電子状態の測定 (II) (東大工) °酒巻健司, 伊藤公紀, 藤嶋 昭, 合志陽一

- C125. 半導体 / 励起色素間の電子移動の特徴とその理論的考察 (分子研) °坂田忠良, 橋本和仁, 平本昌宏

- C126. ピコ秒・ナノ秒時間分解ラマン分光法による色素から半導体への光誘起電子移動の半導体依存性 (分子研・AT&Tベル研) °橋本和仁, L.E.Brus
(15:30~16:30)

- C127. 酸化チタンの結晶型による光触媒活性の相違 (北大触研) °佐藤真理, 門脇 通

- C128. 半導体及び金属電極上における反応選択性のメカニズム—オキシ酸の酸化について— (明星大理工, 分子研) °原田久志, 坂田忠良, 上田豊甫

- C129. NO_2^- の TiO_2 上での光触媒酸化の反応機構 (千葉大工) 堀 善夫, °坂東 章, 鈴木 伸

- C130. 分子内エキサイプレックス系化合物の電子移動発光 (東北大工) °板谷謹悟, 松田直樹
(16:30~17:30)

- C131. 光励起半導体上での多価アルコールの反応 (名工大, 東大工) °加藤民彦, 佛願保男, 藤嶋 昭

- C132. 光触媒に関する研究 (3)二酸化チタン粉末の物性と光触媒活性の関係 (神奈川大工, 東大工) °小早川紘一, 勝俣

龍起, 佐藤祐一, 藤嶋 昭

- C133. 多核錯体触媒膜修飾 CdS による水の可視光分解 (理研) °金子正夫, 姚 光俊, 岡田徳男, 吉良 爽

- C134. 発光測定に基づく白金担持 CdS 光触媒の動作原理の考察 (阪大基礎工, 球大理工) °宇地原敏夫, 松村道雄, 坪村 宏

第2日・4月6日(水)

【光電気化学】

(9:00~10:15)

- C201. ハロゲンイオンを含む水溶液中の水銀の電解発光 (東大理, 理研) 橋 孝二, 島田恵理子, 松本祐一, 岸野元彰, 野村興雄

- C202. p-GaAs電極の陰分極下のフォトルミネッセンス特性 (北大理) °重松保行, 魚崎浩平, 喜多英明

- C203. 光ファイバ電極におけるルミノールの電気化学発光 (東工大工, 国立リハ研) °田中 俊, 碇山義人, 篠原寛明, 相澤益男

- C204. 光電着塗装を応用したパターン形成 (II) 仕上り性能を支配する因子 (東大工, 日本ペイント) °馬場 凉, 真部高明, 神田和典, 石田 裕, 藤嶋 昭

- C205. 光導波路法の電気化学系への適用 (東大工) °伊藤公紀, 藤嶋 昭

【電子デバイス・材料】

(10:15~11:15)

- C206. WO_3 のホトクロミズム: 着色の程度と雰囲気 (東大工) 飯田耕介, °菊地英治, 伊藤公紀, 藤嶋 昭

- C207. ポリアニリンの非水溶液中におけるEC特性 (豊田中研) °朝岡賢彦, 岡林克明, 阿部勝司, 吉田 仰

- C208. ポリアニリン / 酸化タングステン複合ECガラス (豊田中研) °岡林克明, 朝岡賢彦, 阿部勝司, 吉田 仰

- C209. ルテシウムジフタロシアニン薄膜のエレクトロクロミック反応速度 (東工大工) 青山一生, °小門 宏
(11:15~12:30)

- C210. Ru錯体を含むナフィオノン修飾電極を用いた連続的電気化学発光 (長岡技科大, 日本精機) °五十嵐隆治, 野坂芳雄, 三山 創, 横山明聰

- C211. ポリエチレンオキシド-ポリシリコサンハイブリッドを用いた薄膜調光素子 (セントラル硝子, 相模中研) °大柿克彦, 藤田 誠, 本田憲治, 石田 肇

- C212. 電解液内水晶振動子微量重量測定法による IrO_x エレクトロクロミズム反応の検討 (都立大工) °新井賢二, 吉野隆子, 馬場宣良, 益田秀樹

- C213. イオンプレーティング法を用いたEL素子の作製およびその特性 (九大総合理工, 九工試) °沖本信之, 北原 晃, 江口浩一, 荒井弘通

- C214. リン酸スズ膜の作製とそのEC-Dへの応用 (名大工) °大野光由, 桑原勝美, 杉山幸三

第3日・4月7日(木)

【電気化学測定法】

(10:00~11:15)

C305 LOPTLCを用いたAu電極上への吸着測定(東京大、カンザス大) °楠 文代, 高村喜代子, Theodore Kuwana

C306 微量試料の迅速流れ分析のための細管状検出電極とその応用(九大工) 石橋信彦, °今任稔彦

C307 液体への二周波交流法とAC-DC法によるホール効果の問題点(静大工短) °荻田正巳, 安田俊一

C308 微小炭素棒電極の電気化学的特性の検討(電総研) °金子浩子, 根岸 明, 野崎 健

C309 微小電極を用いた電極反応速度定数の決定(東北大工) °阿部孝之, 内田 勇

【工業電解】

(11:15~12:30)

C310 有限要素法による3次元電解槽モデルの電流分布解析(ペルメレック電極) 錦 善則

C311 スピネル型 $Zn.Ni_xMn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 上での酸素発生(慶大理工) 世界孝二, °土方孝敏, 村主欣久, 美浦 隆, 岸 富也

C312 スピネル型 $Ni_xCo_{1-x}Mn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 上での酸素発生(慶大理工) 世界孝二, °荒木 充, 村主欣久, 美浦 隆, 岸 富也

C313 交流インピーダンス法による白金族被覆チタン電極の評価(横浜国大工) °末次益実, 神谷信行, 太田健一郎

C314 高分散白金触媒の粒子サイズ効果 - 硫酸電解液中の酸素還元 - (山梨大工) 渡辺政広, °三枝 茂
(13:30~14:45)

C319 CuおよびLaを添加したNi-Co酸化物電極による酸素発生反応(東理大理) 橘 孝二, °鶴野招弘, 小林克巳千

C320 溶融塩法表面改質による水素発生電極の特性(京大工) °矢部秀毅, 伊藤靖彦, 大石 純

C321 食塩電解用低水素過電圧電極の研究(都立大工) °石井 高久, 森 健実

C322 塩水電解用白金族系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

C323 白金族系低酸素過電圧電極被覆材の設計に関する研究(横浜国大工) °日置 晃, 高橋正雄
(14:45~16:00)

C324 白金族被覆チタン電極の損傷に関する研究(横浜国大工) 高橋正雄

C325 高耐食性を有する二酸化鉛被覆電極の試作(化技研, ペルメレック電極) 渡辺昭雄, 植田 稔, 島宗孝之, 関本正生, 亀山哲也, 福田健三

C326 水素減極法亜鉛連続電解採取における微量金属の添加効果(山梨大工) 古屋長一, °峰尾徳一

C327 アンモニア合成ガスからCOおよびCO₂の電気化学的除去(山口大工) °小倉興太郎, 内田浩昭, 石崎真人

C328 金属燃料再処理をめざした電解プロセス(京大工) °江間恵子, 伊藤靖彦
(16:00~17:00)

C329 積層型二重電極電解槽によるマグネシウム電解採取の試み(北大工) 横山直也, °近田昭一, 成田敏夫, 石川達雄

C330 溶融NH₄F-KF-HF系電解浴中での金属の電気化学的挙動(同志社大工) °堀 雅彦, 原田忠明, 井上 紀, 大橋満也, 田坂明政

C331 溶融フッ化物浴中における炭素上でのタンゲステン酸アンモニウムの電極反応(同志社大工) 田坂明政, 三本敦久, 尾川伸夫, 大花頼人

C332 溶融フッ化物浴中における炭素上でのモリブデン酸アンモニウムの電極反応(同志社大工) 田坂明政, 三本敦久, 尾川伸夫, 大花頼人

D会場

第1日・4月5日(火)

シンポジウム

「腐食系電気化学の捉え方」

(9:00~10:15)

D101 銅のアノード溶解機構研究へのチャネルフロー電極法の適用(東工大工, 東芝富士工場) °西方 篤, 板垣昌幸, 水流 徹, 春山志郎, 藤井栄一郎

D102 背面検出相関光音響法による塗膜下腐食の研究(九工大工) °関東貞雄, 高上僚一, 松永守央, 細川邦典

D103 孔食における不安定性理論 - ゆらぎ特性値の測定法(職訓大) 青柿良一

D104 孔食における不安定性理論 - 振動現象の理論的検討(職訓大) 青柿良一

D105 腐食電池における電流分布計算の試み(京大教養) 片桐 晃
(10:15~11:30)

D106 不働態化金属上での酸素還元反応(小山高専) °奥山 優, 永沢義一, 糸井康彦

D107 臭化水素酸中におけるタンタルとニオブの腐食挙動(II)(大工試) °上原 斎, 境 哲男, 石川 博, 竹中啓恭

D108 高温高圧水中におけるFe-Cr合金の電気化学挙動と表面組成(北大工) °瀬尾真浩, 坂本 健, 佐藤教男

D109 高温高圧水への炭酸ガスの溶解度と電気化学特性(姫路工大) °杉江他曾宏, 高倉敏一, 藤井 知, 坂本千秋

D110 モリブデンの高温リン化反応(千葉大工) °佐々木義典, 天野聰博, 掛川一幸, 富沢俊昭, 藤代光雄
(11:30~12:15)

DS 1. 自然電極電位と分極特性(北大工) 石川達雄
(13:30~14:30)

DS 2. 金属材料の腐食挙動 - 分極特性における二, 三の問題(名大工) 沖 猛雄

DS 3. 局部腐食の臨界電位(東大工) 辻川茂男
(14:30~15:30)

DS 4. 局部腐食の確立モデルの発展(阪大工) 紫田俊夫

- D5. 腐食研究における交流インピーダンス法（東工大工）
°水流 徹, 春山志郎
(15:30~16:00)
- D6. アモルファス合金の電気化学的挙動（東北大金研）橋本功二
(16:00~17:30)
- 総合討論

第2日・4月6日(水)

【機能性電極】

- (9:30~10:30)
- D203. アルミニウム電極上への導電性高分子の電解重合（リコー）°加幡利幸, 木村興利, 大澤利幸
- D204. ポリビロール重合膜の高品質化(2) 重合条件検討（東工大像情報）°中沢雄祐, 海老根俊裕, 半那純一, 小門 宏
- D205. ミセル電解法によるフタロシアニン薄膜（東工大工）佐治哲夫
- D206. ミセル電解法によるポリマー薄膜の作製（東工大工）°星野勝義, 後藤政幸, 佐治哲夫
(10:30~11:30)
- D207. 0-アミノフェノール電解重合膜の構造と物性（東京農工大工, 藤倉電線）°國村 智, 大坂武男, 小山 昇
- D208. ヒドロキシル基を有する芳香族化合物の電解重合（東京農工大工）°大坂武男, 広川友明, 鈴木孝直, 吉村文宏, 小山 昇
- D209. 電解重合法によるポリジフェニルアミン修飾電極の作製（広島大工）°上木戸健, 木谷 眞, 佐々木和夫
- D210. 含水PVC / ポリビロール複合膜の電気化学的作製とキャラクタリゼーション（北大理）°岡崎賢太郎, 魚崎浩平, 喜多英明
(11:30~12:30)
- D211. 電解架橋型ポリビオロゲン修飾電極の電気化学的特性（北大理）°張憲彰, 末永智一, 内田 勇
- D212. アルキレンビオロゲン / ポリ(P-ースチレンスルホン酸)高分子錯体膜の電極反応（東京農工大工）°波戸崎修, 大坂武男, 小山 昇
- D213. チトクロムcの電気化学に及ぼす緩衝溶液及び共存イオン種の影響（熊本大工）°谷口 功, 肥後信弘, 栗原寛文, 安河内一夫
- D214. CO₂の還元における金属フタロシアニンの触媒効果について（愛媛大工）°萩原康之輔, 岡田元次, 小林健吉郎, 熊野谿従
- (13:30~14:30)
- D310. 水溶液表面单分子膜の電気化学的その場測定（東工大工）吉田隆保, °藤平正道
- D311. ルテニウムビピリジル錯体LB膜のECL挙動（北大工）石王 敦, °末永智一, 板谷謹悟, 内田 勇
- D312. 導電性ポリマーからポリビニルカルバゾールへの光キャリヤ注入（東工大工）海老根俊裕, 久保いづみ, 半那純一, °小門 宏
- D313. Pt(subs)-Ru ad-atom電極のメタノール酸化能に対するNafion被覆効果（山梨大工, 北大理）°渡辺政広, 高橋 健, 喜多英明
(14:30~15:45)
- D319. カルボン酸アニオンをドープしたポリビロール膜の導電性の制御（阪大工）°中村二朗, 桑畠 進, 米山 宏
- D320. ポリビロール中へのTiO₂微粒子の取り込み（阪大工）°川合勝博, 米山 宏
- D321. プルシアンブルー二次電池の反応特性（東学大, 理研）岡田徳男, 寺谷敏介, 田矢一夫, °金子正夫
- D322. 4B族元素を置換基に持つポリビロールの合成とその特性（学習院大理）°岡野光俊, 戸田敦子, 持田邦夫
(14:30~15:45)
- D323. SPE膜電極の反応に伴なう構造変化－走査型トンネル顕微鏡による追跡（北大理）°魚崎浩平, 喜多英明
- D324. LOPTLスペクトロエレクトロケミストリーのポリマー修飾電極への応用（北大理, カンザス大）°嶋津克明, 村越 敬, 喜多英明, Theodore Kuwana
- D325. ポリビロール膜へのアニオンドーピング過程－LOPTLスペクトロエレクトロケミストリーによる検討（北大理）°村越 敬, 嶋津克明, 喜多英明
- D326. プラズマ処理によるナフィオン薄膜の改質化（北大理）°嶋津克明, 喜多英明
- D327. 白金微粒子を固定したキノノイドポリマー修飾電極（神奈川大工）°松本清文, 長坂太郎, 新井五郎, 安盛岩雄

第3日・4月7日(木)

【機能性電極】

- (9:00~10:15)
- D301. 電解重合膜に取り込んだナフタロシアニン金属錯体の酸素還元挙動（都立大工）°伊藤 新, 志村美知子, 馬場宣良
- D302. 二分子膜-ポリビオロゲン複合体の電子移動反応
- (10:15~11:15)
- (東京農工大工) °宇津木功二, 小山 昇, 下村政嗣
- D303. 水溶液中におけるポリアニリンの電気化学的挙動と酸化還元機構（阪大工）°平井隆之, 桑畠 進, 米山 宏
- D304. 白金ブルー吸着電極によるO₂の還元反応（早大理）°松本和子, 加藤敏康
- D305. 架橋化PVP薄膜へのAgの電析（電力中研, 北大理, カンザス大）斎木 博, °嶋津克明, Theodore Kuwana
(10:15~11:15)
- D306. オスマニウム錯体単分子膜被覆電極によるハイドロキノン類の酸化（東工大総合理工）°杉山和人, 青木幸一, 徳田耕一
- D307. 銅錯体をブレンドしたポリマーを修飾した電極によるカテコールの開環酸化反応（阪大工）°浜本貴洋, 桑畠 進, 米山 宏
- D308. イオン性置換基を有するポリビニルフェロセン誘導体修飾電極の電気化学特性（阪大工）°河合 壮, 岩倉千秋, 米山 宏
- D309. メタロポルフィリン会合体修飾電極の電気化学挙動（北大工）°澤口隆博, 末永智一, 板谷謹悟, 内田 勇
(11:15~12:15)
- D310. 水溶液表面单分子膜の電気化学的その場測定（東工大工）吉田隆保, °藤平正道
- D311. ルテニウムビピリジル錯体LB膜のECL挙動（北大工）石王 敦, °末永智一, 板谷謹悟, 内田 勇
- D312. 導電性ポリマーからポリビニルカルバゾールへの光キャリヤ注入（東工大工）海老根俊裕, 久保いづみ, 半那純一, °小門 宏
- D313. Pt(subs)-Ru ad-atom電極のメタノール酸化能に対するNafion被覆効果（山梨大工, 北大理）°渡辺政広, 高橋 健, 喜多英明
(13:30~14:30)
- D319. カルボン酸アニオンをドープしたポリビロール膜の導電性の制御（阪大工）°中村二朗, 桑畠 進, 米山 宏
- D320. ポリビロール中へのTiO₂微粒子の取り込み（阪大工）°川合勝博, 米山 宏
- D321. プルシアンブルー二次電池の反応特性（東学大, 理研）岡田徳男, 寺谷敏介, 田矢一夫, °金子正夫
- D322. 4B族元素を置換基に持つポリビロールの合成とその特性（学習院大理）°岡野光俊, 戸田敦子, 持田邦夫
(14:30~15:45)
- D323. SPE膜電極の反応に伴なう構造変化－走査型トンネル顕微鏡による追跡（北大理）°魚崎浩平, 喜多英明
- D324. LOPTLスペクトロエレクトロケミストリーのポリマー修飾電極への応用（北大理, カンザス大）°嶋津克明, 村越 敬, 喜多英明, Theodore Kuwana
- D325. ポリビロール膜へのアニオンドーピング過程－LOPTLスペクトロエレクトロケミストリーによる検討（北大理）°村越 敬, 嶋津克明, 喜多英明
- D326. プラズマ処理によるナフィオン薄膜の改質化（北大理）°嶋津克明, 喜多英明
- D327. 白金微粒子を固定したキノノイドポリマー修飾電極（神奈川大工）°松本清文, 長坂太郎, 新井五郎, 安盛岩雄

(15:45~17:00)

- D328. 陽極酸化処理による HPLC 電気化学検出器の高感度化 (I) デノパミンの酸化反応に対する活性化効果 (田辺製薬分析化学研) °安田全宏, 国仙谷良男, 津曲喜雍, 西山 嶽, 柿本年雄, 清水禮治
- D329. 新しい機能性電極としての多層薄膜超微細電極 (分子研) °平本昌宏, 橋本和仁, 東 正志, 坂田忠良
- D330. 有機機能物質による分子認識と認識情報の電気化学的な変換 (九大工, 長崎大工) °中野幸二, 高木 誠, 中嶋直敏
- D331. 二分子膜修飾電極の交流電気化学特性 (長崎大工, 九大工) °中嶋直敏, 中野幸二, 高木 誠
- D332. 修飾マイクロアレー電極のスイッチング特性 (東北大工) °末永智一, 鳴海 学, 石王 敦, 内田 勇

E 会場

第1日・4月5日(火)

【有機電気化学】

(9:00~10:00)

- E101. O-アミノチオフェノールの電解重合 (東京農工大工) °大坂武男, 石本和久, 小山 昇
- E102. 1-ナフチルアミンの電解重合 (東京農工大工) °大坂武男, 平林和彦, 小山 昇
- E103. 水溶性マンガンポルフィリンの電気化学 (東北大工) °指方研二, 板谷謹悟
- E104. 芳香族化合物の電解還元における酸添加の効果 (横浜国大工) 神谷信行, °永里賢治, 太田健一郎
(10:00~10:45)
- E105. ad-atomによる反応制御 (山梨大工) 柴田正実
- E106. 陰極生成トリチルアニオン種を利用する有機合成反応 (東工大総合理工) °鈴木 薫, 渕上寿雄, 野中 勉
- E107. 針葉樹, 広葉樹および草本リグニンの陽極低分子化の比較研究 (東工大総合理工) °吉山明子, 野中 勉, 佐藤則雄, 渕上寿雄

【生物電気化学】

(10:45~11:45)

- E108. 発光性細菌を用いる微生物センサー (東工大資源研) °李 寿美, 早出広司, 民谷栄一, 軽部征夫
- E109. 酵素反応を用いたビリルビンオキシダーゼ・ポリアニリン膜の合成とその電気化学特性 (東工大工) 相澤益男, °王 麗莉, 篠原寛明
- E110. フロー型マルトオリゴ糖センサーの検討 (神崎製紙研究所) °林 隆造, 刈米昭夫, 橋爪義雄
- E111. プレーナ型微小グルコースセンサの開発 (立石ライフサイエンス研) °滝沢耕一, 遠藤英樹, 中嶋 聰, 荒井直人, 楓 邦男
(11:45~12:30)
- E112. ミクロ酵素電極を用いるグルコースの高速フロー分析 (国立リハビリセンター, 住友セメント) 碇山義人, °行足智

明, 山内 繁

- E113. 白金黒担体中に酵素, メディエーターを固定化したグルコース電極 (織高研, 国立リハビリセンター) °水谷文雄, 浅井道彦, 碇山義人, 山内 繁
- E114. グルコースデヒドロゲナーゼを用いたマイクログルコースセンサー (東工大資源研) °横山憲二, 早出広司, 民谷栄一, 軽部征夫

★シンポジウム★

「バイオエレクトロニクス・分子エレクトロニクス」

(13:30~14:15)

- ES 1. バイオコンピュータへのアプローチ (都臨床医学研) 神沼二信
(14:15~15:00)
- ES 2. 嗅覚をセンシングする (電総研) 外池光雄
(15:00~15:45)
- ES 3. STMで分子を観る (東北大工) 板谷謹悟
(15:45~16:30)
- ES 4. 電子機能性ペプチドを設計する (東工大資源研) 宮戸晶彦
(16:30~17:15)
- ES 5. バイオエレクトロニクスの新展開 (東工大資源研) 軽部征夫

第2日・4月6日(水)

【電子デバイス・材料】

(9:00~10:00)

- E201. シリコン等の基板上に吸着したハロゲン分子の共鳴ラン (三重大工, 北大応電研) 尾内良行, 松島竹夫, 笠谷和男, 川崎昌博, °佐藤博保
- E202. Zn₃P₂ 単結晶界面の表面処理と表面準位 (横浜国大工) °大平卓也, 中西和美
- E203. 微粉末を原料として生成した CuInSe₂ 膜の導電性に及ぼす水分の影響 (横浜国大工) °霜田直人, 中西和美
- E204. In₂Se₃ の結晶転位と導電性 (横浜国大工) °大羽隆元, 中西和美
(10:00~11:00)
- E205. 白リンを出発原料とする InP の生成 (横浜国大工) °中島正人, 中西和美
- E206. PVDF 薄膜生成における下地半導体の影響 (横浜国大工) °橘高秀吉, 中西和美
- E207. メチルビオロゲン・GaAs 接合系の熱刺激電流 (横浜国大工) °藤田貴史, 中西和美
- E208. プラズマ CVD によるスルホン酸基を固定した薄膜の作製 (京大工) °内本喜晴, 小久見善八, 竹原善一郎
(11:00~12:00)
- E209. プラズマ MOCVD 法による CuO 及び Y₂O₃ 薄膜の形成 (青山学院大理工) °小野 熊, 宇山晴夫, 松本 修
- E210. マイクロ波放電プラズマによるホウ化チタンの生成 (青山学院大理工) °石川智規, 松本 修
- E211. ECR プラズマによる炭素膜の析出 (青山学院大理工)

°藤田 肇, 松本 修

E212. 減圧プラズマジェットによるモリブデンの炭化とダイヤモンドの析出(青山学院大理工) °青田充弘, 松本 修
(12:00~13:00)

E213. 光MOCVDにおけるInP折出と基板物質(横浜国大工, 日本化学) °織田光徳, 輿水 仁, 中西和美

E214. CVD法によるZrB₂被膜の作成(室蘭工大工) °佐藤忠夫, 西野宇太雄, 太刀川哲平

E215. レーザープレーリング・分子ビーム法:遷移金属イオンと有機化合物との反応(三重大工, 北大応電研) 岡 正, 東出 啓, 岡山勝俊, 笠谷和男, 川崎昌博, °佐藤博保

E216. トリメチルガリウムからのGaの光CVD:LIF法によるGa原子の検出(三重大工, 北大応電研) 佐藤晶彦, 大村正幸, 森 鉱治, 鈴木英之, 笠谷和男, 川崎昌博, °佐藤博保

第3日・4月7日(木)

【機能性膜】

(9:00~10:15)

E301. イオン交換膜界面における電気化学的水解離を利用する酸, 塩基製造の基礎研究(九大工) 石橋信彦, °橋 学, 稲葉聖二, 今任稔彦

E302. ポリスチレンスルホン酸・導電性高分子複合膜の検討(東ソー化学研, 阪大工) °岡田昌樹, 雨宮一仁, 毛利 隆, 桑畑 進, 米山 宏

E303. プラズマプロセスによるイオン交換膜の改質(京大工) 小久見善八, 内本喜晴, °辻川昌徳, 竹原善一郎

E304. ポリアニリン膜の有機磁性機能(三井金属鉱業) 宮崎 和英

E305. ジーリン酸チタンおよびジーリン酸ジルコニウムへのアルキルアミンのインターカレーション(東工大理工) °神崎愷, 阿部光雄

【生物電気化学】

(10:15~11:30)

E306. タバコ組織培養細胞のガス応答(東京農工大工) °佐藤健治, 本間知夫, 松岡英明

E307. 電気化学的解析に基づく葉の構造(東京農工大工) °須藤彰孝, 本間知夫, 小澤 聖, 松岡英明

E308. 葉のCO₂ガス応答におけるH⁺, K⁺の関与(東京農工大工, 阪医大第二生理) °本間知夫, 松岡英明, 富田隆裕, 藤本 守

E309. フロー系におけるナフィオン修飾電極を用いた生体内カテコールアミンの微量分析(東北大工) °青木 純, 末永智一, 内田 勇

E310. フロー系におけるナフィオン修飾電極を用いたカチオニ性医薬品の分析(東北大工) °青木 純, 末永智一, 内田 勇

(11:30~12:45)

E311. 生体物質と金属イオンの錯体形成における酸・塩基性度(北大触研) 能登谷玲子

E312. リン脂質単分子膜修飾油水界面におけるイオン移動(京大農) °垣内 隆, 小谷充慶, 千田 貢

E313. 微小電極を用いたマイクロカプセル中の電気化学測定(東北大工) °阿部孝之, 内田 勇

E314. ジアフォラーゼ共存下でのNAD⁺の電解触媒還元反応に対する各種ビオロゲン誘導体のメディエータ効果(東北大工) °張 憲彰, 末永智一, 内田 勇

E315. P700(クロロフィル)電極から放出される光電流の特性(名城大理工) °河村 一, 福田 正, 高倍昭洋
(13:30~14:30)

E319. 導電性酵素薄膜の電子移動反応と酵素活性の電気制御(東工大工) °矢吹聰一, 篠原寛明, 相澤益男

E320. 導電性高分子(ポリピロール)中への酵素とメディエーターの同時固定化(阪大工) °梶谷芳男, 岩倉千秋, 米山 宏

E321. チトクロムc固定化電極によるNADH酸化反応(東京農工大工) °鈴木達明, 田中靖之, 山元宏一, 赤池敏宏

E322. 高分子被覆電極とチトクロムcの相互作用の解析(東京農工大工) °山元宏一, 田中靖之, 鈴木達明, 大道高弘, 赤池敏宏

(14:30~15:45)

E323. 交流インピーダンス法によるチトクロムcの電気化学挙動(横浜国大工) 曽根 厚, °丹羽一明, 阿久津秀雄, 仁木克己

E324. 電極上のチトクロムcの酸化還元挙動に対する各種添加剤の影響(横浜国大工) °橋口 正, 阿久津秀雄, 仁木克己

E325. 酸化型チトクロムcの状態変化が酸化還元電位に及ぼす影響(東北工試, 熊本大工, バージニアコモンウェルス大) °池庄司民夫, 谷口 功, Fred M. Hawkridge

E326. LB法を用いた呼吸鎖末端系の電極表面への構築(東大工) °佐藤智洋, 伊藤公紀, 藤嶋 昭

E327. プロモーター修飾ミニグリッド金電極を用いたOTT LEセルの作製と応用(熊本大工, Virginia Commonwealth大) °谷口 功, 吉田健二, 栗原寛文, 肥後信弘, 安河内一夫, F. M. Hawkridge

(15:45~17:00)

E328. フラボドキシンの電気化学的挙動及びSERS法による検討(横浜国大工) 橋爪 勉, °森 峰寛, 仁木克己

E329. ベプロマイシン-蛋白質複合体によるDNAの切断(東工大資源研, 東洋水産, 阪大細胞工学センター) °民谷栄一, 平津博靖, 橋本和好, 松原謙一, 軽部征夫

E330. 電極による血小板活性化(2)(東京農工大工) °高山 崇, 二宮忠司, 赤池敏宏

E331. 活性炭を用いる電気化学的殺菌リアクター(東京農工大工) 増田誠一, 重松明典, °松永 是

E332. カーボンマイクロエレクトロードにおける細胞の電極反応(東京農工大工) °北島洋二, 重松明典, 松永 是

F 会場

第1日・4月5日(火)

【電気化学反応】

(9:00～10:15)

F101. 種々の金属電極上での CO₂ および CO の電気化学還元 (千葉大工) 堀 善夫, °村田 晓, 高橋龍太郎, 鈴木 伸

F102. Cu電極上での CO₂ の電気化学還元～中間吸着種の検討 (千葉大工) 堀 善夫, °村田 晓, 鈴木 伸

F103. Cu電極上での CO₂ および CO の電気化学還元における pH 効果 (千葉大工) 堀 善夫, °高橋龍太郎, 村田 晓, 鈴木 伸

F104. 金または銀を含む銅電極による炭酸ガスの電解還元 (阪大基礎工) °矢野周治, 山口貴志, 中戸義禮, 坪村 宏

F105. 表面赤外波分光法による電極表面化学種の in-situ 測定 (東北大工) 和田山智正, 八田有尹, °末高 治
(10:15～11:30)

F106. 白金微粒子電極に吸着した CO の赤外スペクトル (東北大工) °大澤雅俊, 中根季哉, 伊藤克哉, 末高 治

F107. 白金電極の前処理と CO の吸着, 酸化特性 (北大触研, 北大理) °国松敬二, 喜多英明

F108. 白金電極への HSO₄⁻/SO₄²⁻ 吸着の FT-IR 反射分光法による観測 (北大触研, IBM San Jose 研) °国松敬二, M. Samant, 関 元

F109. ホルムアルデヒドとギ酸の存在下におけるメタノール酸化の速度 (徳島大工) °松井 弘, 桜 章

F110. 白金電極におけるホルムアルデヒド酸化の動力学 (徳島大工) °松井 弘, 山根賢治, 桜 章
(11:30～12:30)

F111. pt 電極上におけるメタノール酸化反応の速度論的研究 (北大触研) °稻田竜平, 嶋津克明, 喜多英明

F112. Mo 修飾 Pt 電極上のメタノール酸化 (北大触研) °中島 弘司, 嶋津克明, 喜多英明

F113. メタノール電解酸化反応の反応速度パラメータと反応機構 (北大触研) °荒又明子, 升田真木彦

F114. 白金二元・三元合金 S P E 電極上のメタノール酸化反応 (北大触研) °荒又明子, 門脇 通
(13:30～14:45)

F119. 白金単結晶面上での吸着水素のインピーダンス応答 (山梨大工) 古屋長一, °荒川克治

F120. 金電極上の特定サイトの水素発生反応速度への挙動について (北大触研) 大森唯義

F121. 酸化反応形式と ad-atom の電極触媒作用の関係(I) (山梨大工) 柴田正実

F122. 酸化反応形式と ad-atom の電極触媒作用の関係(II) (山梨大工) 柴田正実

F123. 金超微粒子上でのホルムアルデヒド酸化における粒子サイズ効果 (山口大工) °高須芳雄, 保田浩三, 松田好晴
(14:45～16:00)

F124. ドデシル硫酸ナトリウム溶液中のビオロゲン類のポーラログラフィー (東工大工) °菅 耕作, 藤平正道

F125. オキザゾリン環を有する色素の電気化学的挙動と EC 特性 (東京農工大工, 松下技研) °小山 昇, 山本 功, 大坂武男, 山下暉夫

F126. p-ベンゾキノンとアミノ化合物との反応の研究 (千葉大工) 小林裕幸, °大原佳也, 川島義晴, 大野隆司, 水澤伸也

F127. CO 共存下の H₂ の陽極酸化中の電位振動(I)実験結果 (北大触研, 室蘭工大) °山崎忠良, 小寺琢朗, 富士川計吉

F128. CO 共存下の H₂ の陽極酸化中の電位振動(II)理論解析 (北大触研, 室蘭工大) °山崎忠良, 小寺琢朗, 富士川計吉
(16:00～17:00)

F129. 色素固定高分子膜被覆電極の電極反応および酸素還元触媒能 (東京農工大工, 日本女子大) °池田 信, 大坂武男, 高比良洋子, 中村節子, 小山 昇

F130. 水銀化合物を付与した導電性ゴム電極の電位応答 (共和電業, 理研) °平井康雅, 高橋勝緒

F131. 金属イオンの黒鉛への電気化学的インターラーション (豊橋技科大, I.N.P.G.(グルノーブル大)) °前田康久, Ph. Touzain, L. Bonneain

F132. 結晶性およびアモルファス遷移金属窒化物薄膜の電気化学特性の差異 (阪大基礎工) °中戸義禮, 横原 稔, 東正志, 坪村 宏
(17:00～18:00)

F133. 表面応力変化の圧電応答法による金電極の U P D に関する研究 (北大工) °瀬尾眞浩, 姜 祥春, 佐藤教男

F134. S T M による電解析出過程の研究 (東北大工) °桧垣勝敏, 菅原静郎, 板谷謹悟

F135. 多結晶及び単結晶 Pt 電極の S T M (東北大工) °菅原静郎, 桧垣勝敏, 板谷謹悟

F136. 完全 in-situ 電気化学用 S T M 装置の開発と半導体及び金属 / 水溶液界面への適用 (東北大工) °板谷謹悟, 富田英介

第2日・4月6日(水)

【溶液化学】

(9:00～10:00)

F201. 金化合物の水和効果の ab initio 計算による検討 (日立生産技研) °牛尾二郎, 横野 中

F202. 金属電解質界面の低周波数応答のパワー指数とペルチエ熱 (N T T 電子応用研) 矢野総一

F203. 有機溶媒中でのアルミナ粒子の分散性 (横浜国大環境研) 長田浩範, °村林眞行

F204. 2成分系水和物溶融体の X線構造解析 (CaCl₂ · 6 H₂O - LiCl · 3 H₂O 系および ZnCl₂ · 6 H₂O - LiCl · 3 H₂O 系) (神戸大工) 田所幹朗, °梶並昭彦, 出来成人, 金治幸雄

【溶融塩】

(10:00～11:15)

F205. 溶融 (Na-Ag) NO₃ 系の陽イオン内部移動度の測定 (東工大総合理工) °市岡和徳, 楢 肇政, 岡田 熨

F206. 溶融 (Na-NH₄) NO₃ 系の輸率、電気伝導度及び密度の測定 (東工大総合理工) °榛原照男, 小田原修, 岡田 熨

F207. 溶融 LiCl - LiNO₃ 系における陰イオンの移動度 (東工大総合理工) °遠藤 聰, 岡田 熨

F208. 溶融塩化物中でのタングステン酸イオンの電気化学挙動（京大工）島田 隆，伊藤靖彦，大石 純

F209. アルカリ金属炭酸塩と安定化ジルコニアの反応（横浜国大環境研）^o田川博章，水崎純一郎，浜野日出人

(11:15～12:30)

F210. 溶融塩化物系でのジルコニウムの電極反応（京大工）

伊藤靖彦，^o飯塚政利，島田 隆，大石 純

F211. 溶融ピロ硫酸塩中のバナジン酸イオンの蛍光スペクトルの塩基度依存性（山梨大工）^o金子吉一，児島弘直

F212. $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 混合溶融塩中における各種磁器材料の溶解度（室蘭工大工）^o佐藤忠夫，阿部秀巳，太刀川哲平

F213. $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 室温溶融塩系におけるヨウ素の電気化学的挙動（九工大工）^o松永守央，音川隆一，細川邦典

F214. 陽極ニッケル酸化物の in-situ X線回折（京大工）伊藤靖彦，^o坂村義治，鎌田正裕，江間恵子，大石 純

G 会 場

第2日・4月6日(水)

【各賞表彰・同記念講演】

(14:00～16:00)

武井賞「金属の析出・溶解に関する電気化学的研究」（東工大）
春山志郎

棚橋賞「カーボンリチウム二次電池の研究開発」（松下電器，
松下マイクロ電池）飯島孝志，豊口吉徳，百瀬敬吾，小柴信
晴

研究奨励賞「ガスセンサへの新しい機能材料の応用に関する研
究（九大総合理工）山添 鼎

佐野賞「スピinnel型構造を持つ新しいリチウム固体電解質に
関する研究」（三重大工）菅野了次

◦ 武井賞受賞記念講演

◦ 棚橋賞受賞記念講演

【第7回加藤記念講演会】

(16:00～17:00)

「有機素材から無機素材へ」（日本カーボン）石川敏功

講 演 座 長

		A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場	F 会 場	
第一 日 目	101	渡辺 正義 (9:00~9:45)	福本 幸男 (9:00~10:00) 佐藤 祐一 (10:00~11:00) 細川 邦典 (11:00~12:00) 大野 涼 (12:00~12:45)	藤嶋 昭 (9:00~10:00)	瀬尾 真浩 (9:00~10:15) 森崎 弘 (10:00~11:15) 中戸 義禮 (11:15~12:30)	野中 勉 (9:00~10:00) 小山 昇 (10:00~10:45) 片桐 晃 (10:15~11:30) 奥山 優 (11:30~12:15)	藤平 正道 (9:00~10:15) 古屋 長一 (10:15~11:30) 水谷 文雄 (10:45~11:45) 篠原 寛明 (11:45~12:30)	門 章 (11:30~12:30)
	102							
	103							
	104							
	105	小浦 延幸 (9:45~10:45)						
	106							
	107							
	108							
	109	内田 勇 (10:45~11:45)						
	110							
	111							
	112	川本 広行 (11:45~12:30)						
	113							
	114							
	115							
	116							
	117							
	118							
四 月 五 日	119							
	120	延与 三知夫 (13:30~14:30)	山添 昇 (13:30~14:30)	坂田 忠良 (13:30~14:30)	杉江 他曾宏 (13:30~14:30)	相澤 益男 (13:30~14:15)	菅 耕作 (13:30~14:45)	
	121							
	122							
	123							
	124	松永 守央 (14:30~15:30)	定岡 芳彦 (14:30~15:30)	小早川 紘一 (14:30~15:30)	青柿 良一 (14:30~15:30)	松岡 英明 (14:15~15:00)		
	125							
	126							
	127							
	128	渡辺 政廣 (15:30~16:30)	山内 繁 (15:30~16:45)	魚崎 浩平 (15:30~16:30)	佐々木 義典 (15:30~16:00)	藤嶋 昭 (15:00~15:45)		
	129					藤平 正道 (15:45~16:30)		
	130					荒又 明子 (16:00~17:00)		
	131	児玉 皓雄 (16:30~17:15)	佐藤 真理 (16:30~17:30)	石川 達雄 (16:00~17:30)		米山 宏 (16:30~17:15)		
	132							
	133							
	134							
	135							
	136							

		A 会 場	B 会 場	C 会 場	D 会 場	E 会 場	F 会 場
第二 二 日 目 ～ 四 月 六 日 ～	201						
	202						
	203	逢坂哲弥 (9:15~10:15)	碇山義人 (9:00~10:00)	上野康定 (9:00~10:15)		小久見善八 (9:00~10:00)	伊藤靖彦 (9:00~10:00)
	204						
	205						
	206						
	207	中島剛 (10:15~11:15)	民谷栄一 (10:00~11:00)	野坂芳雄 (10:15~11:15)	大坂武男 (9:30~10:30)	佐藤博保 (10:00~11:00)	児島弘直 (10:00~11:15)
	208						
	209						
	210						
	211	荒井弘通 (11:15~12:30)	池田章一郎 (11:00~12:00)	小門宏 (11:15~12:30)		水崎純一郎 (11:00~12:00)	
	212						
	213						
	214						
	215						
	216						
第三 三 日 目 ～ 四 月 七 日 ～	301						
	302	岩倉千秋 (9:00~10:00)					
	303						
	304						
	305						
	306						
	307	芳尾真幸 (10:00~11:15)	中川一兵 (10:00~11:15)	美浦隆 (10:00~11:15)	青木幸一 (9:00~10:15)	鈴木喬 (9:00~10:15)	
	308						
	309						
	310						
	311	山木準一 (11:15~12:30)	中西和美 (11:15~12:30)	小倉興太郎 (11:15~12:30)	志村美知子 (10:15~11:15)	谷口功 (10:15~11:30)	
	312						
	313						
	314						
	315						
	316						
	317						
	318						
	319						
	320	脇原将孝 (13:30~14:30)	長田功 (13:30~15:00)	太田健一郎 (13:30~14:45)	中嶋直敏 (13:30~14:30)	松永是 (13:30~14:30)	
	321						
	322						
	323						
	324	山本治 (14:30~15:30)	一ノ瀬昇 (15:00~16:30)	田坂明政 (14:45~16:00)	板谷謹悟 (14:30~15:45)	赤池敏宏 (14:30~15:45)	
	325						
	326						
	327						
	328	岩原弘育 (15:30~16:30)					
	329						
	330						
	331						
	332						

電気化学協会第55回大会組織委員会

組織委員長 谷 口 雅 男

実行委員長 春 山 志 郎

委 員

○相沢 益男	青木 幸一	石黒 慎一
石原 宏	井上 徹	○小原 聖事
大滝 仁志	○大塚 潔	○大野 濟
岡田 勲	小田原 修	軽部 征夫
河村 和孝	○神崎 晩	小門 宏
鯉沼 秀臣	○後藤 和弘	○佐治 哲夫
佐藤 則雄	斎藤 安俊	○篠原 寛明
清水 勇	○菅 耕作	宗宮 重行
高木 隆三	民谷 栄一	○水流 徹
徳田 耕一	並河 建	○西方 篤
○沼田 博雄	野中 勉	○藤平 正道
渕上 寿雄	星野 芳夫	○丸山 俊夫
山崎 陽太郎	山瀬 利博	山本 隆一
吉田 晋	吉山 明子	○脇原 将孝

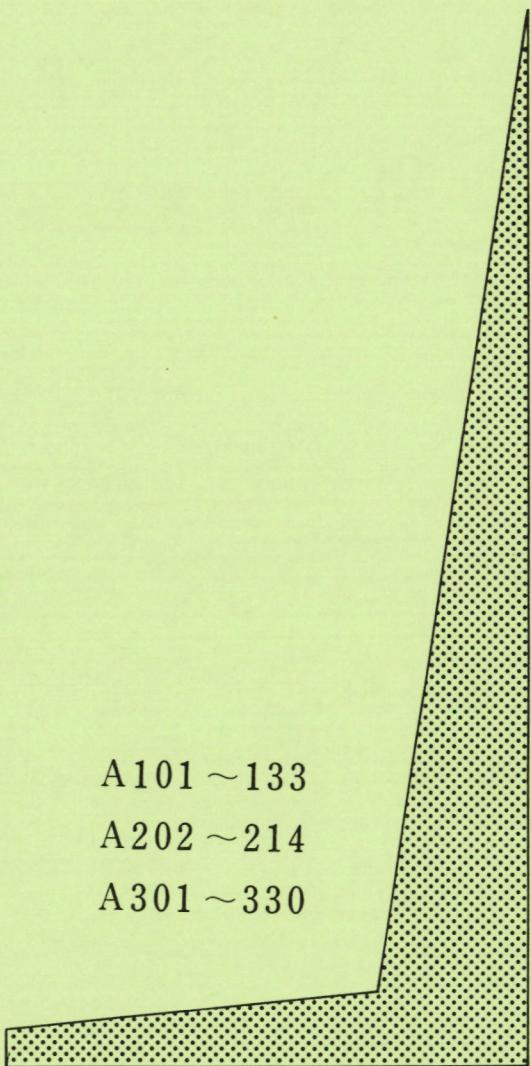
(○印：実行委員)

A 会 場

A101～133

A202～214

A301～330



ガス拡散電極を用いた水素精製

A101

(山梨大工) 古屋長一, ○金沢旬宣

〔目的〕気体を使用する電気化学反応に優れた特性を示すガス拡散電極を用い水素の酸化、発生を行った。アノードに水素と不活性ガスの混合ガスを供給すると、水素だけがイオン化され、カソードからは純水素が発生する。この水素精製装置を作成し、その運転特性、精製水素ガスの純度について調べた。

〔実験方法〕ガス拡散電極はカーボンブラック(AB7, AB11、電気化学工業製試作品)ポリテトラフロロエチレン(D-1ダイキン工業製)より作製、触媒は白金を $0.56\text{mg}/\text{cm}^2$ 担持した。電解液室の厚さは1mm、電解液は20%硫酸、水素と不活性ガスの混合ガスをアノードに供給、50°Cで電流密度-槽電圧の測定を行った。不活性ガスはN₂、He、Ar、CO₂の4種類を用いた。カソードより発生する精製水素はガスクロマトグラフィーで分析した。

〔結果〕Fig.1はN₂を水素に混合しアノードに供給、運転を行った場合の特性である。不活性ガスを70%含んだガスを供給した場合でも $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 程度で運転が可能である。混合ガス中のN₂分が多くなると、限界電流密度は小さくなる。Table.1は不活性ガス成分としてHeを使用し、精製水素の分析を行った結果である。アノード供給混合ガスのHeの分

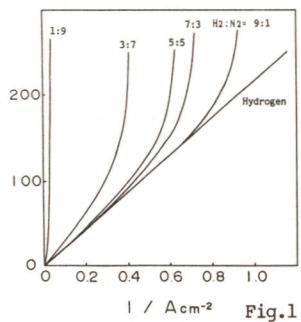


Fig.1

N. Furuya, M. Kanazawa

圧が高くなるにつれ、精製水素中のHe濃度は著しく大きくなる。Heの分圧が低い場合は精製水素の純度は99.99%以上と優れた結果になった。Fig.2不活性ガス種類を代え、測定した結果である。ここでは混合ガス中の不活性ガス濃度を50%とし、低電圧で測定を行った。N₂、Ar、Heを混合し運転した場合は同程度の電流値であるが、CO₂の電流密度は小さくなつた。Table.2は運転電流密度の違いによる、精製水素中の不活性ガスの濃度である。不活性ガス濃度が50%の混合ガスをアノードに供給し、精製水素の分析を行つた。Heをアノードに供給した場合がCO₂を供給した場合に比べ精製水素の純度は著しく高くなつた。

1) 電気化学協会第53回大会講演要旨集, A105 (1986)

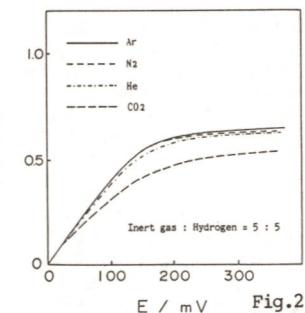


Fig.2

Composition of mixture gas	Current density	Concentration of helium
N ₂ :He=9:1	0.5A/cm ²	Undetected
7:3	0.5A/cm ²	0.001%
5:5	0.5A/cm ²	0.008%
3:7	0.1A/cm ²	0.052%
1:9	0.05A/cm ²	0.163%

Table.1

Current density	Helium	Carbon dioxide
0.15A/cm ²	0.002%	0.395%
0.40A/cm ²	0.006%	0.126%
0.80A/cm ²	0.009%	0.041%

Table.2

電磁推進船へのガス拡散電極の適用

A102

(山梨大工) 古屋長一, ○武田智裕

〔目的〕超電導電磁推進船の通電方式の一つに直接通電方式がある。これは、船体に強磁場を作るための超電導磁石と通電するための電極板(白金メッキチタン板)を設けて直接海水中に通電する。この方式の電極板表面では、海水が電気分解して水素ガスと塩素ガスが発生し、海水中にそのまま放出される。そのため、水素ガスと塩素ガスの生成に必要としたエネルギーをそのまま捨てているだけでなく、塩素は環境問題を引き起こすという欠点がある。

これらの欠点を解消する方法として、船体の電極板にガス拡散電極を使用する。これにより、電解電圧を切り下げる、塩素発生を抑えることが可能だと思われる。

そこで、ガス拡散電極が実際の電磁推進に応用できるか検討した。

〔実験〕電極面積 2.4cm^2 、極間20mmとして、Fig.1に示す推進装置を作製した。また比較のために白金電極で同様の装置を作製した。模擬海水として3%NaCl水溶液を電解液とし、通電実験を行つた。性能の評価は電解液抵抗を除いた電解電圧とした。参照電極は銀塩化銀電極を使用し、電位は標準水素電極電位(RHE)に補正した。

〔結果〕従来の白金電極を使用した場合の電流-電解電圧曲線をFig.2のaに示した。電流を流すとすぐに電解電圧は3V以上となり、同時に水素ガス、塩素ガスが激しく発生し、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で4.1Vという高電圧となる。

一方、ガス拡散電極を使用し、アノードに水素、カソードに

空気及び酸素を供給した場合の特性をFig.2のc及びdに示した。酸素より空気の方が高電流密度で低い電解電圧を示している。 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で酸素を供給した場合が0.0V、空気を供給した場合は0.3Vの電解電圧を示した。また、アノードで水素酸化、カソードで水素発生させた場合の特性をFig.2のbに示す。 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で0.9Vの電解電圧を必要とした。いずれも白金電極の場合と比較して電解電圧は著しく低い。また、これらの水素極電位は、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で0.08Vを示した。これは、pH 7での塩素の発生電位(1.77V, RHE)より著しく低く、塩素ガスは発生しないことが明らかとなった。

以上のことからガス拡散電極は、省エネルギーかつ環境を汚染しない超電導電磁推進船用電極となる可能性が実証できた。

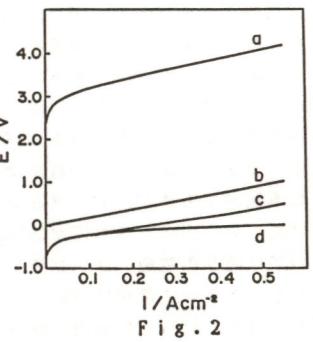


Fig.2

N. Furuya, T. Takeda

Sardar K. Bahador

Dept. Indus. Chem. Fac. Eng. Kyoto Univ., Sakyo P.O. Box 51, Kyoto 606 Japan

I) We are convinced as the vanguards owe to recent scientific advances and technological progress in different areas of concern, followed by the global crises in environmental protection, exploration and exploitation methodologies of the available raw material and resources, to safeguard the man's causes and to ensure a prosperous future, primarily through creative procedures. Some scientific principles as regards the basic parameters governing the preparative concepts, characterization steps and methodology and the applicability of specific organic and inorganic membranes and thin films in relation with their applicability in energy conversion and storage processes seems worth of consideration.

II) The membranes and thin films considered in this project ranges between molecular monolayers produced by adsorption, functionalization and L-B techniques, through ionic- and electronically conducting organic polymers (chiefly, Nafions, PAC, PAN, PC, PPY, TCNQ, PVF,...) prepared by electrochemical methods, vacuum deposition and plasma assisted techniques, to inorganic ion exchangers and lamellar materials such as β -aluminas, clays, ion selective glasses etc. prepared via several synthetic and deposition techniques.

III) PC, PAC, PAN, PPY, VPc,... all have been recognized as an important class of org. S.C.- & photoconductive materials. One of their important application will be as photocatalyst and spectral sensitizer in solid state solar energy conversion devices as well as in light weight batteries. In order to evaluate the feasibility and practicality of solar cells consisting of org. S.C. thin films in contact with an electrolyte, studies have been conducted on several org. S.C.s. which are well matched to solar spectrum. Preparation and properties of thin films of polymeric materials bonded to or coated on some metal & S.C. electrodes have been considered. Regarding the deve-

loping and engineering concepts of conducting polymers for use in advanced energy conversion devices, efforts are being exercised on understanding the physico-chemical properties as well as improving their conductivity, processability and stability. Furthermore, Nafion which is a perfluorosulfonate membrane and consists of a perfluorinated polyethylene backbone with pendant side chains terminating with $-SO_3M^+$ groups; its usual eq.wt. ranges between 1100 to 1500 per $-SO_3M^+$ group, has also been extensively studied in this work. It should be added that, the main advantage of polymeric solid electrolytes, PSE, and the like seems to lie in their thin film fabrication with relative ease, thus materials with relatively high resistivity can be applied in the processes of interest. In this talk problems and perspectives in respect with the afore-mentioned concepts will be extensively discussed.

IV) S.K.Bahador, "Ext. Abst., Chem. Soc. Jap., 40th Symp. Coll. Surf. Chem., p. 176, Sept. 1987 Kyoto Japan"

V) The work in this series have been conducted entirely on private expenses and by self-scientific power. Regardless of the unique racial oppressions, criminal corruption and interruptions in the environment, as a well documented victim of inhuman darknesses & as powerful as avalanche;

"TOWARDS A HISTORICALLY REFULGENT TOMORROW!" .

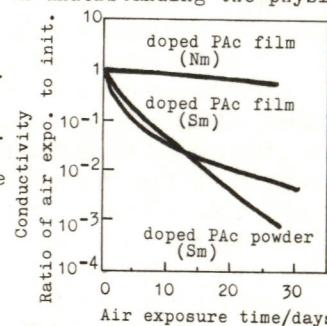


Fig. 1, Conductivity vs. Time plots for doped polyacetylene

溶融炭酸塩型燃料電池アノードの圧縮クリープ特性

富士電機総合研究所 ○清水一志, 西原啓徳, 小関和雄, 仲西恒雄

1. 目的 3種類のアノード電極について、圧縮クリープ試験を行いクリープひずみおよび空孔性状の変化について調べ、セル特性への影響を検討した。

2. 実験方法 材料はNi-8Co, Ni-2CrおよびNi-10Crの3種類、粉末粒子径は約8 μm のものを用いて、カレンダーロール法でシート状に成形し、約820°Cで焼結して電極を試作した。これらを真空中で650°C、応力2.5kg/cm²の条件で圧縮クリープ試験を行った。所定時間ごとに、試験片を取り出し厚さや空孔性状を測定しながら行い、試験時間に対する性状変化を求めた。又、試験前後の電極を用いて電極有効面積10cm²の単セルを組みI-V特性も測定した。

3. 結果と考察 図1は代表的なクリープ曲線を示す。100hまでは遷移クリープ領域で板厚変化や空孔率の変化率は大きく、それ以降は定常クリープ領域に入り、それぞれの変化率は小さくなっている。Ni-2Crが最もクリープ抵抗が大きく、Ni-10Cr及びNi-8Coの順に小さくなる。図2はクリープ試験前と100h後の電極を用いた単セルの電流密度150mA/cm²におけるセル電圧と気孔率との関係を示す。セル電圧は気孔率が大きくなるほど、高くなる傾向があるが、同じ気孔率でもクリープ試験後の電極を用いたものの方がセル電圧が約50mVほど低くなる。この理由については図3の電極スランプ量とセルの内部抵抗の関係で示すとおり、スランプ量が10%以上になると内部抵抗が約30m Ω （セル電圧で45mVに相当）低下している結果から、試験前の

ものは初期クリープによって電極と電解質板とのなじみが良いが、100hクリープしたものはセルに組み込まれたときには初期クリープ量が少なく、よくなじまないためと考えている。また、長時間運転後も図2に示すように気孔率をある程度確保することが大切であると思われる。10,000h後の気孔率をクリープ試験結果から推定すると、Ni-2Crでは約64%確保されているのにに対し、Ni-8Coでは60%以下になるので、Ni-2Crの方がよい¹⁾が、実用化を考慮すると、更に高強度のものが必要と思われる。

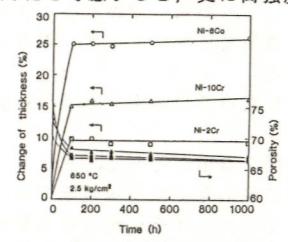


Fig. 1 Change of thickness as a function of time under compressive loading.

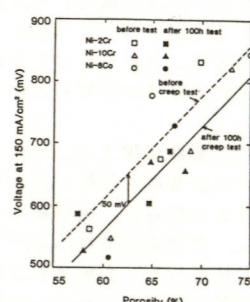


Fig. 2 Effect of anode porosity on cell voltage.

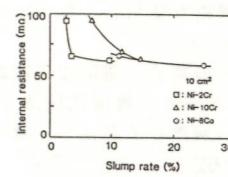


Fig. 3 Decrease of anode thickness vs. internal resistance of 10cm single cells.

複合セパレータを用いたP A F Cセル構成の検討

A105

(株)日立製作所 曽根勇 魚住昇平 幹淳 堤泰行 岩本俊明

1. 目的

リン酸型燃料電池(P A F C)はセル構成によって、主に、リブ付きセパレータ形(R S形)とリブ付き電極形(R E形)とに分類されている。R S形は反応ガスの触媒層への透過性が良いので濃度過電圧が小さい、という特徴があり、R E形は電極の多孔質リブ部にリン酸を貯蔵可能なので、電池寿命が長い、という特徴がある。我々は、R S形とR E形の特徴を活かした新規なセル構成として、多孔質リブ部と無孔質セパレータ部が一体に形成された複合セパレータを用いたP A F Cを検討している。今回は、小形セルにより、セル薄形化と長寿命化の可能性を検討したので、その結果を報告する。

2. 方法

図1に、複合セパレータを用いたP A F Cの基本セル構成を示す。多孔質リブ付き複合セパレータは中央のガスセパレータ部(無孔質部)とその両側のリン酸貯蔵部(多孔質リブ部)が一体に形成されている。一对のシート触媒とシートマトリックスとで構成される発電素子には、複合セパレータのリブ溝から反応ガスが供給されるセル構成なので、電極基板を必要とせず、セル薄形化が可能である。また、リン酸貯蔵部は反応ガスの拡散を阻害しない位置にあるので、電池寿命設計から要求される必要リン酸量を、多孔質リブ部の全気孔容積に対して占積率100%で、効率的に貯蔵できる。

無孔質部の厚み0.6mm、リブ溝の深さ0.8mmの複合セパレータと発電素子を用いて、従来のR E形の約1/2のセル厚みの小形

セル(100cm²)を試作した。多孔質リブ部には、全気孔容積の100%に相当するリン酸を貯蔵して、2000時間、連続発電した。

3. 結果

図2に、小形セルの経時特性を示す。セル厚みを約1/2に半減しても、従来とほぼ同等のセル電圧を示した。また、2000時間の連続発電試験では、特に問題なく、安定に運転できることを確認した。多孔質リブ部に貯蔵したリン酸の効果により、複合セパレータ形P A F Cは電池寿命の長いセル構成となりうる可能性を確認した。今後の課題は、セル薄形化による電池性能の向上と低コスト化および大形セルでの実用性の検討である。

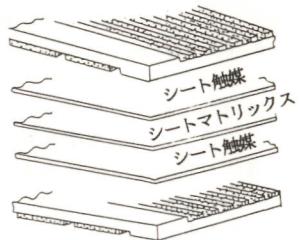


図1 基本セル構成

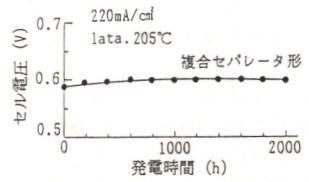


図2 小形セルの経時特性

I.Sone N.Uozumi A.Miki Y.Tutumi T.Takemoto

高圧特性の検討-溶融炭酸塩型燃料電池の開発(12)-

A106

(株)日立製作所 日立研究所 曽根勇 幹淳 竹内将人

1. 目的

溶融炭酸塩型燃料電池による発電システムは、大規模集中型発電への適用性が高い発電形態として、発電効率の面から高圧での運転が考えられている。しかし、高圧運転は電池寿命にとって過酷な条件になる可能性もあり、高圧条件での電池特性および材料耐久性等の把握が急務である。我々は、小形高圧試験装置を設置して、高圧特性の検討を進めており、本報では、電池基本特性と高圧運転特性について報告する。

2. 方法

試験装置：高圧試験装置の主要機器および構成を図1に示す。本装置は、大別して、電池本体、ガス供給系、制御系、負荷装置、計測系から構成される。本装置は、2セル積層して、各単セルに対して反応ガスと負荷電流を独立に調整できるので、同一仕様電池での運転条件の比較評価、同一運転条件での電池仕様の比較評価が可能になる。

供試セル：A_{1-x}O₃織維とLiAlO₂粉末を用いてドクターブレード法で製造したマトリックス型電解質板、Li₂CO₃62mol%、K₂CO₃38mol%からなる溶融炭酸塩、酸化ニッケル系カソード、ニッケル系アノードを用いて製作した小形セル(有効面積64cm²)で測定した。

3. 結果

電池仕様として、電解質の厚みを変えた2セルの場合の電池性能を図2に示す。電解質板の薄いセルは電池性能が高かった。図3に常圧(1ata)と高圧(5ata)の電池性能を示す。カーボン析

出抑制の目的で、1ataでは10vol%, 5ataでは23vol%のスチームを加えて燃料を加湿した。電流密度150mA/cm²では、約50mVの圧力ゲインがあった。しかし、運転圧力を5ata以上にしてもセル性能向上の効果は少なかった。また、電解質板の厚みが1mm以下の電池で、3ata運転時に差圧印加試験を実施した結果、ガスクロスの兆候はなかった。

今後は長期の高圧運転特性を検討する予定である。

なお、本研究はムーンライド計画の一貫として新エネルギー総合開発機構の委託を受けて実施したものであり、ご指導を頂いた関係各位に謝意を表します。

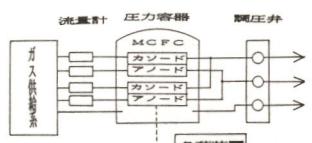


図1 主要機器および構成

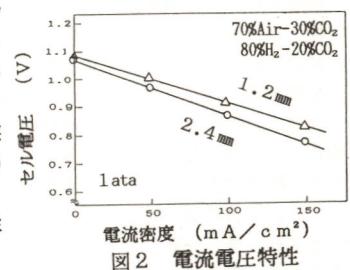


図2 電流電圧特性

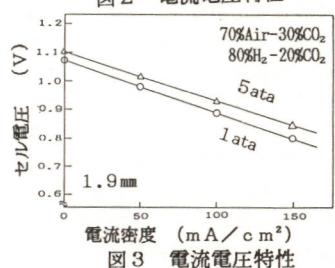


図3 電流電圧特性

I.Sone A.Miki M.Takeuchi

硫酸型燃料電池の改良—耐食性カーボンの使用

A107

(山梨大工) ○古屋長一、利根川英美

【目的】硫酸型水素-酸素燃料電池用電極の改良を行った。フーネスブラックのVulcan XC72Rを反応層の親水部材とし、疎水部材としてデンカブラックを用いた電極で燃料電池を構成すると0.6Vで0.5A/cm²という性能が得られるが寿命の点で問題がある。Vulcan XC72Rより耐食性のよい親水性テチレンブラック(試作品AB-11、AB-12)に変更可能であれば、電極の長寿命化が期待される。ここでは主に反応層原料粉末の製造方法を検討した。

【実験方法】反応層用原料粉末の作製法

A法：疎水性カーボン(テンカーブラック、D-B)にUSHM(超音波モジナイザー)をかけ、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン、D-1)を、D-B 6.5に対して3.5の割合で加え、凍結、解凍する…<反応層疎水部原液>。親水性カーボン(AB-11)にUSHMをかけ、PTFEを、AB-11 72.5に対して27.5の割合で加え、凍結、解凍する…<反応層親水部原液>。<反応層疎水部原液>と<反応層親水部原液>を加え、攪拌、凝集させ、濾過する。その後乾燥させ、ミキサーで微粉化し、反応層用原料粉末とする。

B法：A法で、<反応層疎水部原液>と<反応層親水部原液>を加えた後、USHMをかけ攪拌、凝集させ、濾過する。その後はA法と同様な工程で、反応層用原料粉末とする。

C法：A法の<反応層疎水部原液>にAB-11の凍結、解凍しなかったものを加え、攪拌、凝集させ濾過する。その後はA法と同様な工程で、反応層用原料粉末とする。

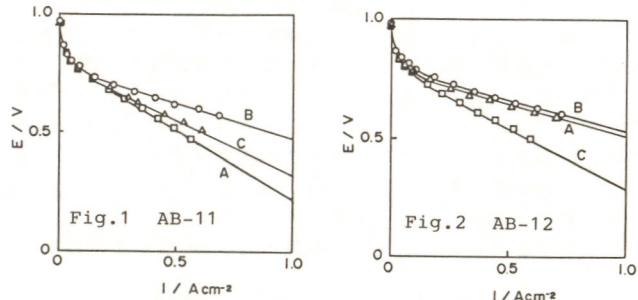
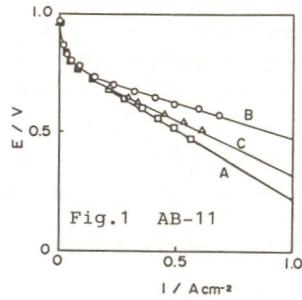
(電極の作製) A, B, C法で作製した3種の反応層用原料粉末をそれぞれ水面上に浮かせ、反応層を形成させる浮遊法を用い、

N. Furuya, E. Tonegawa

ホットプレス(380°C、600 kg/cm²)、白金担持(0.56mgPt/cm²)した。性能評価は電池を構成し測定温度60°C、1atmのH₂、O₂、電解液20%H₂SO₄、極間は1mmとした。

【結果】反応層親水部材として、Vulcan XC72Rを使用した場合においては、A, B法共に特性があまりよくなく、C法だけが0.6Vにおいて、0.32W/cm²(この値を目標値とした)という電極が得られる。AB-11の使用においては、B > C > A法の順に特性がよく、B法で作成した電極のみが目標値を越えた。反応層疎水部原液と反応層親水部原液を凍結、解凍してUSHMをかけたB法で作製した電極は、0.6Vにおいて0.36W/cm²となった。

AB-12の使用においては、B > A > C法の順に特性がよく、反応層疎水部原液を凍結、解凍しなかったC法で作製した電極のみが目標値に到らなかった。B, A法で作製した電極はほとんど差がなく目標値を越え、0.6Vにおいて0.44W/cm²と著しく大きな電池出力を得る電極が作製できることが明かとなった。



A108

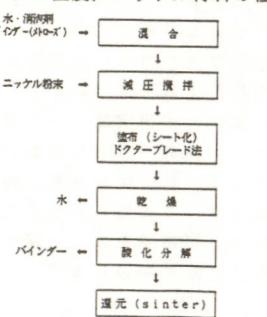
溶融炭酸塩型燃料電池用Ni多孔質電極 -ドクターブレード法による製造条件と細孔分布・電極特性(その2)-

(山梨大工) 渡辺政広, ○高尾真史, 並河芳昭

1. 緒論

溶融炭酸塩型燃料電池において、その実用化には解決すべき問題が山積している。中でも、電極材料であるニッケルの耐食性、シンタリング等は重要な問題であり関心が払われている。しかし、電極構造については現状においてもある程度の特性が得られているためあまり関心が払われていない。けれども、その特性は電極構造の改善により、まだかなり向上の余地が残されているものと考えられている。そこで我々は、高性能電極を実現するため、製法と電極の細孔構造及び特性との関係を明らかにする研究に取り組んできた。

以前我々は、バインダーにポリビニルブチラールを用いた電極の製法、及びその細孔構造について検討を行なった。その結果、空孔率及び細孔分布の制御をバインダー量、シンター温度、ニッケル材料の種類により制御できることがわかった。しかしこの方法では、電極作製の工程数が多く、また少量のバインダー量での作製が困難であるなど、作製上の問題点があった。そこで、バインダーの種類を変えることにより問題を解決することにした。そして、バインダーにメトローズを用い、これらの問題点を解決することができた。今回は、この製法の製造条件、電極の細孔構造及び二種類の粉末を混合した際のその細孔構造の制御の



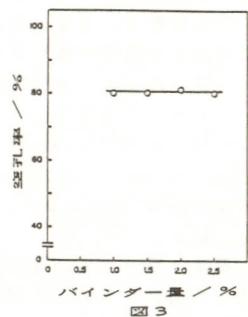
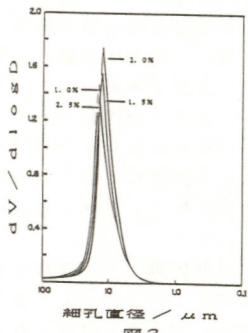
可能性について報告する。

2. 電極製法及びその細孔分布測定法

図1に電極製法の流れ図を示した。電極材料としては、形状の異なるINCO 255, 123及びその混合物を用いた。今回電極作製に用いたバインダー量は、2.5%以下である。この方法にて作製された電極の細孔分布は、水銀ポロシメーターにて測定した。

3. 実験結果

図2に、INCO 255に関する細孔分布を示す。その細孔分布範囲は、バインダー量に関係なくほぼ同じである。また、細孔分布ピークも約13 μmとほぼ一定の値を示した。即ち、細孔分布はバインダーの量に影響されない。図3に、空孔率とバインダー量の関係を示す。バインダー量が1.0%~2.5%の範囲ではバインダー量に関係なくその空孔率は一定となる。同様に、INCO 123及びINCO 255と123の混合物からなる電極の細孔分布について検討した結果も報告する。



Masahiro Watanabe, Masafumi Takao, Yoshiaki Namikawa

溶融炭酸塩型燃料電池の加圧運転特性 —生成メタンの影響について—

(財)電力中央研究所 神後直樹, 伊崎慶之, 渡辺隆夫, 麦倉良啓, 早坂孝雄, 堀内長之
(三菱電機中央研究所) 漆畠広明, 前田秀雄, 佐藤一直, 村橋俊明

1.目的 溶融炭酸塩型燃料電池は将来、効率面及びシステム構成面等で加圧運転が予想される。このほど電中研と三菱電機は小型単セルの加圧試験を実施したが、その結果について報告する。

2.方法 電中研の加圧試験設備⁽¹⁾を用いて、有効電極面積が252 cm²の単セルを大気圧から7ataまで加圧した。一連の圧力特性試験実施後、高圧での経時特性を把握するため、7ataによる連続運転(約250時間)を行った。

3.結果 セル電圧の圧力特性を図1に示す。圧力増加に伴い特性は向上するものの、既に報告されているように⁽²⁾,

⁽³⁾ 次第に特性が飽和する傾向にある。そこで得られたガス分析値(dry)を水分補正して⁽⁴⁾高圧下で生成されたメタンによる電圧低下量を算出した。図2はこれを考慮して計算した開路電圧と実測値を比較検討した一例であるが、高圧ほど生成メタンの特性に及ぼす影響が大きいことがわかる。しかし、特性飽和の原因は特定できず、今後ガスのリード量や拡散性等を含めた

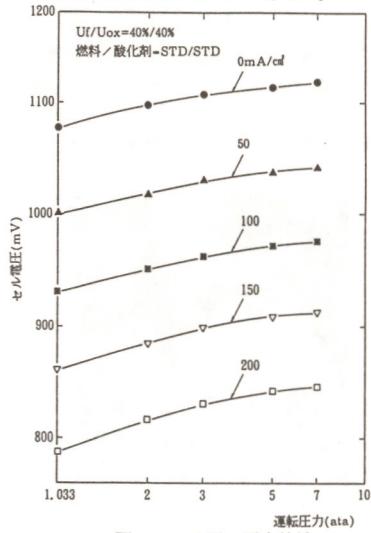


図1 電圧-圧力特性

検討が必要である。また、7ata連続運転試験により、時間に伴う生成メタンの増加⁽⁵⁾と電圧低下を確認した。このように圧力及び加圧運転時間に伴って生成メタンの特性に及ぼす影響が大きくなる結果が得られ、今回の試験だけから判断すれば、7ata以上での特性向上はあまり期待できない。システム設計上の最適動作圧力設定に関わるだけに、今後とも加圧試験を鋭意実施し、この点を十分に検討する必要がある。

- (1) 伊崎他; 第28回電池討論会2A-13
- (2) 谷本他; 第26回電池討論会1B-04
- (3) H.C.Maru; '81燃料電池セミナー
- (4) 渡辺他; 電中研研究報告T86052
- (5) J.A.S.Bett他; EPRI レポートEM-1730

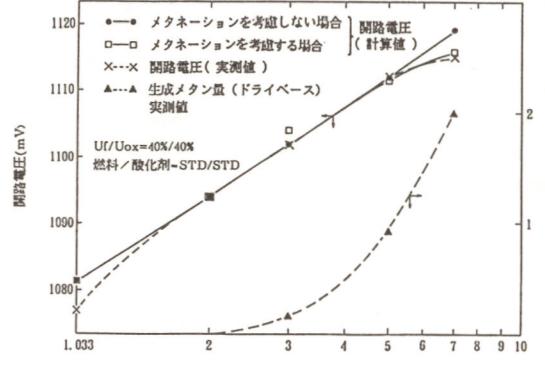


図2 開路電圧、生成メタン量-圧力特性

N.Jingo, Y.Izaki, T.Watanabe, Y.Mugikura, Y.Hayasaka, N.Horiuchi, H.Urushibata, H.Maeda, K.Sato, T.Murahashi

溶融炭酸塩型燃料電池負極材料の開発

川崎重工業(株)

技術研究所 ○寺田誠二, 永井千秋, 伊東速水

1. 目的

溶融炭酸塩型燃料電池の負極材料として、ニッケルを中心とした各種の材料が開発されているが、まだ十分にその目的が達せられたとはいえない。本研究では、負極材料の特性向上を目的として、従来の負極材料に用いられている多孔質ニッケル電極の表面をタングステンやタングステンカーバイドを電析法により改質することにした。その結果、単電池および積層電池発電試験にて有意の成果を得たので報告する。

2. 方法

試料作成: 電析浴としては、LiClO₄-KClO₄を共融組成(モル比 58.5:41.5)になるように調整したものを使用した。これらを高純度アルミニウムあるいはニッケルのルツボに入れ、200 °C~融点直下の温度範囲で2~3日間十分に真空乾燥させその後アルゴン雰囲気下で溶融した。これにタングステン酸カリウムや炭酸カリウムを添加し、700 °Cでニッケル多孔質焼結板(気孔率 60 %、平均孔径 8 μm、厚み 0.8 mm)上にタングステンやタングステンカーバイドを電析させた。

実験方法: 電極寸法10cm×10cm、電解質板寸法15cm×15cm、電池枠外形寸法15cm×15cmの単電池、あるいは、同上寸法の電極および電解質板を9セル積層した100W級積層電池を用いて発電性能を評価した。正極は、ニッケル多孔質焼結板(気孔率 70 %、平均孔径 13 μm、厚み 0.85 mm)のin situ酸化によるNiO電極、電解質板は、炭酸リチウム/炭酸カリウム=82/18モル比の混合炭酸塩粉末とリチウムアルミネート保持材と

を混合して、ホットプレスにより成型したものを用いた。基本的測定条件は、負極側に H₂/CO₂=80/20の混合ガスを、正極側に Air/CO₂=70/30の混合ガスを供給し、650 °C、常圧にて行った。

3. 結果

図1に、負極試料の代表的なSEM像を示す。この試料においては、定電流電析して作製したものであり、微細なタングステンが析出していることがわかる。

図2に、定電流電析により作製したニッケル-タングステン電極を単電池に組込んで150 mA/cm²負荷にて連続発電試験を実施した場合の一例を示す。700時間経過しても性能の低下は、ほとんど見られない。

また、100W級連続発電試験に於ても性能の持続を確認している。



図1 多孔質Ni上に電析したW

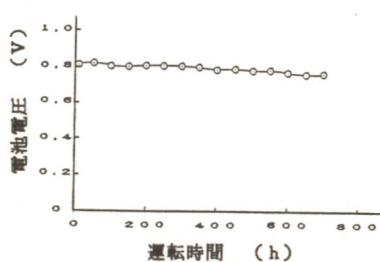


図2 連続発電試験結果

S.Terada, C.Nagai, H.Ito

溶融炭酸塩型燃料電池用アノードのクリープ特性改善

－溶融塩型燃料電池の開発 第11報－

(株)日立製作所日立研究所 岡田秀夫 黒江聰 岩瀬嘉男 岩本一男 竹内将人

1. 目的 溶融炭酸塩型燃料電池用アノードには多孔質ニッケル電極が適用されているが、このニッケル電極は発電中にシングルリングやクリープ変形が起り細孔容積が低減したり、比表面積が減少して電池性能低下の原因となっている。そこで、ニッケル電極に第2成分を添加して耐クリープ特性の改善を図った。

2. 方法 多孔質ニッケル電極（気孔率6.8%、平均孔径8μm）に金属硝酸塩水溶液を含浸して乾燥し、空気中で450℃4時間酸化焼成したあと、70%H₂-30%N₂雰囲気中で700℃、0.5時間還元焼成して供試電極とした。

3. 結果 図1は多孔質ニッケル電極に第2成分を添加して還元雰囲気で焼成した場合の電極厚みの変化率を調べたものである。図中の条件にて単に焼成しただけでもニッケル電極は2.5%の厚み減少があったが、LiAlO₂、MgO、La₂O₃、及びZrO₂を添加することにより、その変化率が5%以下に抑制された。

一方、還元焼成による供試電極の細孔容積の変化を表1に示す。ニッケル電極の場合には、試験前の細孔容積に比べ48.5%減少した。第2成分を添加した電極はニッケル電極に比べ細孔容積の減少が大巾に改善されその添加効果がみとめられる。

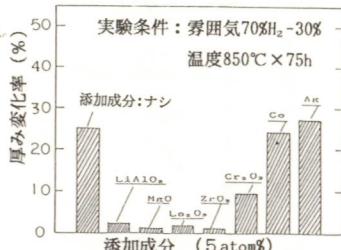


図1. シングルリング抑制に対する第2成分の添加効果

図2に第2成分を添加した試作電極のSEM観察結果の一例を示す。添加成分はニッケル粒子が焼結している凹み部分に多く存在することが判る。

図3に添加したMgO及びLa₂O₃の結晶形態をX線で調べた結果を示す。MgOはニッケルと固溶体を作っている可能性がある。一方La₂O₃はLa及びLa₂O₃として存在している。尚、本研究はムーンライト計画の一環としてNEDOの委託により実施したものであり、関係各位に感謝します。

表1. 還元焼成による電極細孔容積の減少

供試電極	細孔容積減少率(%)
Ni電極	48.5
Ni-LiAlO ₂	29.3
Ni-MgO	11.3
Ni-La ₂ O ₃	24.7
Ni-ZrO ₂	19.5

実験条件
雰囲気: 70%H₂-30%N₂
温度: 850°C × 75h



図2. 供試電極のSEM観察結果

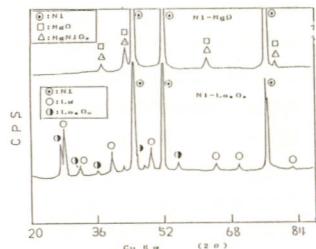


図3. 第2成分添加電極のX線回折結果

H.OKADA S.KUROE Y.IWASE K.IWAMOTO M.TAKEUCHI

溶融炭酸塩型燃料電池におけるセパレータ材料の高温耐食性について

(大阪工業技術試験所 (株)神戸製鋼所 ○柳田昌宏, 宮崎義憲, 棚瀬繁雄, 谷本一美, 堀井雄二, 山根朗義*, 鳥井康司*, 児玉皓雄

1. 目的

炭酸塩はその溶融状態（約400°C以上）では非常に腐食性が強い。これを電解質として用いる溶融炭酸塩型燃料電池において、その電極・電解質保持材料・セパレータ等の材料は、溶融炭酸塩に対して耐食性を要求される。当所ではこれらの電池構成材料の開発において、セパレータ材料として鉄系合金について探索を行っている。本報告では比較用材料を用いて、小型電池の端板として組み込み発電試験を行った後、各部位での腐食の形態について解析を行った結果について報告する。

2. 実験方法

比較用試料（端板）として材質: SUS316L、形状: 直径36mmφ、電極面積10cm²、ウェットシール部2cm（幅）

電池運転方法¹⁾、運転に用いた材料は以下の通り

電解質板: 組成Li₂CO₃/K₂CO₃/γ-LiAlO₂=28/32/40 (wt%)

ホットプレスにより作成

アノード: Ni-10wt%Cr, H₂/CO₂=80/20, (加湿20°C)

カソード: Ni, O₂/CO₂=33/67

締付圧: 1kg/cm², 運転温度: 650°C

以上の条件で一定時間運転した後、電池を分解し、図1に示す各部位について解析を行った。

3. 結果

図2に各時間での各部位における断面の観察結果を示す。特にウェットシール部の腐食が激しく、この部分では概ね外層は鉄に富む酸化物、内層はクロム、ニッケルに富む酸化物が、多

く成長している。さらに時間の経過と共にこの腐食皮膜が成長しているのが認められる。

これに比べセル外側はほとんど皮膜の成長は認められなかった。

¹⁾ 宮崎、谷本、柳田、棚瀬、兒玉、大工試季報、38、216(1987)

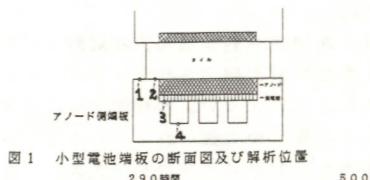


図1 小型電池端板の断面図及び解析位置
290時間 500時間

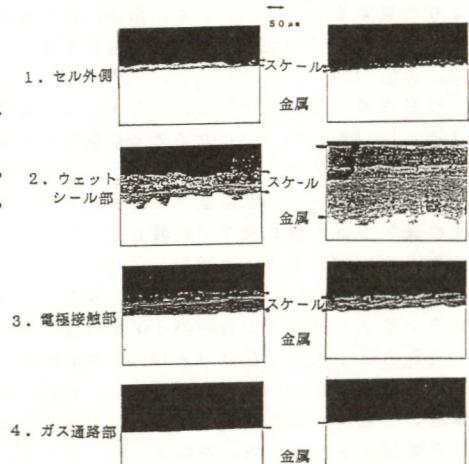


図2 電池試験後の端板(SUS316L)の各断面

溶融炭酸塩型燃料電池の加圧特性

A113

(大阪工業技術試験所) ○谷本 一美, 宮崎 義憲, 柳田 昌宏, 棚瀬 繁雄、児玉 皓雄

1. 目的

大阪工業技術試験所では現在『ムーンライト計画燃料電池発電技術』の中で溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)の材料評価を担当している。そのなかで小型電池の加圧特性評価を行う予定となっている。これまで加圧特性についての報告¹を行ったが、そのアノード、カソードの分極について報告された例はない。今回はMCFCの加圧特性としてアノード、カソード分極を調べた結果について報告する。

2. 実験

試験装置については先の報告と同様の装置を用いた。試験は電極面積 1.0 cm^2 の小型電池試験を行った。アノードは Ni-1.0 wt % Cr, カソードは Ni の多孔質電極を用いた。電解質板はホットプレス法により作成し、電解質は炭酸リチウム 6.2 mol%, 炭酸カリウム 3.8 mol% の共晶塩で γ-リチウムアルミニネートを保持材とした。参照極の構成は図 1 に示した通りである。この電池にアノードガス $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 80/20$, カソードガス $\text{O}_2/\text{CO}_2 = 33/67$ を流し、ガス利用率 20% @ 150 mA/cm² にて運転した。

電池運転は運転温度 650 °Cまで昇温して 3 日間大気圧で運転したのち、1, 2, 3, 5, 7, 10 気圧の順で加圧特性を測定した。電池の抵抗は電流遮断法により測定した。

3. 結果

アノード、カソードの分極特性を図 2 に示す。加圧によりカソード分極は小さくなることが分かる。加圧により電池性能が向上することは主にカソード分極が小さくなるためであることが分かった。アノード分極の影響については現在検討を進めている。

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

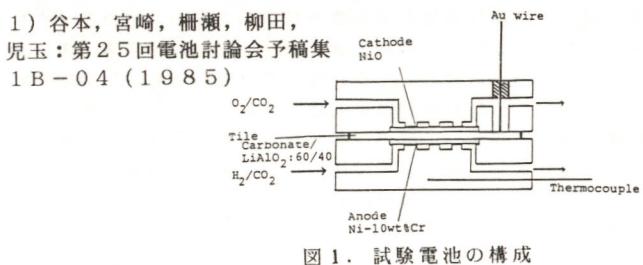


図 1. 試験電池の構成

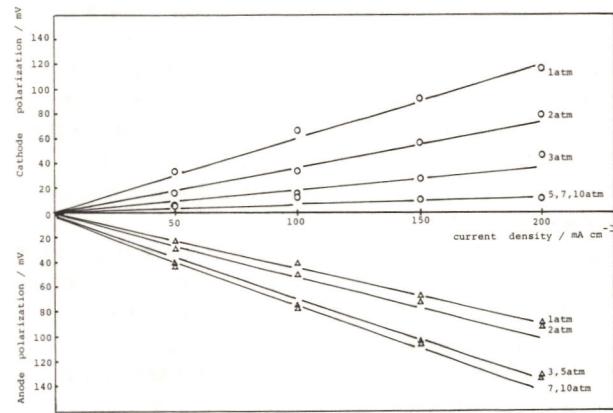


図 2. 加圧下における分極特性 (i R - f r e e)

A114

溶融炭酸塩型燃料電池の電解質保持材料の探索

大阪工業技術試験所 川崎重工業(株)・ 谷本一美, 宮崎義憲, 柳田昌宏, 棚瀬繁雄, 児玉皓雄, ○森本勝哉*

1. 目的

現在溶融炭酸塩型燃料電池の電解質保持材として用いられている LiAlO_2 は、時間とともに粒成長をおこして塩の保持能力が低下し、性能劣化および電池寿命を決定する一因となっている。そこで Al と同族の両性元素に着目し、溶融炭酸塩中での安定性、溶解度、比表面積変化等を測定して LiAlO_2 代替材料の第一次スクリーニングを行ったので報告する。

2. 方法

浸漬試験は両性元素(Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi)の酸化物粉末を 650 °C, CO_2 霧囲気の条件で溶融炭酸塩中($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{K}_2\text{CO}_3 = 62:38\text{mol}\%$)に 1000hr 浸漬して取り出し、酢酸、無水酢酸の混酸で洗浄した後、XRD, B.E.T. 比表面積測定装置による分析を行った。溶解度はパレット状に焼結させたものを溶融炭酸塩中(約 25g)に上記と同様の条件で 50 時間浸漬した後、取り出した塩を硝酸に溶解させて 10 wt% の溶液をつくり、プラズマ発光分光分析法により測定した。(50 時間に検出されないものについては 500 時間浸漬後、再分析した。)

3. 結果及び考察

1) 浸漬試験

XRD の結果、 Ga_2O_3 はほとんど全部、 In_2O_3 、 SnO_2 は一部が Li 化物に変化していた。そこで、酸化物を Li 化し、同様に溶融塩中に浸漬して比表面積の変化を調べることにした。

また、 Bi_2O_3 は浸漬中に溶融塩中で融解していた。 Tl_2O_3 も融点が低く、溶融塩中では不安定でいずれも電解質保持材料として

は適用できないことが分かった。

2) 溶解度試験

溶解度試験の結果を Table 1 に示す。溶解度は検出限界の差はあるが PbO , SnO_2 以外は 50hr, 500hr とも検出不能であった。

3) 比表面積変化

浸漬前後の比表面積変化を Table 2 に示す。酸化物の比表面積はいずれも極端に小さくなってしまっており塩の保持能力が失われているのがわかる。これに対して Li 化したものは、いずれも比表面積の低下が少ない。

以上の観点より候補材料として LiGaO_2 , LiInO_2 , Li_2SnO_3 を選択した。

Table 1 各種酸化物の溶解量 (単位 wtppm N.D.: 検出不能)

	PbO	In_2O_3	SnO_2	LiInO_2	Li_2SnO_3
50hr	895	N.D.	6	N.D.	N.D.
500hr	-	N.D.	-	N.D.	N.D.

Table 2 各種酸化物の比表面積変化 (単位 m^2/g)

	In_2O_3	SnO_2	LiGaO_2	LiInO_2	Li_2SnO_3
浸漬前	8.12	6.32	10.17	7.28	18.07
500hr	-	-	11.22	-	15.47
1000hr	0.03	0.67	3.82	7.95	10.51

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

溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの溶解度（その3）

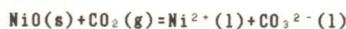
A119 (横浜国大工) ○光島重徳、神谷信行、太田健一郎

1. 目的 溶融炭酸塩型燃料電池(MCFC)の開発に当たり、カソード材料の安定性の問題が大きく取り上げられている。本研究では、カソード材料として現在用いられているNiO(Lithiated NiO)について一般的電解質組成であるLi/K=62/38二元系共晶溶融炭酸塩中で温度、二酸化炭素分圧、酸素分圧を変化させて測定し、特に低い二酸化炭素分圧に注目しその溶解特性を検討し、カソード材料、及び電解質組成などの改良のための基礎データを得ることを目的とした。

2. 方法 ドライボックス中でLi₂CO₃:K₂CO₃=62:38mol%となるように100gの炭酸塩を秤量し、常法により精製し、実験に供した。また高純度NiO粉末を1473Kで12h焼結したNiOペレットを、平均粒径約1mm程度に粉碎し試料とした。このNiO試料を所定の温度(873~1023K)及び二酸化炭素分圧(10⁻⁶~1atm)、酸素分圧(0~0.98atm)(Ar balance, total 1atm)に設定し、適当な経過時間ごとに高純度アルミナ管を用いて炭酸塩を分取(0.2~0.4g)し、塩酸に溶解させ、原子吸光法により炭酸塩中に含まれるニッケルの定量を行なった。

3. 結果及び考察 Fig.1には、溶融炭酸塩中におけるNiOの溶解度の二酸化炭素分圧依存について示す。溶解度は条件設定後40~100h経過した後、溶融炭酸塩中のニッケルの濃度が一定となった値を用いた。各温度とも右側は傾きが1となっており、この範囲では溶解度は二酸化炭素分圧と比例する酸性溶解である。この領域では温度が高くなると溶解度が小さくなっている。また、このとき溶解度が酸素分圧に依存しなかったことからこの

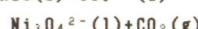
領域の反応は



と考えられる。これに対し、左側の部分では傾きが約-1/3となっており、この範囲では溶解度は二酸化炭素分圧の-1/3乗に比例する塩基性溶解である。この領域では温度が高くなると溶解度が大きくなっている。また、このときも溶解度が酸素分圧に依存しなかったことからNiOの酸化、還元は起こっていないことがわかる。これらのことより、溶解反応がすべての領域で



であると考えると、右側の部分と左側の部分では溶融炭酸塩の塩基性の違いにより溶解したニッケルに対するO²⁻イオンの配位数が異なり、右側の部分はx=1の場合、左側の部分はx=4/3の場合と説明できる。x=4/3のとき、この式は



となり、この塩基性溶解の範囲での溶解種は溶解度の測定結果からはNi₃O₄²⁻と考えられる。

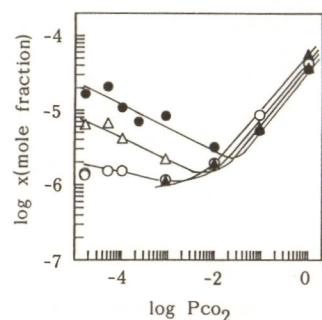


Fig.1 Solubility of NiO in Li/K eutectic carbonate melt as a function of Pco₂.
▲;873K, ○;923K, △;973K, ●;1023K

S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota

溶融炭酸塩中における酸化ニッケルの溶解度（その4）

A120 — Li₂CO₃(42.7mol%) / K₂CO₃(57.3mol%) 中での挙動 —
(横浜国大工) ○加藤茂実、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)の実用化に対してはカソード材料であるNiO(Lithiated NiO)の電解質中への溶出が問題となっており、この溶解度は電解質たる溶融炭酸塩の組成に大きく依存するはずである。本研究では、42.7mol% Li₂CO₃-57.3mol% K₂CO₃二元系共晶溶融炭酸塩中でのNiOの溶解度を測定し、他の組成の炭酸塩中での結果と比較、検討することにより、MCFCの電解質改良の指針を得ることを目的とした。

2. 方法 炭酸塩は上記の組成に配合した後、常法により精製し使用した。NiO試料は高純度NiOをペレット状にプレス成形し、1473Kで12h焼結した後、平均粒径1mm程度に粉碎したものを用いた。このNiO試料を所定の温度(873~1023K)、及びCO₂雰囲気(0.1~1atm)に設定した溶融炭酸塩中に投入し、適当な経過時間毎に分取し、塩酸に溶解させ、原子吸光法により溶融炭酸塩中のNiの定量を行なった。

3. 結果 Fig.1にNiOの溶解度のCO₂分圧依存性を示した。溶解度は各反応条件設定後、溶融炭酸塩中のNi濃度が一定に達したことを確認した値である。測定範囲内において溶解度はCO₂分圧に比例する傾向を示した。これは他の組成のLi/K二元系溶融炭酸塩およびLi/Na/K三元系共晶溶融炭酸塩においても同様にみられた傾向であり、このことから溶解機構は次式で表される酸性溶解機構であると考えられる。

S. Kato, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota

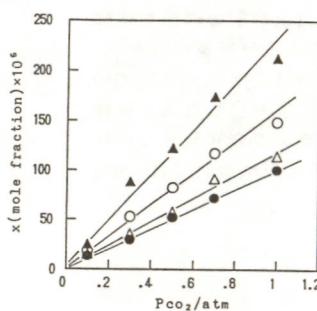


Fig.1 Solubility of NiO in Li/K=42.7/57.3 eutectic carbonate melt as a function of Pco₂.
▲;873K, ○;923K, △;973K, ●;1023K

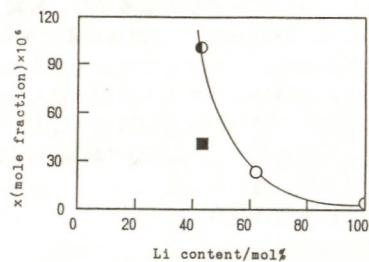


Fig.2 Solubility of NiO in carbonate melts as a function of Li content in carbonates at 1023K under Pco₂=1atm.
○; (Li/K)carbonates
■; (Li/Na/K)eutectic carbonate

複合電着被覆法によるMFC用ガス拡散型多孔質電極の特性

東北大・工 工藤 貴司、喜沢 寛夫、内田 勇

【目的】溶融炭酸塩型燃料電池（MFC）は、高効率の発電システムであるが、高性能化には、ガスの高利用化と低分極化が必要である。演者らは複合電着被覆法（CEC）¹⁾により、

発泡ニッケル上にラネーニッケル（R-Ni）触媒などの機能性粉体を電着して多孔質ガス拡散型電極を作製し、この電極のアノードとしての特性をハーフセルを用いて検討した。

【実験】①電極作製：測定に使用した電極は、CECにより住友電工製発泡ニッケル（#5, #7）上に日興リカ製R-Ni触媒（R-20F, Ni:Al=50:50wt%）を複合電着したものである。R-Niの他にも共析物として、ラネー銅、ラネーコバルト、Al₂O₃、WC、TaC、ZrC、MoC、TiN、ZrN、(CF)_n、グラッシーカーボン粉末などについても測定した。CECとは、要するに分散メッキを用いる方法である。CECの条件は、文献¹⁾に従った。続いて、90°C、20wt%NaOH溶液中で展開した後測定に供した。図1はR-Niを展開した後の電極のSEM像である。アルミニウムが溶出して触媒粒子上に超微細アグロメレート構造が形成された様子がわかる。②測定：測定は以前報告したハーフセル中で²⁾、(62:38mol%)(Li+K)CO₃融体中、650°C、H₂:CO₂=70:30cc/mAh、水分圧10.2mmHgにて行った。電極の評価には、カレントインターラブター法による定常分極曲線と、交流インピーダンス法を用いた。電極への塩のしみ込み量は、重量法と蛍光X線分析法により求めた。

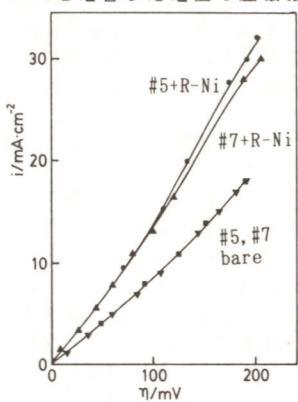
【結果と考察】図2に発泡ニッケルに、R-Niを共析させ展開した電極と、表面改質しないbareの発泡ニッケルの分極曲線の比較を示した。明らかに、分極特性の大幅な向上がみられる。ただし、分極特性は電極の濡れ具合で変化するため繰り返し実

験の再現性は未だ十分でない。従って、図2の結果は同一セル条件下（同じ濡れ具合にあるタイル上）での比較と考えていただきたい。電極特性の解析には孔径分布、表面積、電解質の濡れと分極特性の相関が必要であるが、現在電解質のしみ込み量と同一過電圧での電流値との相関を検討中である。電解質のしみ込みすぎた場合は、bareとR-Niを電着した電極の差はほとんど現れないが、これは交流法の結果から、反応が三相界面ではなく融体中で進行している為と考えられる。



122103 150KV X3.0K 10.0μm

図1 ラネーニッケル展開後の電極のSEM像

図2 アノード分極特性に及ぼすラネーニッケル共析の効果
■:発泡ニッケル #5 ▽:発泡ニッケル #7
●:Ni#5 + R-Ni 22.9mg/cm²
▲:Ni#7 + R-Ni 4.5mg/cm²

1) I.Ishii, "ローティン、複合電着被覆法、日ソ通信社(1982)

2) 工藤、仁科、内田、第28回電池討論会要旨集、p.75(1987)

Takashi Kudo, Takao Nirasawa, Isamu Uchida

溶融炭酸塩中のガス溶解度の測定（I）

東北大・工

増田祐治、内田 勇

【目的】溶融炭酸塩中のガス溶解度の測定は、MFCの高性能化のための最適電解質組成の探索・設計において重要である。これはMFCの問題を離れて、融体化学の観点からも非常に興味ある問題でもある。炭酸塩融体中のガス溶解度のデータは極めて乏しいため、電極過程の温度依存性・ガス分圧依存性・融体組成依存性の全体を理解する上でも、ガスの溶解度を精度良く求める必要がある。本報告では、絶対量測定の可能な急冷ガス放出法および溶解度と拡散係数とを同時に決定できる微小電極法を検討し、CO₂、H₂の測定結果について述べる。

【実験】融体の精製等は常法に従った。急冷ガス放出法の模式図を図1に示す。所定の塩組成の融体を所定の浴温度・ガス雰囲気下で平衡とさせた後、内圧を調節した融体採取用のアンプルで融体を採取・放冷し、凍結した融体で先端破損部のガスシールを施し、固化した融体から放出されたガス量をガスクロマトグラフィーにより分析した。融体の量は正確に決められるので、単位体積または単位重量融体に対するガス溶解量（ヘンリー定数）を決定できる。微小電極法では、Pt細線（φ65μm）をバイ

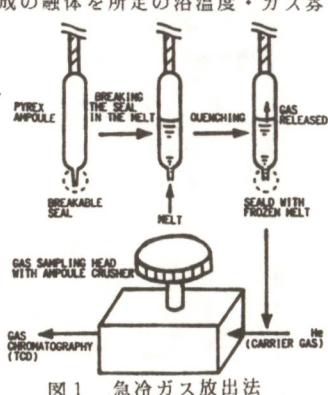
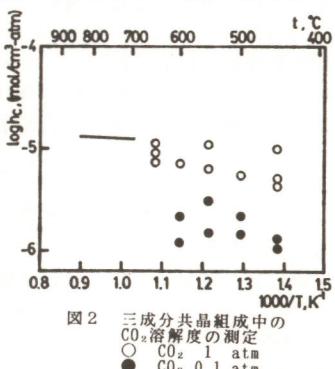


図1 急冷ガス放出法

レックスガラスでシールした電極を用いサイクリックボルタメトリー法により定常電流値を求める。

【結果】急冷ガス放出法による温度450~650°C、三成分共晶組成中のCO₂溶解度測定の結果を図2に示す。図中の白丸・黒丸は、それぞれCO₂分圧1atm, 0.1atmでの測定値である。測定値には若干のはらつきがみられるが、これはアンブル内のガスのシーリングが問題でありこの点に関して改良を重ねている。実線で示したCO₂ 1atmでの文献値¹⁾の外挿値は本研究の測定値とほぼ一致し、本法の妥当性が確かめられた。H₂ガスの溶解度測定でもリーソナブルな値が得られた。さらに他の融体組成についても同様の測定を行っている。また、微小電極法については電極のシーリングの問題を含めて現在検討中である。急冷法と微小電極法の併用により、データの蓄積を効率的に行うことができると考えられる。



1) A.J.Appleby and C.Van Drunen, J.Electrochem.Soc., 127, 1655(1980).

【目的】溶融炭酸型燃料電池（MFC）は、(62Li+38K)CO₃の溶融塩を650°Cで用いる。この炭酸塩融体は極めて酸化性が強く、Auを除く殆どの金属材料が融体中で酸化物を生成してしまう。そのため、融体中の金属腐食の電気化学的挙動を検討することは、電極材料及び電池構造材料の研究上重要である。しかしこれまでこの種のデータの蓄積はほとんどないのが現状である。ここでは、熱力学的平衡論に基づくE-pO₂-図の作製と電気化学的挙動をいくつかの金属について検討した結果を報告する。

【実験】融体の精製等は常法に従った。電極には、Au, Ni, Fe, Cr, Cu, Ag, Co, Al, Ti, Ta, Nbの各金属について金線のリードをつけたフラッグ電極を使用した。ガスは、高純度He, CO₂及びその混合系を用いている。

【結果】①E-pO₂-図の作製 E-pO₂-図は、融体の酸-塩基性を考慮して金属の腐食挙動を整理する方法であり、水溶液中でのE-pH図のように取り扱うことができる。我々は、本条件下におけるE-pO₂-図を作製することにより腐食挙動の平衡論的解析を行った。各反応の自由エネルギー変化ΔG°をJANAFのデータから計算することにより、電位とオキサイドイオン濃度の関係をもとめた。電位規準はE° O₂/O²⁻=0Vの標準酸素極電位で表している。溶融炭酸塩系はLux-Floodの酸塩基平衡反応、



に従う系である。系の酸塩基性即ちpO₂は上式の関係より解離定数Kd値とCO₂分圧によって決まる。②He及びCO₂雰囲気下での電極挙動 CO₂分圧を変化させることは融体中の酸塩基度を

変えることに他ならない。本報告では、定常分極曲線の測定によって、金属の各ガス雰囲気下での挙動をE-pO₂-図と共に検討した。Fig.1にはNiに関する各ガス分圧下での定常分極曲線を示す。腐食電位とE-pO₂-図より開路状態ではNi表面に既に酸化物が生成していることがわかる。カソード分極曲線はどのガス雰囲気においても限界電流を示している。ここでカソード反応はE-pO₂-図からCO₂の還元反応であると予想される。一方、アノード分極曲線では直線領域は狭いもののTafel領域が測定された。Tafel領域の外挿によって腐食電流を求めるときCO₂雰囲気の方がHeのそれよりおよそ2桁大きい。このことは融体中の酸塩基度の効果及び各雰囲気下での金属の表面状態に違いがあることを示している。以上のように他の金属についてもNiと同様な測定からその腐食挙動に関する知見を得ることができた。

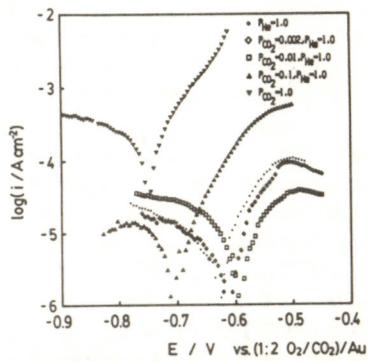


Fig.1. Steady state polarization curves for Ni at 650°C.

I.UCHIDA, K.TAKIZAWA

メタノール酸化白金電極-CO酸化触媒修飾による高活性化

北海道大学触媒研究所 □延与三知夫、西村勝憲

緒言 Pt電極上のメタノール陽極酸化が困難な原因は、部分酸化により-COまたは-CHO(COH)が生成し、それが電極面に強く吸着して反応を阻害するためと考えられる。本研究では電極高活性化の一つの可能性として、低温、高湿度下で気相CO酸化に極めて高活性な、Au/酸化鉄触媒等で電極を修飾することを試みた。

実験 CO酸化触媒として上記 Au/酸化鉄系およびAu/酸化Ruを用いた。何れも希薄混合溶液からNaOHで沈殿させて混合水酸化物を得、これをPt箔上に小量のせた後、熱処理を行った。測定は、potential sweep法を主とする通常の方法で行った。

結果と考察 (1)CO陽極酸化 Au/酸化Ru系で、400または900°C熱処理で得られた電極上、1N H₂SO₄中のCO酸化の観測例を図1に示す。無修飾Pt箔上の観測結果(a)では、CO酸化波が通常の~0.9V(RHE)に存在するが、(b)の400°C熱処理のものでの結果はこれと大きな違いはなかった。しかし、(c)の900°C処理のものは低電位領域での酸化電流が広い電位幅で増加しており、特に0.05Vで30 sec停止した後(点線)でその効果は著しい。またその際の静止電位(矢印)は、無修飾のPt(点線の矢印)に比べ100mV近く負にずれており、CO酸化活性が高いことを示している。

(2)メタノール酸化 同じく酸性溶液中のCH₃OH酸化反応の場合、無修飾Ptに比べ、Au-Ru-Pt-400は電流値が約2倍の大きさを持つことを除き、殆ど同じ形のpotentialsweep曲線を示した。一方、Au-Ru-Pt-900では電流の増加は見られないものの静止電位が約60mV負であること、及び低電位領域での電流値の増加が認められ、メタノール酸化にも高活性であることが示された。

図2(A)はアルカリ性溶液中、Au/酸化鉄及びAu/酸化Ru修飾Pt電極で広い電位領域で観測した結果である。これによるとAu-Fe-Pt-400が静止電位及び電流値から見て最も活性が高い。(B)の低電位領域のみで観測した時の結果も同様である。即ち、Au-Fe系の比較的低温で熱処理を行ったものの活性が無修飾Ptに比べ、大幅に高い。この他、Au-Fe系で最適処理温度を調べた結果についても報告する。

図1. CO陽極酸化

(酸性溶液) ↓

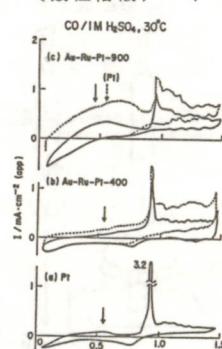
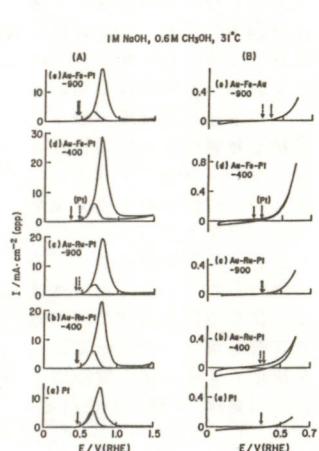


図2. メタノール酸化

(アルカリ性溶液) →



溶融炭酸塩型燃料電池の開発(9) SUS310Sの腐食

A125

三菱電機中央研究所
材料研究所

○藤田洋司 森絵里子 漆畠広明 佐藤一直 村橋俊明
倉本一雄 横山一男

1. 目的

溶融炭酸塩型燃料電池の空気極集電板に、SUS310Sステンレス鋼を用いた場合の腐食形態、電解質ロス、セル特性への影響をSUS316Lステンレス鋼の場合と比較検討する。

2. 方法

SUS310S製のカソード集電板を用いた単セルを650°Cで3000h運転後分解した。カソード側集電板について、光学顕微鏡、SEM、XMA、IMA、X線回折により表面及び断面の観察分析を行った。また湿式分析により腐食層内のリチウムとカリウムを分析し、電解質消耗速度を評価した。

3. 結果

a. セル特性: Fig. 1 にカソード側材料にSUS310Sを用いた単セルの寿命曲線を、SUS316Lを用いた場合と比較して示す。特性の劣化はSUS310Sの方が早いことがわかる。

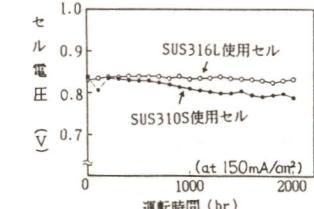


Fig. 1 カソード側金属材料の違いがセル特性に与える影響

b. 断面観察: Fig. 2 にSUS

310Sを用いたカソード集電板の両面に関するその断面と主な元素の分析を示す。カソードに接した面では粒界に添ってKとCrを含む腐食生成物が存在しその外側にFeとLiを含む化合物が生成している。一方フレームに面した側においては、表面に黄色のKとCrよりなる化合物が厚く堆積していることがわかった。これらの層の生成が、電解質の消耗を招いてい

Y. Fujita, E. Mori, H. Urushibata, K. Sato, T. Murahashi, K. Kuramoto, K. Yokoyama

る。

c. 腐食層中の電解質ロス: Fig. 3 に、腐食層から水で抽出されたLi、Kとさらに塩酸により抽出されたLi、K量にもとづいて計算された電解質消耗量を示す。SUS310Sの場合、水に可溶な腐食生成物がSUS316Lの場合に比して多く生成することが示唆される。

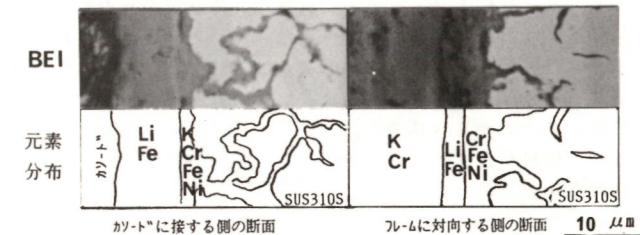


Fig. 2 SUS310Sカソード集電板に生成した腐食スケールの断面観察結果

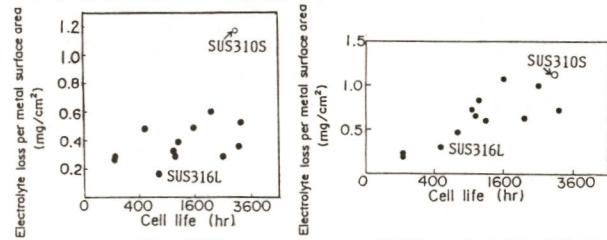


Fig. 3 集電板の腐食による電解質消耗量の材料による違い

A126

リン酸型燃料電池におけるガス拡散電極の諸特性—電極のぬれと分極バラメータの酸素分圧依存性

三菱電機(株) 中央研究所 °荒金 淳、 村橋 俊明

1. 緒言 ガス拡散電極のリン酸電解質によるぬれの程度は電池特性に大きな影響を与える。このぬれは電極触媒層の撥水性、リン酸との接触時間、電位などの条件によって影響を受ける。本報では、このぬれによる分極バラメータの変化を、ハーフセル及び今回新たに試作した参照電極付単セルを用いて検討した結果を報告する。

2. 実験 ハーフセルにより、カソードの $i-V$ 特性、 O_2 ゲイン、限界電流密度 (i_{lim}) 等の酸素分圧依存性・経時変化を調べた。電極は撥水性の異なる二種のガス拡散電極を用いた。また、テフロンチューブ中にペースト (SiC + リン酸) をつめ水素を流すことにより参照電極 (水素電極) を試作し、これを小形単セル中に設置した。このセルを用いて、カソード分極、アノード分極、内部抵抗の分離を行い、両分極に対するセル中のリン酸量の影響を調べた。

3. 結果 Fig. 1 にハーフセルから求めたカソード電位に対する電流値の酸素分圧依存性を示す。電極A (弱撥水性) では酸素と空気での電流比がおよそ3であるのに対し、電極B (強撥水性) ではその値は4.5~5であった。また電極Bは電極Aと比較し上記電流比の電位依存性が顕著であった。これらの結果は、ネルンストゲインを一定として電極Aでは全電位領域において、電極Bでは850 mV以下 (60 mA/cm²以上) にて酸素の拡散阻害が生じていることを示す。この結果を電極の撥水性と結び付けて考えると、電極Aでは触媒層中のリン酸量が過剰であり、逆に電極Bでは不足していると推測される。そこで参照電極を内蔵した小形単セルを用

てセル中のリン酸量がカソード分極・アノード分極に及ぼす影響を調べた。アノード分極はネルンスト則に従うことが確認されると共に、セル中のリン酸量が多いと高電流密度における同則からの解離が観察された。Fig. 2 に単セル中のリン酸量を変えた場合のカソード分極・アノード分極の変化を示す。リン酸量の増加に伴いカソードのtafel lineが上昇し白金利用率の増加を示唆するが、傾きが増大し、また、高電流密度域での直線からの逸脱も顕著となった。カソード分極・アノード分極共にリン酸量に最適値があることが示唆される。

Fig. 2 A variation of a cathode polarization and an anode polarization as a function of a fill level of phosphoric acid in a single cell
(*) $V_{\text{c}-n}$ (IR-free); A theoretical open circuit potential minus $V_{\text{c}-n}$ (IR-free) indicates a cathode polarization
(+) $V_{\text{a}-n}$ (IR-free); an anode polarization

本研究は新エネルギー総合開発機構 (NEDO) からの委託研究の一環として実施した。

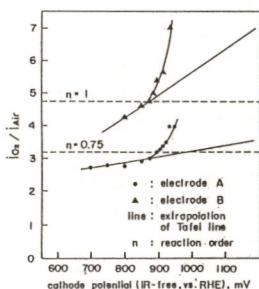
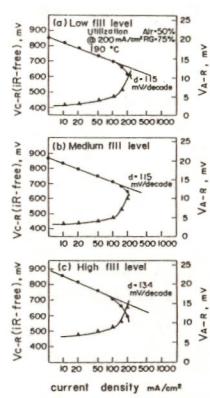


Fig. 1 Variation of I_{O_2}/I_{air} as a function of cathode potential



Jun ARAGANE、 Toshiaki MURAHASHI

空冷式リン酸型燃料電池の特性(XN)

岡本経宏(東京電力開発研究所)、小林英雄(東京電力新東京火力発電所)
田島収(三洋電機燃料電池プロジェクト)、鷲見晋吾(三洋電機燃料電池プロジェクト)

1. 目的

東京電力(株)と三洋電機(株)は200kW級空冷式燃料電池発電プラントの共同研究を行っている。この度、系統連系試験を行い、ほぼ定格出力である207kW発電を達成したので、本プラントの概要と発電試験の中間成果を報告する。

2. 方法

本プラントにより、ホテル・病院等、熱需要の比較的多い場所に設置が予想される小型燃料電池コージネーション(熱併給)システムの実証試験を行う。プラントは、燃料電池本体、燃料供給装置、電力調整装置、熱併給装置、制御計測装置の5つの主要サブシステムから構成される。燃料電池本体及び燃料供給装置のシステムフローをFig.1に示す。

燃料電池本体は、電極作用面積2500cm²の単電池330セルから成るスタック4本で構成される。作動圧力は常圧、

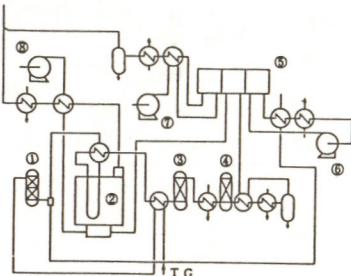


Fig.1 Air Cooled PAFC Plant System Diagram

- ①Hydrotreater ②Reformer ③High Temperature Sift Converter
- ④Low Temperature Sift Converter
- ⑤Fuel Cell ⑥Recycle Air Blower ⑦Process Air Blower
- ⑧Combustion Air Blower

作動温度は180~190°Cで、冷却方式は信頼性に優れた空冷式を採用している。

3. 結果

本プラントは62年12月に系統連系を行い、ほぼ定格である207kW(A.C.)を達成した。この時の電池のV-I特性をFig.2に示す。4スタックとも工場試験時とほぼ同等の特性が得られた。スタック内の電圧分布は±3%以内、スタック内温度分布は±5°Cで良好な結果を得られた。また、冷機起動時間は、改質器点火から最低負荷(50kW)発電まで約4時間であった。

本プラントの62年12月末現在の累計発電時間は34時間、累計発電電力量は2589kWhである。今後、運転の自動化や負荷変動試験、熱併給試験等を行う予定である。

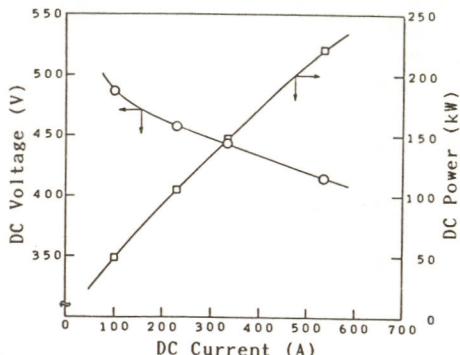


Fig.2 Total V-I Characteristic Curve

T. Okamoto, H. Kobayashi, O. Tajima, S. Sumi

溶融炭酸塩中におけるO²⁻/½O₂(Au)三相帶電極反応

(東京工業大学 工学部)

○高木晴之, 沼田博雄, 大野 淳, 春山志郎

1. 目的

溶融塩中における酸素の還元反応は燃料電池の正極反応として重要である。溶融炭酸塩型燃料電池では正極材料として多孔質リチエイトNiO電極が用いられており、酸素の還元反応は細孔内の気相/電解液/電極の三相帶界面で起こると考えられる。本研究では金板を電解浴に部分浸漬することによりメニスカス三相帯を形成し、三相帶における酸素還元反応の電気化学的測定を行ない、反応速度の測定および、反応メカニズムの考察を行なった。

2. 方法

電解浴として乾燥したNa₂CO₃-K₂CO₃(組成, 56:44 mol%)の混合塩をCO₂雰囲気下で昇温、融解後、CO₂ガスバーリングしたもの用いた。参照極はムライトを隔膜としたAg/Ag₂SO₄(0.1モル比)である。対極はアルミニナ管で覆われたAu線を用いた。雰囲気はO₂-CO₂-Arで全圧を1気圧とした。測定温度は1023Kである。

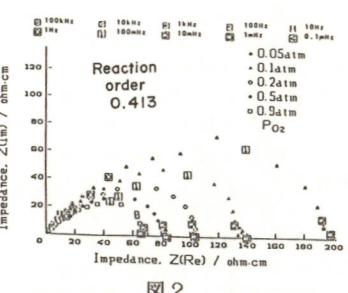
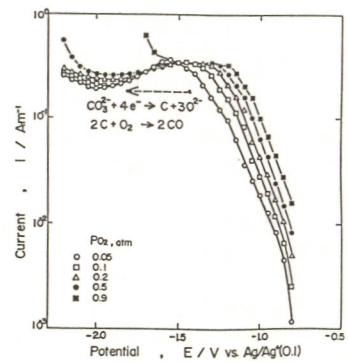
3. 結果

部分浸漬Au電極はP_{O₂}およびP_{CO₂}の変化に対し、n=2のNernstの式に従う電位を示した。図1はP_{CO₂}0.1一定でP_{O₂}を0.1~0.9まで変化したときのカソード分極曲線を示す。Au電極のカソード電流は明確なターフェル勾配と拡散限界電流を示す。-1.4Vより卑な電位では完全浸漬Au電極の結果から⁽¹⁾CO₃²⁻

(1) H.Numata et al., Proc. Int. Sympo. Molten Salts, vol.87-7, p.557(1987)HW.

(2) V.G.Levich et al., Doklady Akademii Nauk SSR, 157, 404 (1964).

還元反応によるCOガス発生反応である。次に、ターフェル直線を可逆電位まで外挿して求めたi₀のP_{O₂}およびP_{CO₂}に対する反応次数は0.401および-0.131であった。図2は部分浸漬Au電極の交流インピーダンスのCole-Coleプロットを示す。いずれの電極でも電荷移動反応に対応すると考えられる半円を示し、半円の直径から求められたi₀のP_{O₂}およびP_{CO₂}に対する反応次数は0.413および-0.159となり、これらは分極曲線の測定結果と良い一致を示した。三相帶電極反応における研究はWillの報告が知られているが、溶融塩化物浴も含めた溶融塩中における反応は電荷移動反応が比較的遅いとして解析したLevich⁽²⁾の結果でよく説明できた。



H.Takagi, H.Numata, I.Ohno, S.Haruyama

溶融炭酸塩および塩化物型燃料電池における酸素還元反応

(東京工業大学 工学部)

高木晴之, ○沼田博雄, 大野 潤, 春山志郎

1.目的

溶融塩燃料電池における酸素の還元反応は多孔性電極の三相帯で進行する。本研究では先に報告したものと同じ部分浸せきAu電極を用い、塩化物浴中における酸素の還元反応の電気化学的測定を行い、炭酸塩浴中における場合と比較検討した。さらに、塩化物浴を電解質とする燃料電池の得失の議論を行なう。

2.方法

電解浴は前報と比較するため $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (組成 50:50 mol%) を用い、測定は 1023 K で行なった。参照極はムライトを隔膜とする Ag/AgCl (0.1モル比) である。雰囲気は $\text{Ar} + \text{O}_2$ で全圧 1 気圧とした。電気化学的測定は前報と同じである。

3.結果

図1は酸化物イオン濃度 130 mol m^{-3} 一定とし、 P_{O_2} を $0.1 \sim 0.9$ まで変化した時のカソード還元曲線を示すが、電位が卑になるにつれて、ほぼ指數関数的に増加し、さらに浸せき電位近傍では直線的に増加する。一定電位 (-0.8V) における電流値の P_{O_2} 反応次数は 0.5以下の値となった。三相帯における反応は炭酸塩の場合と同様、拡散よりも電荷移動反応の影響が大きいLevichの解析に一致した。図2は、同じ過電圧における炭酸塩と塩化物浴における還元電流の P_{O_2} 依存性を示す。図から、いずれの P_{O_2} でも、塩化物浴における還元電流のほうが 2~4 倍高い値を示した。さらに、過電圧が -0.5V 以下においても同様の結果が得られた。

著者ら⁽¹⁾は、塩化物浴中の完全浸せきAu電極での酸素還元反応は溶存酸素の拡散に律速されており、 O_2 は O_{2-} を経由して O^{2-} へ還元されることを報告した。三相帯における反応は薄い電解質 film

で進行することから、拡散による拘束を受けなくなり高い還元電流が得られたものと考えられる。一方、炭酸塩における酸素還元反応は化学反応と拡散の関与した反応で、 $(\text{Na}, \text{k})_2\text{CO}_3$ の場合 O_{2-} を経由して還元が起こり、電荷移動反応は比較的遅い。三相帯では拡散の拘束を受けなくなり電流値は上昇するが塩化物浴よりは小さい。

(1)沼田、門馬、浅子、春山、日本金属学会誌, 52, 295, (1988).

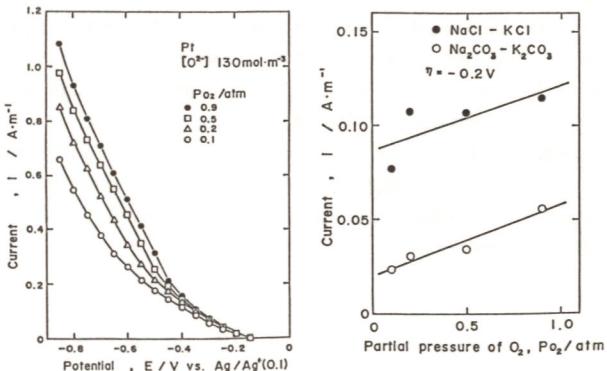


図1 図2

中低温作動の Al/FeS_2 型溶融塩二次電池の開発

東京理科大学 理工学部

高見則雄、○小浦延幸

1. 目的 高エネルギー密度二次電池の一つとして、170~250°C で作動する Al/FeS_2 型溶融塩二次電池の開発を行ってきた。本研究では、より低温で作動させるため、これまでの塩基性 $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$ 溶融塩に代わる低融点な塩基性溶融塩を見い出すとともに、100~150°C の中低温で作動する高性能な電池の開発を試みた。

2. 方法 電池の構成及び作製は前報¹⁾と同様とし、充放電サイクルは定電流で行った。インピーダンス測定の作用極は、立方体結晶から作製した平板 FeS_2 極や FeS 極である。また参照極は、フリット付ガラス管中の $47 \text{ mol\% AlCl}_3-36 \text{ mol\% NaCl}-17 \text{ mol\% LiCl-BPC}$ 溶融塩に 99.99% Al 棒を浸せきしたもので、対極は、電池用負極と同様 Al 棒を渦巻き状にしたものである。測定周波数域は $10 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$ とした。

3. 結果 電解液として、 $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}-\text{LiCl}$ 溶融塩浴および $\text{AlCl}_3-\text{MC1}-\text{BPC}$ 溶融塩浴 ($M=\text{Li}, \text{Na}$) に注目した。特に $\text{AlCl}_3-\text{MC1}-\text{BPC}$ 溶融塩の融点は、BPC濃度の増加により 100°C 以下に低下し、例えば $\text{AlCl}_3 : \text{MC1} : \text{BPC} = 47 : 46 : 7$ と $47 : 36 : 17$ の場合、 $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}-\text{BPC}$ 系では 119°C と 32°C、 $\text{AlCl}_3-\text{LiCl}-\text{BPC}$ 系では 96°C と -19°C であり、これらの溶融塩が、100°C 前後の電池作動浴として期待できた。

以上の浴を用いた電池の作動試験の結果を Fig. 1 に示した。 $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}-\text{LiCl}$ 浴の電池は、約 100°C で浴が凝固するため、120°Cまでの電池作動が適当であった。他の浴の電池では、100°C 前後までの電池作動が可能となり、 $\text{AlCl}_3-\text{LiCl}-\text{BPC}$ 浴では

電池電圧が若干低いが、放電容量は最大となった。さらに、 $\text{AlCl}_3-\text{LiCl-BPC}$ 浴の電池特性の BPC濃度依存性を検討したところ (Fig. 2)、BPC濃度が増すと放電電圧は低下するが、BPC濃度 10mol%程度で放電容量が最大となることが分った。

一方、融点が 50°C 以下の $\text{AlCl}_3-\text{MC1}-\text{BPC}$ 浴の電池でも、100°C 以下になると充電時の分極が増大し、電池作動が困難となることが示された。これを正極のインピーダンス挙動の温度依存性から検討したところ、 FeS から FeS_2 へのアノード反応に伴う活性化エネルギーが増大するためであることが示され、正極充電反応が電池性能に大きく影響していることが分った。

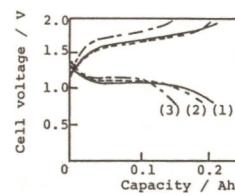


Fig.1 Charge-discharge curves of Al/FeS_2 cells with various melts at 120°C and 5 mA cm^{-2} .
(1) $47\text{mol\% AlCl}_3-36\text{mol\% NaCl}-17\text{mol\% LiCl-BPC}$,
(2) $50\text{mol\% AlCl}_3-25\text{mol\% NaCl}-25\text{mol\% LiCl-BPC}$,
(3) $47\text{mol\% AlCl}_3-36\text{mol\% NaCl}-17\text{mol\% LiCl-BPC}$

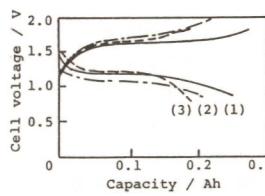


Fig.2 Charge-discharge curves of Al/FeS_2 cells with various melts at 120°C and 5 mA cm^{-2} .
(1) $47\text{mol\% AlCl}_3-43\text{mol\% NaCl}-10\text{mol\% LiCl-BPC}$,
(2) $47\text{mol\% AlCl}_3-36\text{mol\% NaCl}-17\text{mol\% LiCl-BPC}$,
(3) $47\text{mol\% AlCl}_3-46\text{mol\% NaCl}-7\text{mol\% LiCl-BPC}$

1)高見、小浦、電気化学、56, 28(1988)

ナトリウム-硫黄電池の短絡特性

A131

(日立製作所・日立工場) ○ 川本広行, 日下部康次

(東京電力・技術研究所) 大島正明, 小林 朗

目的 Na/S電池は単電池を多數本稠密に直並列接続したモジュールとして使用されるため、ブスバや電圧・電流測定用のリード線、TC等によって短絡される危険性を有している。Na/S電池を短絡すると、大電流が流れ温度が上昇し、はなはだしい場合には電池が損傷することも考えられるため、短絡時の過渡特性と安全性を解析と実験により明らかにした。

解析 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、の二つの仮定をする。これらの仮定より、電池内の非定常温度分布Tは円筒一次元座標rに関する次の非定常伝熱方程式によって表わされる¹。

$$\frac{\lambda \partial T}{r} - \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \rho q, \text{ BC: } \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \text{ at } r=0, \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\alpha}{\lambda} (T - T_{air}) + \epsilon \kappa (T^4 - T_{air}^4) = 0 \text{ at } r=r_0$$

ただし、 λ : 热伝導率、 ρ : 温度伝導度、 α : 热伝達係数、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。単位体積当たりの発熱qはジュール損、エントロビ変化による発(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は多孔質電極に関する一次元のネットワーク法によって求める。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 $T(r, t=0) = T_{air}$ からの時刻歴を数値計算する。電池の内部抵抗 R_{cell} 、電池電圧Vおよび電流Iは次式から求まる。ただし、 ℓ : 軸長、 R_{ext} : 外部回路の抵抗である。

$$R_{cell} = \int_0^{r_0} \frac{\rho}{2\pi r \ell} dr, \quad V = OCV - R_{cell} \cdot I, \quad I = \frac{OCV}{R_{cell} + R_{ext}}$$

実験 実験には80Whの単電池2本を用い、 R_{ext} と短絡開始時の放電深度をパラメータとした。

結果 図1に電池短絡時の過渡特性の一例を示す。実験結果と解析結果はほぼ一致しており、これらから以下の知見が得られた。(1) 短絡開始と共に電池の内部抵抗

抗と外部抵抗の和、および起電力によって定まる短絡電流が流れる。この短絡電流によって電池が発熱し温度上昇するため、電池の内部抵抗は少なくなり、さらに大きな短絡電流が流れる。(2) しかしながら、放電が進むと電池の起電力が低下するため、二成分域と一成分域の境界近傍で短絡電流、温度が最大(図示例では126A, 1.64A/cm², 475°C)となった後には、やがて、これらの上昇も終燃する。(3) この最大短絡電流、温度上昇は外部抵抗が小さく、放電深度が小さいほど大きい。(4) 外部回路で短絡したまま一度放置した後再度定格の充放電を行なう試験を数回繰り返したが、電池性能はよく再現しており、性能劣化は認められなかった。(5) β'' -アルミナに生じる熱応力の計算値は5MPa以下であり、かつ、合計9回の短絡試験中電池は破損しなかった。

以上の結果より、Na/S電池は短絡に対して高い信頼性を有していることが明らかになった。

1. H. Kawamoto and Y. Kusakabe, 1987 AIChE Meeting, NY(1987).

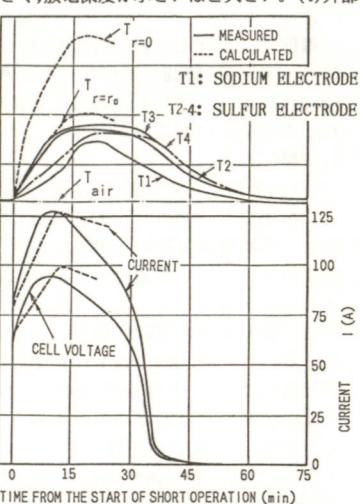


図1 80WhのNa/S電池短絡時の過渡特性
($R_{ext}=7.5\Omega$, 短絡開始時の放電深度: 9%)

Hiroyuki Kawamoto, Yasuji Kusakabe, Masaaki Ohshima, and Akira Kobayashi

ナトリウム-硫黄電池の正極における多硫化ナトリウムの二次元分布解析

A132

(日立製作所・日立工場) ○ 川本広行

目的 Na/S電池の正極における反応生成物である多硫化ナトリウム(Na_2S_x)は電池の設計・製作仕様や運転条件等に依存して、三次元的に不均一な組成となる。特に $x < 3$ になると作動温度では固体の Na_2S_2 が析出し、逆に $x > 5$ では電気的に中性のSが析出する。不均一性が大きい場合にはこれらが固体電解質である β'' -アルミナの表面に析出して局部的な分極が生じるため、充放電深度を減じる・電流密度の集中を招く等の不具合を生じる¹。このため、正極内における Na_2S_x の組成分布を解析し、電池の性能向上に役立てた。

解析 活物質の中性拡散を無視し、反応過電圧($\phi_e - \phi_i - \mu$)が正極内で均一である²とした場合の電池内のイオン(i)、および電子(e)伝導は次式で表される。

$$-\nabla \cdot (\sigma_i \nabla \phi_i) = I / \left(\frac{K_p}{a_s} \int_V \frac{a_s}{K_p} dV \right), \quad -\nabla \cdot (\sigma_e \nabla \phi_e) = -I / \left(\frac{K_p}{a_s} \int_V \frac{a_s}{K_p} dV \right).$$

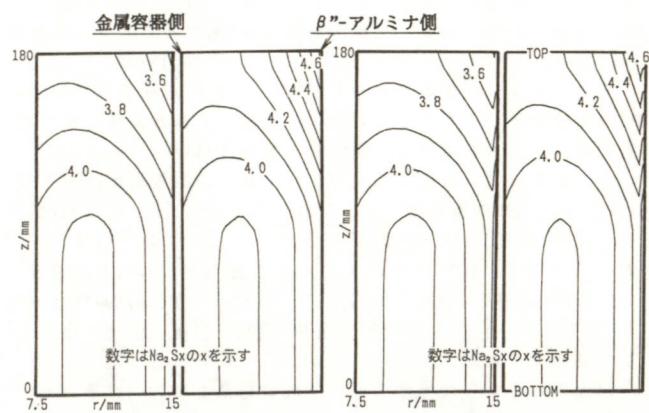
ただし、 μ : emf、 ϕ : 電位、 σ : 導電率、 I : 電流、 K_p : 分極係数、 a_s : 黒鉛マットの比表面積、 V : 正極の体積である。 μ と x の関係は既知であるから、上式をFEMによって数値計算して ϕ_e 、 ϕ_i を求めた後、 $\mu = \phi_e - \phi_i + \text{Const.}$ により x の分布を求める。ただし、Const.は、 μ の平均値が充放電深度から定まる x の平均値を満足するように陰解法によって計算する。

結果 図1, 2に(r, z)座標系における計算結果の一例を示す。ただし、80Wh電池を対象とし、重力によって活物質が下方に垂れ下がり、そのかさ密度が正極上部において小さくなっているものと仮定した。図1は黒鉛マットの導電率が均一な場合(SINGLE MAT)であり、図から充電時には正極上部の β'' -アルミナ管側におけるNaイオン密度が小さくなり、放電時にはその逆になることがわかる。したがって、充放電末期には β'' -アルミナ管側の正極上部から下部へ向けて局部的な分極が進行すると考えられる。一方、図2は β'' -アルミナ管外表面に薄い高抵抗層を取付けた

場合(DUAL MAT)であるが、上記の不均一性が緩和されており、充放電深度を増すうえでDUAL MAT方式が有効であることがわかる。また電流が大きいほどこれらの非均一性も大きくなること等の特徴も明らかになった。これらの計算結果は実験結果とも定性的によく一致しており、Na/S電池の性能を改良する上で本解析法が有効であると考えられる。

1. H. Kawamoto and M. Wada, J. Electrochim. Soc., 134, 280(1987).

2. M. Wada, J. Electrochim. Soc., 134, 631(1987).



(a) DISCHARGE (b) CHARGE

図1 Na_2S_x の分布(SINGLE MATの場合)
($I=6A, x=4.0, z$ 軸は r 軸に対して10倍に拡大してある。)

Hiroyuki Kawamoto

(九州工業大学) °盛満正嗣 松永守央 小川清明 細川邦典

1. 目的 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩を用いる Na/Se(IV) 電池は、高エネルギー密度、高出力密度を有する二次電池として電力貯蔵や電気自動車への適用の可能性を有している。本研究では、その正極集電子構造が作動特性に与える影響を検討するとともに、充放電サイクルに伴う作動特性の劣化の原因を明らかにするため、正極集電子材料である黒鉛の正極溶融塩中の構造変化についても検討した。

2. 方法 実験セルは Pyrexガラス製で、W線スパイラル負極集電子と、カーボンフェルト、Mo板、W線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。また、黒鉛粉末、黒鉛棒をSe、 SeCl_4 を含む溶融塩中に浸漬し、W線回折とSEM観察によりその構造変化を検討した。使用した $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩やナトリウムは所定の方法で十分に精製したものを用い、Seと SeCl_4 は市販の高純度試薬をそのまま使用した。

3. 結果 Fig.1に実験セルCS-71とCS-72で得られた代表的充放電曲線を示した。この2つのセルは、正極集電子構造の作動特性への影響を明らかにするため、溶融塩の作動組成域(55/45~25/75)及び理論容量を同じとなるように準備した。どちらのセルでも正極集電子は二重巻きのカーボンフェルトを用いたが、セルCS-71がカーボンフェルトとリードであるW線の間にのみMo板を卷いたのに対して、セルCS-72ではカーボンフェルトとともにMo板も二重巻きとした。Fig.1から明らかのように、セルCS-72はセルCS-71に比べて高電流密度の放電において分極が小さく、また充電に伴う分極の変化も極めて小さくなり、充電曲

線は電流密度を変化させても平坦であった。これはMo板を二重構造とすることによって、正極集電子全体で電荷移動がよりスムーズなものとなり、均一な充放電反応が可能になったためと考えられる。その結果、セルCS-72のエネルギー密度、エネルギー効率は電流密度への依存性が小さく、これまで報告したセルと比較しても非常に優れた値を示した。特に、エネルギー効率は電流密度に依存することなく、充放電電流が同じ条件で225°Cにおいて常に80%以上の値であった。しかし、セルCS-72ではサイクル数の増加に対して正極活性物質の利用率が低下する傾向がみられたので、この原因を明らかにするために黒鉛を正極溶融塩中に浸漬して、その構造や形態の変化を調べた。浸漬実験の結果から、黒鉛は $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 溶融塩中では安定であるが、 SeCl_4 が存在する溶融塩中ではセレン塩化物と層間化合物を形成する可能性があり、さらに黒鉛粒子は剝離されて微細化する傾向にあることがわかった。カーボンフェルトを用いて同様な浸漬実験を行っており、また実際に電池で使用したもののが構造変化も検討中であるので、併せて報告する予定である。

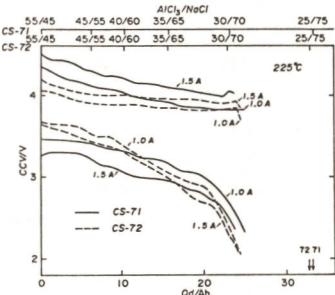


Fig.1 Charge-discharge curves of Na/Se(IV) cells

Masatsugu Morimitsu, Morio Matsunaga, Kiyoaki Ogawa, Kunisuke Hosokawa

電解二酸化マンガン(EMD)の表面構造と電気化学的特性(その2)比表面積、状態分析とその温度特性
(同志社大工、*ケースウェスタンリザーブ大) 山下正通、竹村英昭、○井出雅之、小西一有、*小沢昭弥

1. 実験目的

前報¹⁾における I.C.(International Common) MnO_2 の場合と同様に、IBA(International Battery Material Association) MnO_2 についても表面構造の検討を行った。様々な脱気条件で各種EMDの重量と比表面積の測定を行い、その測定温度に対する比表面積の変化から表面構造を検討することを目的とした。また、今回は特にモノソープにおける吸着段階の波形をコンピュータで解析したものも考察に加えた。

2. 実験方法

比表面積測定装置および Carrier Gasは前報¹⁾と同様である。測定を行うサンプルは I.C.サンプルおよび IBAサンプルの標準 MnO_2 試料を用い、測定温度は 100°C から 350°Cまでの範囲であり、温度変化および経時変化に対する比表面積の変化を調べた。データはいずれも 3 回測定を行い、平均値をもって表示した。また波形の測定では吸着における電圧を直接コンピュータ(NEC製PC-9801VM)に取り入れ、統計的な解析を行った。

3. 実験結果

Fig.1に脱気時間30分後のIBA MnO_2 サンプルNo.14~16の温度変化に対する比表面積の測定値を示す。これより、 MnO_2 の比表面積のピーク値は 300°C ~ 325°C の範囲にあることがわかった。Fig.2は上述の No.14サンプルの吸・脱着時の面積をモノソープ波形測定により表したものである。これより各測定温度における吸着波形を解析すれば、325°Cまでなら、高温になればなるほど波形の裾引きの程度が大きくなることがわかっ

た。このことはDTAにより、 MnO_2 中の結合水がとれるということによりPoreが深くなるものと考えられる。

文献1) 山下正通、竹村英昭、井出雅之、小沢昭弥：日本化学会、第56回春季年会講演予稿集

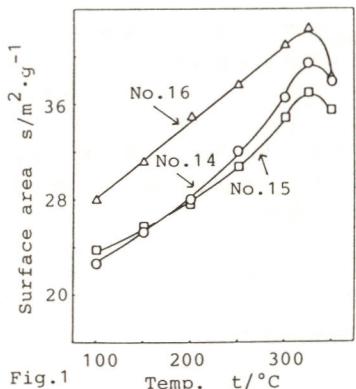


Fig.1 Surface area vs. Temperature (Temp. t/°C)

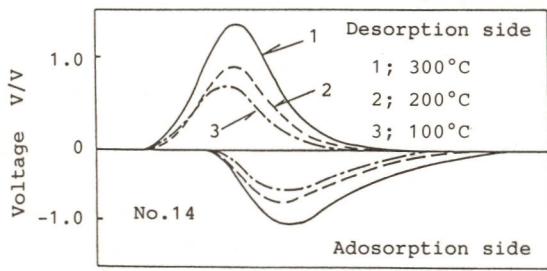


Fig.2

M. YAMASHITA, H. TAKEMURA, M. IDE, K. KONISHI, A. KOZAWA

(大工試) ○樋口俊一、高橋祥夫、(阪工大) 小川充茂、西川治良

1. 目的

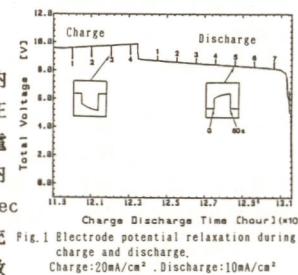
電力の平準化を目的として開発している亜鉛-臭素電池の充放電サイクルの経過に伴う電池特性の劣化を調べる目的で、電圧緩和法による電池の内部抵抗の測定を行い、測定条件による抵抗値の変化及びサイクル寿命による抵抗値の変化を調べた。

2. 方法

試験電池には 800cm^2 の電極を用いたバイポーラ型の5セルシリーズの亜鉛-臭素電池2台を用いた。電池の充放電には試作した充放電試験装置を用い、毎サイクル放電後負極に残っている亜鉛を完全に溶解させる過程を入れた。また、寿命サイクルは充電 20mA/cm^2 及び 60mA/cm^2 、放電 60mA/cm^2 で行い、50サイクル毎に充電 20mA/cm^2 、放電 10mA/cm^2 の標準サイクルを入れた。内部抵抗の測定は電圧緩和測定ユニットとアナログ記録計を用いて自動的に電圧変化を記録することによって行った。電池の電解液温度は $30 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。

3. 結果

Fig.1に充電及び放電における内部抵抗を測定したときの、電池電圧の経時変化を示した。Fig.2には電池の充電状態と充電及び放電時の内部抵抗との関係を、1secと60secの電圧緩和時間について示した。充電末期及び放電時における電池電圧緩和の経時変化を示す。



(明電舎) 阪内健一郎、藤井利宣、

電初期)は、充電時の内部抵抗が高くなり、充電状態が低い場合(充電初期及び放電末期)は、放電時の内部抵抗が高くなる。この傾向は電圧緩和時間によらずほぼ同じであることがわかる。さらに、充電時と放電時で同じ抵抗値を示す充電状態は充放電サイクルが進むにつれて充電状態の高い側に移動すること、すなわち、充電状態が低い場合、放電時に内部抵抗が高くなる傾向は、充放電サイクルが進行するにつれて顕著になることがわかった。また、電池の内部抵抗はFig.3の様に、充電時及び放電時ともに充放電サイクルの進行と共に大きくなる。これらのことから、電池性能の低下は主として放電時の電極性能の低下に基づくものと考えられる。

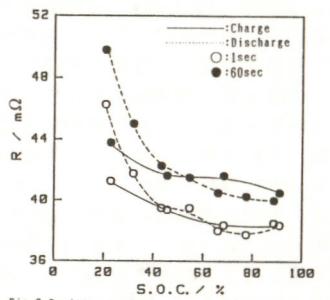


Fig.2 Resistance of zinc-bromine battery during standard testing after 50 cycles.
Charge : 20mA/cm^2 , Discharge : 10mA/cm^2
Cut-off voltage: $1.0\text{V}/\text{cell}$, Temperature: 30°C

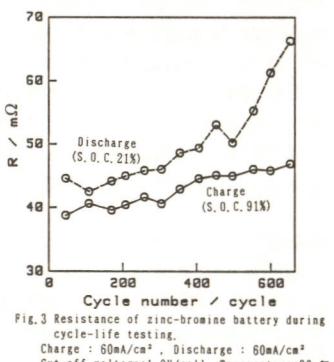


Fig.3 Resistance of zinc-bromine battery during cycle-life testing.
Charge : 60mA/cm^2 , Discharge : 60mA/cm^2
Cut-off voltage: $1.0\text{V}/\text{cell}$, Temperature: 30°C

Shunichi Higuchi, Sachio Takahashi, Kenichiro Zinnai, Toshinobu Fujii, Mitsuhige Ogawa and Haruyoshi Nishikawa

アルカリ電池用耐食性亜鉛合金における水銀の拡散挙動

(松下電池 技研) ○三浦晃、高田寛治、岡崎良二、小川博通

1. 目的 アルカリ電池用負極活性物質として、従来より低い汞化率でも充分な耐食性を有する亜鉛合金($\text{Zn}-0.02\text{wt\%In}-0.05\text{wt\%Pb}-0.05\text{wt\%Al}$ 添加)を開発した。(第54回大会で報告:D206)

ここではこの亜鉛合金における添加元素の作用効果を明らかにするため、汞化した亜鉛合金表面の水銀濃度の時間変化と添加元素の分布状態を調べ、添加元素による水銀の表面保持効果、および拡散抑制効果について考察した。

2. 実験 試料は純度99.99%の亜鉛にIn,Pb,Alを複合添加し、金属鋳型で直径2mmの棒状に鋳造した試片と、アトマイズ法で噴霧した粉末(48~150mesh)を用いた。¹ 棒状試片はエボキシ樹脂に埋込んだ後、切断、研磨し、 $50, 100, 300\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ になるように横断面を HgCl_2 水溶液で汞化した。粉末試料は KOH 水溶液中で金属水銀滴下法により $\text{Hg}1.3\%$ に汞化した。添加元素の分布は波長分散型XMAで測定し、表面のHg濃度はEDAX社のエネルギー分散型X線分析システムを用いて半定量的に分析した。

3. 結果および考察 Fig.1に各種汞化亜鉛合金粉末表面のHg濃度の貯蔵による変化を示す。汞化率3%で表面汞化した純Znの場合、 45°C 保存10日目で均一汞化状態に近い表面濃度に達するが、In,Pbを添加した場合では汞化率1%でも、約3%の表面濃度を保持し、さらに、Alが追加された場合では約4.5%の高濃度を保持されている。棒状試片に於ても、この傾向は同様であった。

また、汞化前後での金属表面の観察、および元素のXMA半定量的測定によって、下記のようなIn,Pb,Alの作用が、Hgを表面に保持し、内部への拡散を抑制をしていると推定された。

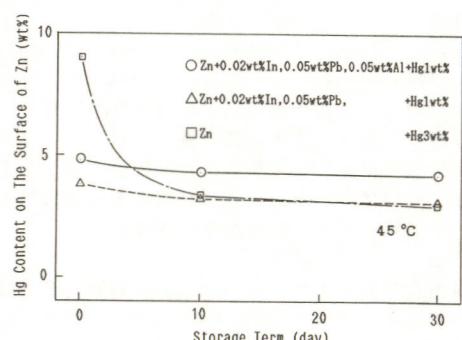


Fig.1 Hg Content on The Surface of Zn Alloy Powders, When Stored at 45°C

In:Hgと親和性が高く、汞化前は亜鉛生地およびPb偏析粒子中に固溶しているが、汞化されると優先的にZn表面のHgと融和して、Hgを表面に保持する。

Pb:汞化前はZnの粒界、亜粒界に微細な析出粒子として存在するが、汞化されるとInの場合と同様にZn表面のHgに融合しがち、析出粒子中に固溶してHgをZn表面に保持する。

Al:Znに完全固溶し、Hgとは固溶体を作らないのでZnのHgに対する親和性を低下させ、Zn内部へのHgの固相拡散を抑制する。

このようにIn,Pb,Alの添加によりHgが、亜鉛表面で高濃度に保持されるため耐食性が著しく向上したものと考えられる。

¹ 合金試料の作製は三井金属(株)電池材研の協力を受けた。

S O F C 酸素極反応の酸素分圧依存と速度論的検討

(横浜国大 環境研) 水崎純一郎、田川博章 (三菱重工 基盤研) 常吉紀久士、森 一剛、○沢田明宏

1. 目的 本研究は、S O F C (固体酸化物燃料電池) の酸素極、安定化ジルコニア／ペロブスカイト型複合酸化物、 $O_2(g)$ 系における電極反応の P_{O_2} 温度依存性を測定し、その速度論的検討より、電極反応機構に関する知見を得ることを目的とした。

2. 実験 固体電解質として、8mol% V_2O_5 - ZrO_2 円板(10mmφ, 1mm t)、酸素電極材には、ペロブスカイト型 $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3-\delta$ を用いた。電極粉末は、所定組成から成る混合硝酸塩水溶液の滴下熱分解法によって得た。試験電極は、電解質の片側全面に上記粉末を分散塗布し1100°C, 4h焼付けた。また、対面に2箇所Ptベーストを1000°C, 1h焼付け、対極と参照極とした。測定は、(i)複素インピーダンス法による σ_E (界面導電率)、 C_E (界面容量)、及び(ii)定常分極特性について、 Ar/O_2 混合ガスにより $P_{O_2}=1 \sim 10^{-4}$ atmに制御し、500~1000°Cで行なった。(ii)については、予め各温度の $P_{O_2}=1$ atm下で、1~2h通電処理した。

3. 結果 σ_E 、 C_E の P_{O_2} 依存性 図1に、 σ_E の P_{O_2} 依存性を示す。 σ_E は、分極抵抗の逆数で電極反応速度に比例する。 σ_E は、800°C以下で P_{O_2} の1/2乗に比例した。900°C以上では、低 P_{O_2} 側で直線からのずれが認められるが、これは複素インピーダンスプロットの結果、ガス拡散律速によるものと判った。 C_E は P_{O_2} 、温度いずれにも依存しなかった。定常分極特性 電極の過電圧 η は、気相と吸着平衡にある電極表面上の酸素活量 $a_O(I)$ と、ジルコニア／電極界面での活量 $a_O(II)$ を用いて $\eta = (RT/2F) \ln(a_O(II)/a_O(I))$ …①で与えられる。ここに、 P_{O_2}

=1atmと平衡な a_O を1とした。図2に、各 $P_{O_2}(=a_O(1)^2)$ をパラメータとしたときの、 $\log I$ vs. $\log a_O(II)$ プロットを示す。図2の結果を数値解析したところ、電極反応速度 I (mA/cm^2) は酸化側で $a_O(II)$ 、還元側で P_{O_2} と $a_O(II)^{-1}$ にそれぞれ比例し反応速度式として、 $I = k(a_O(II) - a_O(II)^{-1}P_{O_2})$ …②が与えられた(k :速度定数)。また、 $\sigma_E = (dI/d\eta)_{\eta=0}$ の関係と、①、②式を用いると $\sigma_E = (4Fk/RT)P_{O_2}^{1/2}$ …③が得られ、 σ_E は P_{O_2} の1/2乗に比例する。②式は、先の複素インピーダンス結果における $\sigma_E \propto P_{O_2}^{1/2}$ の成立する条件下では常に成立し、酸素極の反応速度が、電極表面及び界面での酸素活量で表されることを示唆した。

文献 1) 水崎、田川、常吉、森、沢田
、第28回電池討論会予稿集、p29

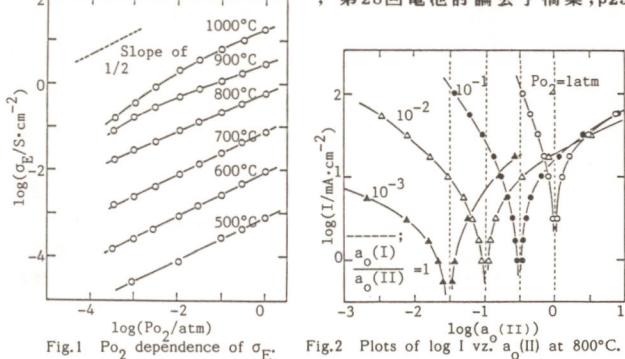


Fig.2 Plots of $\log I$ vs. $\log a_O(II)$ at 800°C.

J.Mizusaki, H.Tagawa, K.Thuneyoshi, K.Mori, A.Sawata

金属－空気電池用ガス拡散電極の検討

九州大学大学院総合理工学研究科 ○上村賢一・清水陽一・三浦則雄・山添 鼎

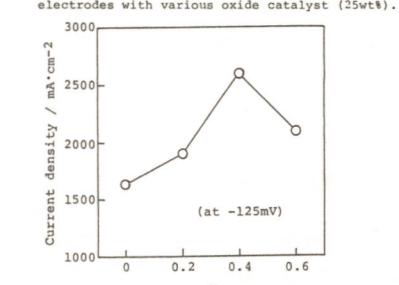
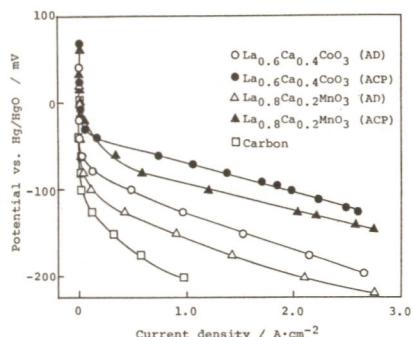
1. 目的 アルカリ溶液中での酸素の電気化学的還元反応は、燃料電池や金属－空気電池において重要である。本研究では、電極触媒としては、ランタン系ペロブスカイト型酸化物を用い、添加元素の組成比や調製方法を変えた場合のテフロン接着型ガス拡散カーボン電極の特性について検討を加えた。

2. 方法 酸化物電極触媒は、各金属酢酸塩を出発原料として、850°C、10時間焼成する従来法(AD法)、およびクエン酸アモルファス前駆体を650°C、2時間焼成する方法(ACP法)により調製した。ガス拡散電極はガス供給層および反応層からなる二層構造とし、ホットプレス法により作製した。その陰極特性は、25°C、30wt%のKOH中、酸素流量下で、参照電極としてHg/HgOを用いて測定した。酸化物の過酸化水素分解能は、 O_2 の発生速度により求めた。また、SEM、EPMAにより電極や酸化物の観察を行った。

3. 結果 まず、ガス供給層および反応層のテフロン添加量の効果を測定したところ、最適テフロン添加量はガス供給層において23wt%、反応層では25wt%であった。以下では、この条件で電極を作製した。Fig.1には電極触媒として、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ (M=Mn, Co)を25wt%添加した電極の分極特性を示す。カーボン単独の場合に比べて両触媒とも大きな添加効果が見られるが、特にCo系の効果が大きいことがわかる。さらに、各触媒系については、

A D 法よりも A C P

法で調製した場合の方が、同じ添加量でも電流密度が4倍近く向上することがわかった。これは、A C P 法酸化物では、比表面積が約 $15m^2/g$ (Co系)と A D 法の約8倍に増加しているためであり、実際 SEM 観察でも酸化物の粒径に大きな違いが見られた。Fig.2には、 $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ 系酸化物について Ca 添加量を変えた場合の電極性能を -125mV での電流密度で比較して示したが、 $x=0.4$ で極大値をとることがわかる。この傾向は酸化物の過酸化水素分解活性の序列とよく対応した。



K.Uemura, Y.Shimizu, N.Miura, N.Yamazoe

多孔性電極における触媒担体の界面状態と電極活性の関係
(新潟大工・新潟大院自*) 坂口雅一〇佐藤峰夫*・上松和義・坂田豊人・佐藤義和

1. 我々はアルカリ型燃料電池用多孔性電極において、三相（触媒-電解液-燃料ガス）平衡状態の安定性が、用いた触媒担体の微細構造に強く依存することを報告してきた^{1,2)}。本研究では“ぬれ性”の異なる各カーボン試料を種々の割合に配合したものを担体として用い調製した各種多孔性電極について、これら電極の活性および微細構造を調査することから三相平衡の長期安定性に及ぼす担体の界面状態による影響を検討した。

2. 触媒の調製方法並びに触媒・カーボン担体・PTFE接着剤より成る多孔性電極板の調製方法は前報²⁾と同様である。電極特性の測定は、電解液として KOH のトリチウム水溶液 ($1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)、カソードに各種電極板、アノードに Pt 板をそれぞれ用いた半電池について、 25°C における分極特性、定電流下での電位特性および電極中における水蒸気の拡散速度について行った。分極曲線における -0.45V (vs. Ag/AgCl) に対する電流密度を初期活性とし、 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の一定電流密度下での定常電位を定常活性としてそれぞれ電極性能の評価を行った。電極の微細構造の調査は BET 法および Kelvin 法を用いてそれぞれ表面積および細孔分布状態を測定することにより行った。

3. 本研究で用いたカーボン試料は、“ぬれ性”の高い活性炭、低いアセチレンブラックおよび中程度の旭-90 カーボンブラックである。旭-90 にアセチレンブラックを配合した担体を用いて調製した電極の場合（図 1）、活性はその配合量の増加に伴って低下している。このことは旭-90 とアセチレンブラックがともに二次粒子群から成るカーボンで、しかもその表面積

も同程度（それぞれ $141\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ および $78\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ）であるため、この系においては担体の組成と電極の“ぬれ性”との間にほぼ加成性が成立することを示している。一方、活性炭にアセチレンブラックを配合した電極の場合（図 2）、配合量 10% 付近において活性に極大値が現れている。活性炭は表面処理された巨大な一次粒子から成り、その表面積 ($1180\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) も大きい。このような活性炭に“ぬれ性”的低いアセチレンブラックを少量配合することにより活性炭の一次粒子周辺がアセチレンブラックの二次粒子群で取り囲まれ、電極内における三相平衡の安定性に好都合な“ぬれ性”が現れたものと推察される。

1) 坂口ら、電化、55, 524(1987).

2) 坂口ら、中化連要旨集、462(1987).

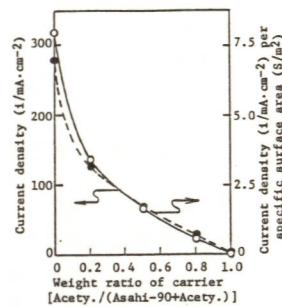


Fig. 1 Initial activity of the electrode prepared by using $\text{LaMnO}_{0.999}\text{Cu}_{0.001}\text{O}_3$ and the carrier mixed with Asahi-90 and Acetylene Black.

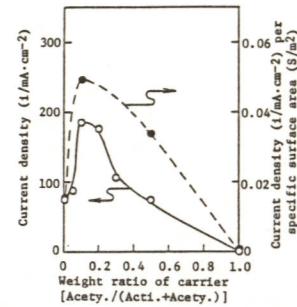


Fig. 2 Initial activity of the electrode prepared by using $\text{LaMnO}_{0.999}\text{Cu}_{0.001}\text{O}_3$ and the carrier mixed with Active Carbon and Acetylene Black.

M. Sakaguchi, M. Sato, K. Uematsu, A. Sakata, Y. Sato

Pd、Pt電極上のHCHO陽極酸化と表面吸着種

— IRとDEMS法による検討
(北大触研) ○西村勝憲、国松敬二、大西隆一郎、延与三知夫

【目的】 近年、 CH_3OH 陽極酸化反応における表面吸着種(CO)が反射型赤外分光法によって直接観測され、さらに、Heitbaumらが最近開発した質量分析法と電極との結合(DEMS)による吸着種(COH 、 CHO)の同定が試みられたが、両者の結果は一致していない。そこで、本研究では HCHO の陽極酸化時に Pd および Pt 電極上に生成する表面吸着種について両方法の比較・検討をする。

【方法】 1.DEMS: Pd、Pt 金属粉体を加えた有機溶媒の懸濁液をテフロン膜 ($50\mu\text{m}$) に塗布し、乾燥後に使用した。反応にはバラホルムアルデヒドの還流によって得た純粋な HCHO を用いた。四重極質量分析計によってマススペクトルを測定した。

2.IR測定: アルミナ ($1.0\mu\text{m}$) で研磨した箔状電極を使用した。

【結果】 硫酸水溶液中での Pt 電極上の HCHO 酸化の定常的な電位走査曲線と CO_2 ($m/e=44$) のマス電流を図 1 に示した。正方向の走査の場合、HCHO 酸化電流は 0.4V 附近から立ち上がり、 0.7V 以上では Pt 酸化物層の形成のために電流は降下したが、酸化物層上でもなお HCHO 酸化が進行した。一方、 CO_2 のマス電流の変化はやや鈍いが酸化電流との対応が良いことから、HCHO から CO_2 までの（直接的）酸化経路が存在することがわかる。負方向の走査の場合も、Pt 酸化物層の還元とともに HCHO 酸化による CO_2 発生が観測された。この溶液中で 0.4V に分極した後、支持電解液中で電位走査をした結果、 0.5V 以上で酸化電流ピークを与える吸着種の存在が示唆された（図 2、実線）。このとき生成した CO_2 量は「 CO_2 マス電流の積分値 Q_{IR} 」と電極表面に生成

した CO_2 量 Q_{ox} との間に成立する比例関係（図 3）」から求められる。

これに加え、吸着種の酸化電気量と水素波から見積った吸着種の占めた Pt 原子数から、図 2 の表面吸着種は「linear CO」であることが支持された。この結果は IR の観測とも一致した。Pd 電極についても同様に検討した。

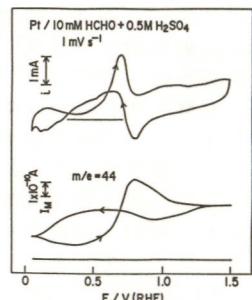


図 1

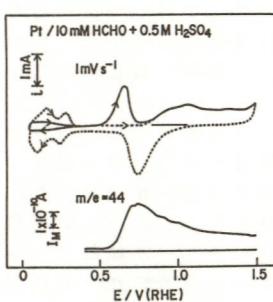


図 2

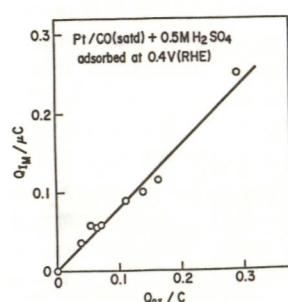


図 3

K. Nishimura, K. Kunimatsu, R. Ohnishi, M. Enyo

セリア系固体電解質を用いた燃料電池における発電特性

A209

(九大・総理工) ○井上高教、瀬戸口稔彦、八尋秀典、江口浩一、荒井弘通

1. 目的 CeO_2 系萤石型酸化物は、安定化ジルコニアに比べ低温で高い酸素イオン導電率を有する。本研究では、その中でも最も高いイオン導電率を示す $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ (以下 SDC) を用いた燃料電池の発電特性を検討した。また、 CeO_2 系酸化物特有の低酸素分圧雰囲気での還元を抑制するため、水素極側への難還元性のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) のコーティングによる効果を検討した。

2. 実験 実際に $\text{H}_2(1 \text{ atm})$, Pt | Electrolyte | Pt, $\text{O}_2(1 \text{ atm})$ なるセルを構成し、電解質として SDC、またその SDC の水素極側に RFスパッタリング (SP) 法もしくは RFイオンプレーティング (IP) 法により YSZを薄膜状にコーティングした試料、および比較としてディスク状の YSZ試料のそれぞれの発電特性、20時間までの開回路起電力の経時変化を測定した。

3. 結果および考察 SDCおよびSDCの水素極側にSP法およびIP法により YSZ薄膜をコーティングした試料、ディスク状の YSZのそれぞれの 700°C における I-V 特性を Fig.1 に示す。ディスク状の YSZと SDCを比較すると SDCの方が導電率が高いため、より高電流密度、高出力を得ることができた。しかし、SDC試料の開回路起電力は YSZに比べ低い値を示した。これは水素極側における SDC電解質表面の部分的な還元によるものであると考えられる。これに対し、SDC電解質に YSZ 薄膜をコーティングした試料では、無コーティングの SDCに比べ開回路起電力は向上し、還元が著しく抑制されることがわかった。SDCに YSZ薄膜をコ

ーティングした試料では YSZ薄膜は数 μm 程度と電解質に比べ極めて薄く、その抵抗過電圧はほとんど無視できると考えられる。しかし実際には YSZ薄膜のコーティングにより、過電圧はかなり増大した。この原因としては、膜と電解質の界面における密着性、YSZ薄膜の結晶性などに問題があると考えられる。Fig.2 に、SDC、YSZ薄膜をコーティングした SDCおよびディスク状の YSZの 20 時間までの開回路起電力の経時変化を示す。ディスク状の YSZでは開回路起電力の低下はまったく見られないが、SDCでは電解質の還元に伴う開回路起電力の低下が見られた。しかし、YSZ薄膜を SP法もしくは IP法を用いるコーティングにより、SDC 電解質表面の還元は著しく抑制され、開回路起電力の低下は見られなかった。以上の結果より、YSZ 薄膜をコーティングした $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 系萤石型酸化物を用いた燃料電池では、高出力、長期耐久性が得られることがわかった。

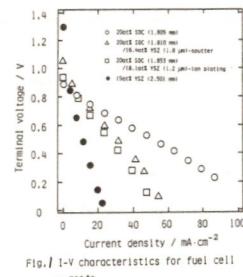


Fig. 1 I-V characteristics for fuel cell at 700°C .

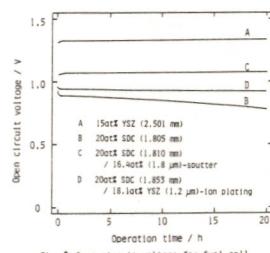


Fig. 2 Open circuit voltage for fuel cell as a function of time at 700°C .

Takanori Inoue, Toshihiko Setoguchi, Hidenori Yahiro, Koichi Eguchi, Hiromichi Arai

A210

平型固体電解質燃料電池の開発: セバレータ材料

化学技術研究所 ○川田達也、横川晴美、土器屋正之

1. 目的

固体電解質燃料電池の研究は近年活発になってきており種々のデザインの燃料電池が提案・試作されている。このうち電解質シートを積層した平型タイプのものは、円筒型などに比べ電流の流路を短くできることから高効率が期待できる。この場合、セルの燃料極室と空気極室を分離するセバレータが必要となるが、この材料としては 1000°C の空気・燃料両極間の酸素ボテンシャル勾配下で安定で、電子伝導性が高く、且つイオン伝導性の低いことが要求される。われわれは、このような材料の候補として金属-セラミクス複合系及び耐熱合金を考え、実験的な検討を行った。

2. 方法

金属-セラミクス複合系としては熱力学的考察¹⁾をもとに、 $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{Ni}$ 系を採用した。また合金としてはニクロム及びインコネル 600 についてテストした。今回採用した系ではいずれも空気側における金属の酸化皮膜生成が問題となる。実験は燃料電池のセバレータとして使用される状況を想定して、空気中 1000°C 、定電流通電下で行い $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{Ni}$ 界面、または空気極材料である $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ と合金の界面での電気抵抗の変化を測定した。

3. 結果

図 1 に $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{Ni}$ 系での抵抗値の変化を示す。比較的初期の段階では Ni を単独で用いた場合に比べ抵抗の増大は抑えられていたが、それ以降はほぼ Ni と同様に時間の $1/2$ 乗

に比例して、抵抗が増大した。この速度は NiO 皮膜生成の放物線速度定数から計算される値にほぼ一致した。図 2 はインコネル 600 及びニクロムでの抵抗値の変化を示している。初期値のばらつきが大きいが、これらの合金では酸化皮膜生成による抵抗値の増大は小さく実用に耐える値であることが明らかになった。特に

インコネル 600 の場合には時間と共に抵抗値が減少する傾向を示した。オージェ等による観察では酸化皮膜は Cr_2O_3 のみであり、抵抗の減少は皮膜のち密化のためと考えているが、これはさらに検討の必要があろう。

1) 横川, 川田, 土器屋, 第23回熱測定討論会要旨集 122(1987)

T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiyama

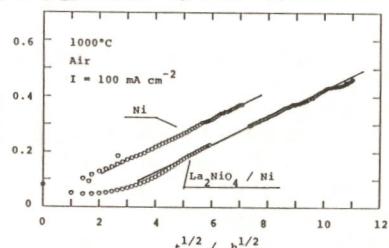


Fig. 1 $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{Ni}$ 界面の抵抗値

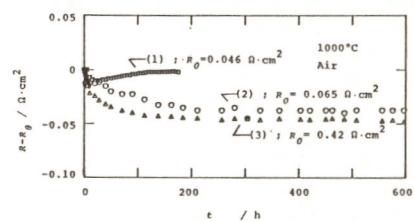


Fig. 2 $\text{La}_0.7\text{Sr}_0.3\text{MnO}_3/\text{Ni}$ 界面の抵抗値の変化

(1): ニクロム / $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, $i=100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

(2): インコネル / $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, $i=0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

(3): インコネル / $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, $i=200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

ポリマー電極の自己放電機構の検討

(古河電工 横浜研究所) ○篠崎研二、株本 昭 (東京電力 技術研究所) 渡辺恭史

1. 目的: ポリマーを利用した電池の問題点の一つに自己放電が大きいことがあるが、この機構についてはまだわかっていない。自己放電についていままで得られている定性的性質は、i) ポリマーの充電状態における安定性と自己放電の大きさには直接の相関がなく、このことは自己放電が自発脱ドープであることを見られるように、脱ドープ電位の高いものほど自己放電の大きい傾向がある、ということなどである。このような性質を説明するために自己放電機構のモデルを提案し、実験的に検討する。

2. 方法: ポリマーの自発脱ドープに必要な電子を供給する反応としてポリマー表面における電解液の分解反応(溶媒または電解質または両者)を想定し、以下の機構で自己放電すると仮

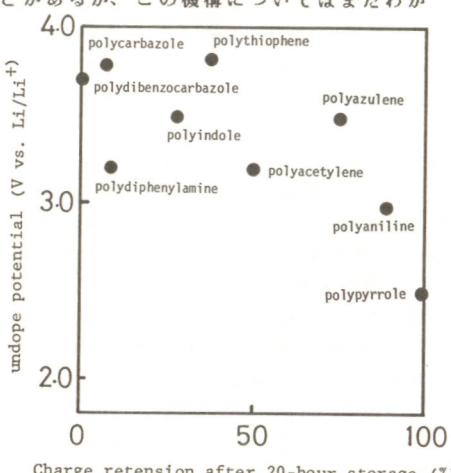


Fig. 1 Relation between undope potential and charge retention

K. Shinozaki, A. Kabumoto, K. Watanabe

ポリビロール／ポリアズレン共重合膜の電気化学的特性およびリチウム二次電池正極材料としての可能性

早稲田大学理工学部 遠坂 哲彌、直井 勝彦、○上山 健一、井谷 孝治
日本女子大学家政学部 坂本 桂子、八鍛 洋子、中村 節子

1. 目的

リチウム二次電池の正極材料として優れた特性を示すポリアズレン(1)とポリビロールとの共重合膜(PPy/PAz膜)を、種々の組成のビロール(Py)/アズレン(Az)混合溶液より電解合成し、その電気化学的特性および電池特性と重合溶液中のアズレン組成との関係について検討した。

2. 実験方法

PPy/PAz膜を重合するためのPy/Az混合溶液は、0.05 Mのモノマーを含む0.1 M LiClO₄のプロピレンカーボネイト(PC)溶液を用い、その際、全モノマー中のアズレンモル分率(Az%)を0, 25, 50, 75, 100%の5種類に設定した。PPy/PAz膜は上記の溶液中で白金上に4.2 V(vs. Li/Li⁺)の定電位重合により合成し、膜厚はクーロン数により制御した。電気化学的測定は、試料極にPPy/PAz膜、対極に白金線、参照極にLi/Li⁺、電解液には1.0 M LiClO₄/PC溶液を使用した。電池特性の評価は、正極にPPy/PAz膜、負極にリチウム、電解液には1.0 M LiClO₄/PC溶液を用いた。

3. 結果

まず、Az% = 0, 25, 50, 75, 100%の5種の重合液より合成したPPy/PAz膜の組成分析を行なったところ、各々の膜中には重合液のAz%に対応してPy, Azモノマーユニットが含まれていることがわかった。Fig. 1a)は5種のPPy/PAz膜(1 C cm⁻²)のアニオンドーピング時のインピーダンス挙動であり、どの膜もRandles型等価回路で表わせる軌跡を示すが、最も低周波側(数mHz付近)で容量、抵抗成分の飽和化による急激な立ち上がりを示す。これらの軌跡より容量の飽和値(膜容量: C_L)を(1)式より、さらにアニオンの膜内拡散係数(D)を(2)式を用いて算出し、Fig. 1b)に示す。Az%の増加とともにC_L、D値ともに増大し、膜の電気化学的特性が向上する事

定する:



したがって自己放電の速さは(1)式の反応がポリマー極の表面で起こる速さに等しい。簡単のために、(1)式の反応の電位依存性(分極特性)が次の1次式で与えられると仮定する:

$$i_d = a(E - E_d) \quad (i_d: \text{分解電流}) \quad (3)$$

ポリマーのドープ濃度がCであるときのポリマー極の電位と分解電流は以下の式で与えられる:

$$E = E_d + \chi C + (kT/e) \ln(C/1-C) \quad (4)^{(1)}$$

$$i_d = -dC/dt \quad (5)$$

式(3)-(4)を連立させて解くことにより(ただし(4)式の右辺第3項は簡単のために無視する)、開路電圧の時間依存性が以下のように求められる:

$$E(t) = (E(0) - E_d) \exp(-\alpha \chi t) + E_d \quad (6)$$

この式は自己放電の挙動をよく説明するものである。

3. 結果: ポリチオフェンおよびポリアニリンについて i_d と E(t) の測定を行い、(6)式によって検討したところよい一致が得られた。

1) 篠崎ら 第28回電池討論会 p. 119 (1987)

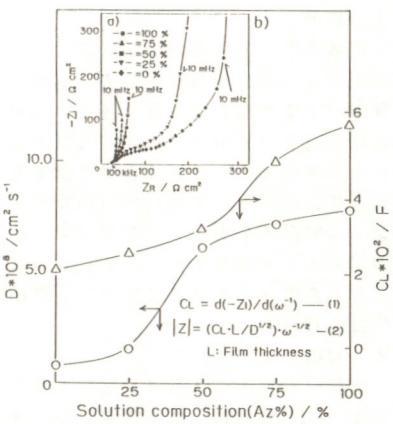


Fig. 1 a) Cole-Cole plots and b) C_L values for PPy/PAz films (1 C cm⁻²) deposited from PC solutions of various Az composition.

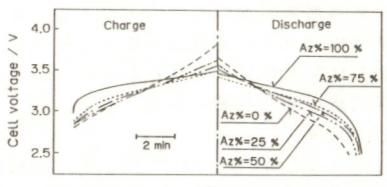


Fig. 2 Charge-discharge curves for Li/1.0 M LiClO₄/(PPy/PAz) (1 C cm⁻²) batteries.

T. Osaka, K. Naoi, K. Ueyama, T. Itani, K. Sakamoto, Y. Yakuwa, S. Nakamura

Li-MnO₂電池用最適CMDの合成とその特性

㈱ソニー・エナジー・テック開発部、有明高専*、長岡技科大**

○永浦 京、永峰政幸、宮本信明*、田辺伊佐雄**

1. 緒言 前報において γ -CMD脱水物の Li-MnO₂電池用正極活性物質への適合性について検討し、平均粒子径が 15 μm でクロレート反応による MnO₂生成比が、約 10% の重質化品脱水物が強負荷放電用として最適である¹⁾と報告した。本報ではさらに、強負荷放電用最適 CMD の合成法を明らかにするため、MnCO₃ の酸化を DRY 酸化²⁾により、重質化法を硫酸酸性による ρ 型 MnO₂ を生成させる方法と、硝酸酸性により γ -MnO₂ を生成させる方法のそれぞれの CMD 脱水物を合成して検討した。さらに、 γ -CMD については平均粒径 8 μm 脱水物を新たに合成し、DRY 酸化品と比較した。

2. 実験 供試 CMD は平均粒径として 8~10 μm を中心とし、重質化度は 0~40% について検討し、供試試料の脱水条件は、390 °C で 4H とした。放電特性の検討は、前法で述べた試験電池と同じ電池を作成し、前法と同一方法によるとともに、実用電池 CR2032 でも検討した。試料の脱水前後の各種物性は前報¹⁾に準じて行った。

3. 結果 湿式酸化 γ -CMD に比較し、DRY 酸化品の比表面積ならびに細孔容積は大であったが、脱水処理後の残留水分含有率は低かった。比表面積に対する放電電流密度 5 mA cm⁻² で検討した放電容量の関係は、Fig. 1 に示した通りであり、DRY 酸化法による試料の比表面積の容量増加に与える効果は低かった。一方 γ -CMD 脱水物については、比表面積と容量の相関関係からはずれる最小粒径 8 μm 平均粒径でクロレート反応による MnO₂ の生成比 28% 重質化品脱水物が、最高放電容量を示す結果となっ

た。代表試料として、 γ -CMD 8 μm 28% 重質化品、DRY 酸化 8 μm 硫酸酸性 0% 重質化品、EMD(IC-17) のそれぞれの脱水物の CR2032 型コイン電池での、

150 ohm での放電結果を示すと、Fig. 2 の結果となり、 γ -CMD 8 μm 脱水物は EMD (IC-17) 脱水物の 2.6 倍の容量を示した。

CMD 脱水物放電特性、特に強放電特性に与える影響としては、8~15 μm 平均粒径近辺では、比表面積より粒径の影響が大となるものと考えられる。

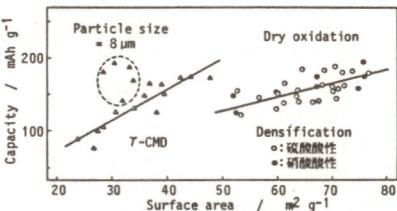


Fig. 1. Relation between the surface area of dehydrated CMD samples and discharge capacity.

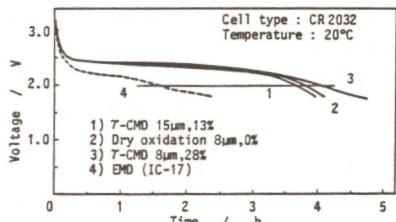


Fig. 2. Results of 150 ohm continuous discharge test.

参考文献

- 1) 田辺、宮本、永浦、永峰、第 28 回電池討論会講演要旨集、141(1987).
- 2) 田辺、宮本、永田、渡辺、電気化学、49、175(1981).

Toru Nagaura, Masauki Nagamine, Nobuaki Miyamoto and Isao Tanabe

酸化ケラファイトから合成されるフッ化ケラファイトの正極特性

(京都大学工学部) 中島 刚、守家 浩二、萩原 理加、渡辺 信淳*

1. 目的

共有結合性ケラファイトト層間化合物である酸化ケラファイトを熱分解して得られる残留炭素は ab 軸方向の結晶子サイズ L_a が c 軸方向の結晶子サイズ L_c より大きく、フッ化ケラファイト正極の原料炭素として従来の炭素材より優れている。本研究では天然ケラファイト、石油ユース等種々の炭素材を出発炭素材として酸化ケラファイト経由の残留炭素を作り、これを室温~600 °C でフッ素化してフッ化ケラファイトを合成し、その組成、構造および正極特性を調べた。

2. 方法

フレーク状天然ケラファイト (250~830 μm)、粉末状ケラファイト (61~44 μm)、2800 °C で熱処理した石油ユース ($10 \sim 15 \mu\text{m}$)、未処理石油ユース ($10 \sim 15 \mu\text{m}$) を原料炭素材として NaNO_3 、 H_2SO_4 、 KMnO_4 から酸化ケラファイトの合成と熱分解を行ひ、残留炭素を作成した。残留炭素のフッ素化はフッ素ガス流通法で行ひ、生成物は元素分析、X線回折、¹³C-NMR、ESR 測定を行った。更に負極に Li、電解質溶液に 1M LiClO₄-PCP を用ひてフッ化ケラファイトの正極特性を調べた。

3. 結果

3.1 残留炭素の組成と構造

フレーク状天然ケラファイトから作られた残留炭素は 20 wt% の酸素を含んでいたが、400~600 °C で減圧処理することにより酸素含有率は 12~6 wt% へ減少した。粒度の小さな天然ケラファイトや石油ユースの場合酸素含有率は 28~31 wt%，400 °C

における減圧処理後も 18~25 wt% であつた。残留炭素の (002) 回折線は大きめ半価幅を有し、c 軸方向の結晶子厚みが小さいことがわかる。また c 軸方向の周期距離も原料炭素の値より大きく横重なりの乱れが存在する。高温における減圧乾燥により β (002)、 d (002) はともに減少し、フレーク状天然ケラファイトの場合は β (002)、 d (002) とも元のケラファイトの値に近づくが、石油ユースの場合は熱処理による変化が少ない。

3.2 フッ化ケラファイトの組成と構造

残留炭素のフッ素化は比較的低温においても非常に早く、生成物はすべて (CF)_n であつた。(002) 回折線の半価幅 d (002) は直接フッ素化による (CF)_n より大きめ半価幅を持つ結晶子の厚みが小さいことがわかる。低温でフッ素化するほど β (002)、 d (002) ともに大きめなる傾向にあり、構造的乱れが大きくなる。¹³C-NMR 広幅スペクトルの線幅は反応温度が高くなるにつれて広くなり、より結晶性の高いフッ化ケラファイトが生成していることを示した。

3.3 フッ化ケラファイトの放電特性

反応温度の低下に伴り、OCV は高く、過電圧は減少し、従って放電電位は高くなる。最大容量は理論値の 860 mAh g⁻¹ に近く、エネルギー密度は従来の (CF)_n より 1.5 倍以上である。正極活性質としての性質はフレーク状天然ケラファイトと原料炭素としたフッ化ケラファイトか、過電圧が低く、容量は理論値に近く、また利用率も 100% であることから最適とみなされる。

*現在応用科学研究所、〒606 京都市左京区田中大塚町 49

T. Nakajima, K. Moriya, R. Hagiwara, N. Watanabe

非晶質 V_2O_5 の拡散特性

NTT 電子応用研究所、阪大産研* 岡田重人、桜井庸司、山木準一、杉本昭治*、浅井彪*、河合七雄*

1. 目的 リチウム二次電池用正極材料として、 V_2O_5 非晶質材料の広い可逆領域と特異な反応機構に注目している。前回、電流パルス法により放電に伴う Li 拡散係数の挙動は残留 Li 量に対応する $0.6 \text{ Li}/a\text{-}V_2O_5$ 放電以降、増加することを報告した。本期は引き続き、充電時、第 2 サイクル放電時の拡散挙動を調べ、再現性を確認した。また ^7Li nmr の T_{11} 、 $T_{1\rho}$ から、より定量的な拡散係数の値を求めた。

2. 実験

[電池作製] V_2O_5 を急冷非晶質化後、アセチレンバッテリと共にテックス正極とし、電解液に $1.5 \text{ M LiAsF}_6/2\text{MeTHF}$ を用いてコインセルとした。

[電流パルス拡散測定] $0.1 \text{ Li}/a\text{-}V_2O_5$ づつの放電充電ごとに $3.3 \text{ mA} \times 3\text{sec}$ の電流パルスを打ち、その後の電位緩和から拡散係数を求めた。活性化エネルギーは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲の拡散係数 ΔE ロットから求めた。

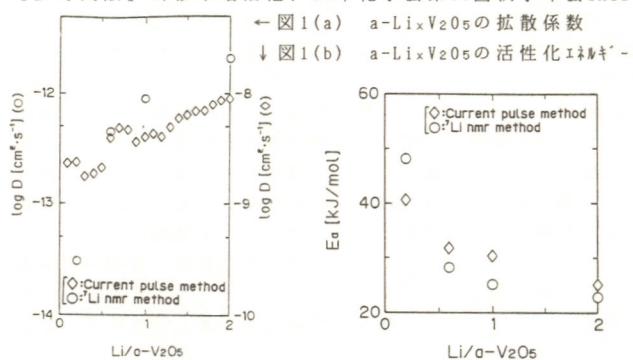
[^7Li nmr 拡散測定] nmr の実験は 23.32 MHz で行い、緩和時間 T_{11} 、 $T_{1\rho}$ を測定した。前者は $180^\circ - \tau - 90^\circ$ 法、飽和法により、後者はスピロット法 ($H_1 = 10 \text{ G}$) により測定した。測定温度は $a\text{-}V_2O_5$ のガラス転移温度を考慮して 200°C 以下である(1)。

3. 結果と考察

$a\text{-}V_2O_5$ は放電初期に不可逆相が存在し通常の 1 mA/cm^2 、 $2V < 3.5 \text{ V}$ 電圧規制サイクルでは第 1 サイクル充電後にも約 0.6 Li が $a\text{-}V_2O_5$ 内に残留する。放電深度が進むにつれ $0.6 \text{ Li}/a\text{-}V_2O_5$ を境に拡散係数が急増するが、この挙動は第 1 充電時、第 2 放電時においても再現した。このことから、放電に伴う Li 拡散性の

向上は放電による活物質表面積の増加といった副次的效果ではなく、 $a\text{-}V_2O_5$ の本質的挙動であると考えられる。さらに電流パルス法による拡散係数の値は $a\text{-}V_2O_5$ の表面積に依存する見掛けの値なので、 ^7Li nmr によって定量的測定をしたところその固相拡散は $\sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ オーダーとなつたが、放電に伴う拡散性向上傾向は電流パルス法での結果と一致している(図 1)。現在、放電初期に低拡散相が存在し、 $a\text{-}V_2O_5$ 中に 0.6 Li の残留 Li が生じる理由として、 V^{+5} の陽イオン半径 (0.4 \AA) が V_2O_5 の基本構造ユニットである酸素原子 6 配位 V_6O_10 ハドラー内に陰付空隙 ($0.58 \sim 1.025 \text{ \AA}$) を埋めるのに小さすぎるので、この系は平均すると Li^+ イオンを $0.6 \text{ Li}/a\text{-}V_2O_5$ 分だけ V_6O_10 ハドラー内にトラップし、安定化する傾向があるのではないかと考えている。

[参考文献] 1) 杉本昭治他、'87年化学会第55回秋季年会IA12



* S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, S. Sugimoto, T. Asai, S. Kawai

$M_mO_n - V_2O_5$ 系超急冷ガラスのリチウム電池正極特性

大阪府立大学工学部 ○町田信也・瀬田麗子・南 努

1. 目的 近年、 V_2O_5 を多量に含むガラスがリチウム電池用活性物質として検討されている。しかしながら現在のところ、ガラス化を容易にするために、 P_2O_5 や B_2O_3 などの電気化学的に不活性な酸化物を添加した系に関する報告がほとんどである。本研究では第二成分として電気化学的に活性と考えられる種々の遷移金属酸化物を V_2O_5 に積極的に添加した系について、双ローラー超急冷法によりガラスを作製し、第 2 成分が正極特性に与える影響を検討した。

2. 実験 V_2O_5 、 CuO 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 ZnO などを出発原料とし、 800°C で溶融後、双ローラーで超急冷することによりガラスを得た。この時、バナジウムと添加した遷移金属元素が原子比で $4:1$ となるようにした。このガラスを粉碎し、導電剤としてアセチレン

ブラック
(25wt%)、接着剤として
テフロン
(8.3wt%)を
加えて直径
13mm の円盤
状に成形し
たものを試
験極とした。
対極、参照
電極には金

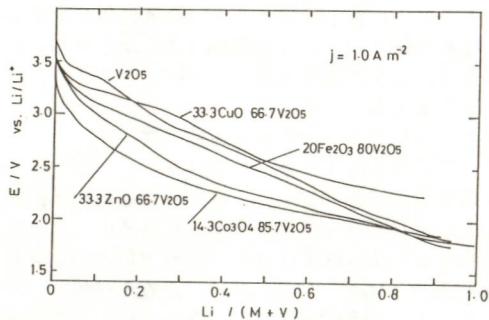


図 1

属リチウム、電解液には $1 \text{ M LiClO}_4\text{-PC}$ を用いた。ガラス中の Li^+ イオンの拡散係数は GITT 法により求めた。

3. 結果および考察 作製した全ての電池は 3.6 V 以上の高い起電力を示した。これらの電池について一定の電流密度 (1 A m^{-2}) で放電した時の放電曲線を図 1 に示す。図中横軸はガラス中の全遷移金属原子 ($V+M$) に対するインターカレーショントリニティの Li^+ イオンの量を x として示した。全ての電池は良い放電特性を示すが、中でも CuO を添加したガラスおよび Fe_2O_3 を添加したガラスの特性が良いことがわかる。

次に化学拡散係数 (D) と x の関係を図 2 に示す。 V_2O_5 のみのガラスの D は x の増加に従ってほぼ単調に小さくなっている。これと比較すると、 CuO を添加したガラスでは D の減少のしかたが急激であり、また Fe_2O_3 を添加したものでは x によらず、ほぼ一定の D を示すことがわかった。 D が小さい CuO 添加系の方が一次放電特性において優れているのは、 CuO 添加系の開放端電圧が、任意の x において、 Fe_2O_3 添加系よりも高いためであると考えられる。

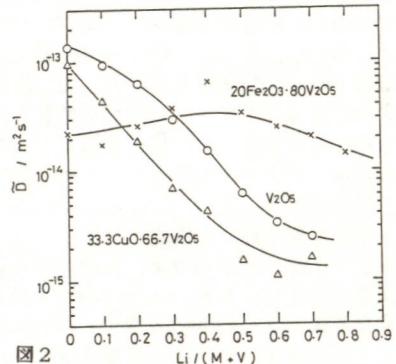


図 2

ニッケルシェブレル相硫化物を正極とするリチウム二次電池

東京工業大学工学部 ○内田 隆・丹上雄児・脇原将孝・谷口雅男

1. 目的

リチウム二次電池の正極材料として銅シェブレル相硫化物 ($Cu_yMo_6S_{8-z}$; $2 < y < 4$) に関する多くの研究が行われている。しかし、他のシェブレル相硫化物に関する報告は非常に少ない。われわれは、銅以外のシェブレル相硫化物の正極特性についても研究を行っている¹⁾。本講演では、ニッケルシェブレル相硫化物の正極特性について報告する。

2. 方 法

$Ni_2Mo_6S_{7.9}$ の組成を持つニッケルシェブレル相硫化物を、各元素を用いて真空石英封管中で 1000°C で合成した。この化合物が単相であることは X 線回折により確認した。これに 5 wt% のテフロン粉末を加えて成型したシートをリチウム二次電池の正極として用いた。負極には Li 箔を、電解質には LiClO_4 (1M) - PC を用いた。サイクル実験においては Li とセバレーターの間に細孔を開けた Al 箔 (99.99%, 厚さ $5 \mu\text{m}$) をおき、生成する Li-Al 合金を用いた。Al が微量であれば電位の低下は少ない²⁾。

3. 結 果

図 1 に、さまざまな電流密度で行った定電流放電の様子を示す。電流密度 1.5 mA/cm^2 までは著しい放電容量の低下は見られない。電流密度 0.5 mA/cm^2 での放電曲線に基いて計算したエネルギー密度は 210 Wh/kg であった。この値は銅、鉄シェブレル相の場合とほぼ同様である。図 2 は、セル電圧 2.7 – 1.5 V の間で行った深い定電流充放電試験における放電曲線を示したものである。250 回目のサイクルにおいても初期の約半分の放電容量

T. Uchida, Y. Tanjo, M. Wakihara, M. Taniguchi

を保っている。また $0.5 < x < 1$ の範囲の浅い充放電試験では既に 2000 回、 $1 < x < 2$ では 600 回以上のサイクルを記録しており現在もなお継続中である。以上のようにニッケルシェブレル相硫化物は良好な充放電サイクル特性を示す。この化合物を用いた正極は、充放電サイクルの後も顕著な体積膨張を示さず、Ni 金属の析出も可能性はあるが、X 線回折で明らかに認められる程大きくはないなど、構造的に安定であると考えられる。

- 1) 鈴木ら、第 28 回電池討論会講演要旨集、P221 (1987).
- 2) 岡本ら、同上、P143 (1987).

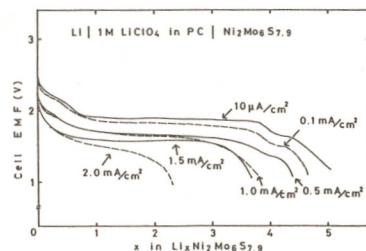


図 1

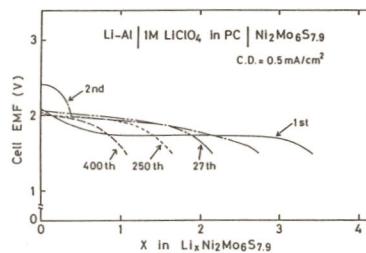


図 2

リチウム電池用の N - 配位有機金属錯体電極の放電特性

岩手大学工学部 熊谷直昭、熊谷信子、丹野和夫

1. 緒言 近年、高エネルギー密度リチウム電池の開発が活発に行なわれている。これまで p-tetrachloroquinone, dichloroisocyanuric acid, 有機電子アブセプターおよびフタロシアニン等多くの有機化合物がリチウム電池用正極として検討されてきた。本報告では、2,4,6-tripyridyl-1,3,5-triazine(TPTZ), 8-oxy-quinoline(OXINE) および 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline(NC) およびこれらの金属錯体をカーボンフェルトワール(CFW)と組み合わせて、リチウム電池用正極剤として検討した。

2. 方法 使用した有機化合物は和光純薬製試薬を用いた。それらの金属錯体は有機配位子を所定量のエタノールに溶かし、これに金属塩の水溶液を混ぜた。生成物が沈殿として得られない時は NaClO_4 水溶液を加えて得た。生成物の組成は化学分析等によって確認した。使用した電池セルはガラス製ビーカー型セル(直径 3 cm 高さ 6 cm)で、セバレーターのポリプロピレン不織布を介して正極を 2 個のリチウム負極ではさんで対面させた。これに電解液(主に 1M LiClO_4 -PC)を約 5 ml 入れた。正極は金属錯体(0.35 g)とグラファイトを $1 : 1$ の重量比で Ni 網に圧着成型して得て、これをカーボンフェルトワール(日本カーボン製、GF-8)で包んで用いた。Li 負極はブロックから切り出し、Ni 網に圧着、成型して得た。

3. 結果 C FW を用いない時 TPTZ は 0.567 mA の放電で 140 Ah/kg -TPTZ の容量を示し、CFW $0.15 \sim 0.30 \text{ g}$ を用いると $370 \sim 385 \text{ Ah/kg}$ -TPTZ のより大きい容量を示す。一方、その Ni 錯体では(Fig.1) C FW を用いない時は 0.567 mA の放電電流で 700

Ah/kg-錯体であるが、 $0.15 \sim 0.30 \text{ g}$ C FW を組み合わせることにより約 $1300 \sim 2400 \text{ Ah/kg}$ -錯体の極めて大きい容量が得られた。この錯体の放電容量は C FW 量とともに増すことが認められた。このように N - 配位有機化合物を金属錯体とし、これを C FW を組み合わせることにより容量が著しく増すことが分かる。このことは NC や OXINE の場合も同様であった。さらに Ni-TPTZ 錯体の放電特性への導電剤炭素の種類、電解液の種類および貯蔵期間の影響等が調べられた。更にこれらの金属錯体の放電過程をサイクリックボルタメトリーおよび NMR スペクトルによって検討した結果、この放電に C FW が関与し、配位子の二重結合部分が放電で還元されることが推察された。

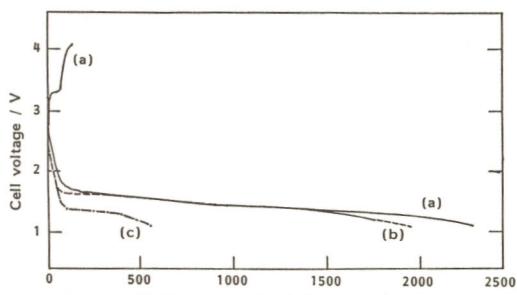


Fig. 1 Typical discharge and recharge curves of $\text{Li}/\text{Ni-TPTZ}$ complex cells with 1M LiClO_4 -PC at several currents : (a) 0.567 mA ; (b) 2.84 mA ; (c) 5.67 mA , carbon felt : 0.30 g

Naoaki Kumagai, Nobuko Kumagai, Kazuo Tanno

ポリピロール正極の充放電挙動に及ぼす電解液組成の影響

山口大学工学部 ○森田昌行、茂刈正志、松田好晴

1. 目的 電解重合により合成したポリピロールの電気化学特性、特にアニオンのドープ／脱ドープ挙動は、ポリマー合成の条件に著しく依存することが指摘されている。一方、電気化学的ドープ／脱ドープ反応が電解液組成に依存することも無機層状化合物などで認められている。本研究では、数種の電解質／有機溶媒の組合せ用いて、ポリピロール正極の充放電特性に及ぼす重合時および充放電時の電解液組成の影響を調べた。

2. 実験 ピロールの重合およびポリマーの充放電用の電解液溶媒として、プロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)を用いた。電解質塩にはLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆およびLiCF₃SO₃を用いた。電解重合にはH型セルを用い、電位規制下(通常4.0 V vs. Li/Li⁺)で反応を行なった。ポリマーの膜厚は通電電気量で規制した。ポリマーの正極としての充放電挙動は、三極式(単極試験)または二極式セル(対極:リチウム)を用いて、定電流下(通常0.53 mA cm⁻²)で測定した。ポリマーの重合および充放電特性の測定は、Arガスで置換されたドライボックス中、室温で行なった。

3. 結果 PC単独溶媒またはPC-DME混合溶媒を用いて重合したポリピロールについて、その充放電特性をLiClO₄/PC電解液中で調べたところ、LiPF₆を用いて重合したもののが高い可逆性を示したが、放電容量はLiCF₃SO₃を用いて合成したものの方が高い傾向にあった。また、重合電解液溶媒にはPC-DME混合溶媒を用いる方が高い放電容量を持つポリピロール薄膜が得られることがわかった。一方、充放電時の電解液組成の影響については、

M. Morita, M. Mogari, Y. Matsuda

Fig. 1にLiCF₃SO₃/PC-DME電解液を用いて合成したポリピロール(通電電気量: 20.0 C)を正極とする二極式セルの充放電効率と放電容量(cut off電圧: 2.0 - 4.5 V)の電解液組成依存性を示す。充放電効率には大きな違いはないが、放電容量はPC-DME混合溶媒を用いた電解液中よりもPC単独溶媒を用いた電解液中の方が高くなかった。しかしながら、充放電時の電位の平坦性はDMEを混合した電解液の方が優れていた。三極式セルを用いた実験からも、重合用の電解液および充放電用の電解液両方の溶媒および電解質塩がポリピロールの充放電特性に影響を与えることがわかった。

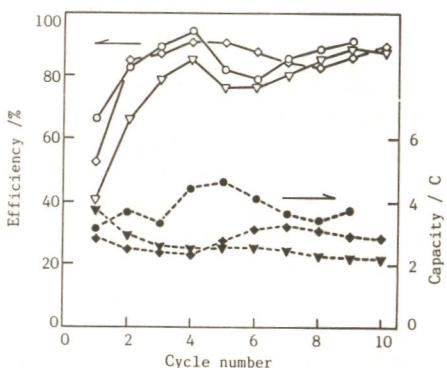


Fig. 1 Cycling efficiency and discharge capacity of polypyrrole prepared in LiCF₃SO₃(0.1 M)/PC-DME, $Q_f = 20.0$ C,
 ○, ●: Cycled in LiClO₄(1 M)/PC,
 ▽, ▲: Cycled in LiClO₄(1 M)/PC-DME,
 ◇, ◆: Cycled in LiCF₃SO₃(1 M)/PC-DME.

リチウム電池用電解液の検討

NTT電子応用研究所 ○鳥島真一、荒川正泰、山木準一

[1]目的 適用用途の多様化に伴い、種々の特徴を有するリチウム(Li)電池が研究されている。本報告では、極端に長いサイクル寿命よりむしろ高い取得電流値が要求されるLi二次電池への適用を想定し、ある程度のLiの充放電効率と高い導電率を有している電解液材料について検討した結果を述べる。具体的な材料として、ギ酸メチル(MF)、酢酸メチル(MA)、アセトニトリル(AN)の直鎖系溶媒(Linear-structured Solvent, LS)とエチレンカーボネート(EC)の混合溶媒系電解液を選択し、電解質にはLiAsF₆を使用した。

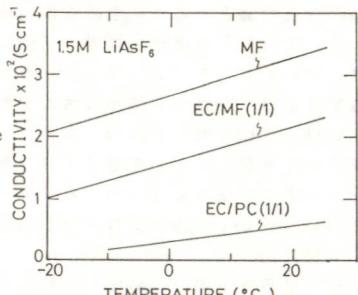
[2]方法 Liの充放電試験は予め一定量のLiを析出させ、その一部をサイクルさせて行った(0.5mA/cm²)。1サイクルあたりの平均充放電効率(Ea)は式(1)より求めた。式(1)において、Q_{ps}は1サイクルあたりの充放電容量(0.6C/cm²)、Q_{ex}はサイクル開始時のLi過剰量(1.8C/cm²)、nは見かけ上100%を示すサイクル数である。

$$Ea = (Q_{ps} - Q_{ex}/n) / Q_{ps} \times 100 (\%) \quad (1)$$

[3]結果 ECは高い誘電率と融点を、LSは低い粘度と融点を有する。また、ECとLSは同程度のドナー数を示す。既報[1]で述べたように、ECはLiの充放電効率の向上に効果的であるが、導電率は極端に高い訳ではない。MF等のLSを用いた電解液は低温(-40°C)においても高い導電率を示すが[2]、常温におけるLiの充放電特性については不明確な点が多い。Fig. 1に導電率測定の一例を示す。EC/LS混合系電解液の導電率の大きさの順は、EC/AN > EC/MF > EC/MAであった。この結果は会合定数とは一致せずイオンの拡散定数と一致しており、溶媒粘度の変化が強く影響して

いると考えられる。EC/MFおよびEC/MA混合系は、-20°C以下までEC/PCより高くLS単独より低い導電率を示した。これに対してANの場合は、16°C以上ではAN単独系はEC/AN混合系より高い導電率を示すが、16°C以下になるとAN単独系は電解質が溶解できなくなるためEC/AN混合系の方が導電率は高かった。一方、Liの充放電効率は、EC/LS混合系の方がLS単独系より高い値を示した。EC/LS混合系電解液中のLiの充放電効率の大きさの順は、EC/AN > EC/MA > EC/MFであり、例えば、EC/ANはAN単独より約10%高い効率を示した。EC/LS混合系を用いることにより、EC/(PC)より導電率が高く、かつLS単独よりLiの充放電効率が高いLi二次電池用電解液が得られることが判った。

Fig. 1 Relationships between conductivity and temperature



[1] S. Tobishima et al., J. Power Sources, 20, 293 (1987)

[2] R. J. Horning and F. W. Rhoback, "Progress in Batteries and Solar Cells", 4, 97 (1982)

各種LiAsF₆電解液におけるリチウム析出形態

NTT電子応用研究所 ○吉松 勇、平井 敏郎、山木 勝一

1. 目的 これまでリチウム二次電池の負極上には粒子状と電気化学的に不活性化しやすい針状Liの2つが存在し、充電電流条件でこれらの析出割合などが変化することを明かとした。今回は、電解液のLi析出形態に及ぼす影響、特にLiAsF₆を溶質とする電解液において高誘電率溶媒を混合させることによる析出形態変化と充放電効率への影響を検討した。

2. 方法 負極観察用のセルは既報(1)に従って作製した。充電電流は2.0~3.5Vの電圧規制の下で0.5mA/cm²の定電流条件で行った。電解液溶媒としてフロビンカーボネート(PC)または2-メチルテトラヒドロフラン(2MeTHF)を選定し、高誘電率溶媒にはエチレンカーボネート(EC)を用いた。溶質濃度は1.5Mとした。SEM観察、Li極における充放電効率の評価はそれぞれ既報(2), (3)の方法に従った。

3. 結果 1.5M LiAsF₆-PC電解液におけるLi基板上への析出Li形態を図1に示す。同様に1.5M LiAsF₆-EC/PC電解液(EC/PC=1/1体積比)の場合を図2に示す。図1においては直径1~2μm程度、長さ10~20μm程度の針状Liの析出が明瞭に認められた。しかし図2では針状Liは殆ど析出しておらず粒子状Liは直径が10μm以上に大型化していることが認められた。この様な形態変化はPCの代わりに2MeTHFを用いた場合についても認められた。表1にはこれら電解液のLi極充放電効率を示す。ECの混合により充放電効率が向上しており、充放電によるLiの不活性化の割合が減少していることがわかる。これらの結果からECの混合による析出形態の変化が充放電効率の向上に強く影響を及ぼしていると考えられ、このような析出形態の変化は、高誘電率溶媒の存在に

より電解液中のLi⁺イオン解離度が増加し、Li⁺イオン濃度が高くなうこと、析出したLiと電解液との反応により生成される保護膜の性質が変化したこと、または電解液の粘度が変化したことなどの原因により引き起こされたと考えられる。

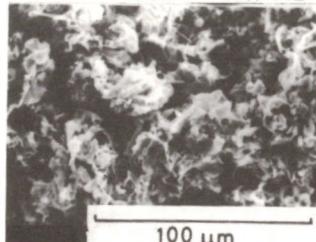
図1 1.5M LiAsF₆-PC電解液図2 1.5M LiAsF₆-EC/PC(1/1)電解液

表1 電解液と充放電効率との関係

電解液	Li充放電効率(%)
1.5M LiAsF ₆ -PC	73.0
1.5M LiAsF ₆ -EC/PC(1/1)	95.2
1.5M LiAsF ₆ -2MeTHF	91.8
1.5M LiAsF ₆ -EC/2MeTHF(1/1)	96.0

参考文献

- 1)Y. Sakurai and J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 132, 152 (1985)
- 2)吉松、平井、山木、電気化学協会第54回大会予稿集D121 (1987)
- 3)山木、平井、荒川、鳶島、電気化学協会第53回大会予稿集A201 (1986)

I. Yoshimatsu, T. Hirai, J. Yamaki

EC/2MeTHF混合溶媒系電解液の電気化学的特性の検討

NTT電子応用研究所 ○荒川正泰 鳶島真一 平井敏郎 山木準一

1. 目的 リチウム電池の特性は、電解液材料によって大きく変わるために、多くの電解液系が研究されている。我々はこれまでエチレンカーボネート(EC)と2メチルテトラヒドロフラン(2MeTHF)との混合溶媒を用いた電解液系についてその特性を報告してきたが、今回はこの混合溶媒系に種々のリチウム塩を電解質として溶解した電解液について、その特性を調べたのでこれを報告する。

2. 方法 実験で用いた電解液は、市販品を蒸留して作製したECと2MeTHFの混合溶媒に、

LiClO₄, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆およびLiTaF₆を溶かして作製した。

電解液の比導電率は導電率測定用セル(面積1cm², 電極間距離1cm, 溶液量10ml)を使用し、1kHzの交流を用いたインピーダンスブリッジ法により測定した。

3. 結果と考察 図1は種々のリチウム塩を電解質とした電解液の導電率を比較したものである。同一溶媒中におけるリチウムイオンのストークス半径は等しいと考えられる

から、電解液の導電率は主に、陰イオンの大きさに起因する陰イオンの輸率、解離度、電解液の粘度等に影響されると考えられる。そこで計算から求めた陰イオンのイオン半径[1]等と導電率との関係を調べ、考察を行った。図2はリチウム塩のイオン半径と導電率の関係を示した図である。25°CにおいてはLiSbF₆を溶質とした電解液の導電率を極大値とする関係が得られ、0°CではLiPF₆で極大となった。これは、陰イオン半径が大きくなるにつれて解離度は増加するが、輸率は減少するためこの様な傾向が得られると考えられる。しかし、何れの場合にもLiAsF₆はこの関係から大きくはずれ、かつ、EC/THFやPC中ではその様な現象を見られないことから、EC/2MeTHF溶液中ではLiAsF₆が溶媒分子と何等かの相互作用をしているものと考えられた。

[1] T. Kunitake, Y. Matsunaga and C. Aso, Polym. J., 2, 345 (1971)

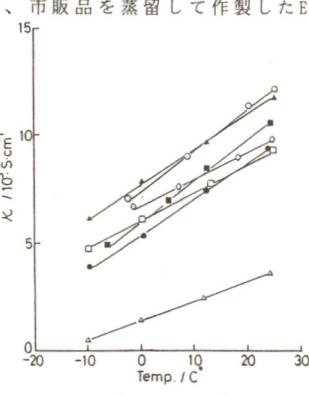


図1. 電解液における導電率の温度依存性

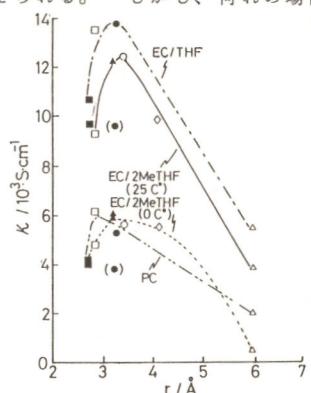


図2. 導電率と陰イオン半径との関係

M. ARAKAWA, S. TOBISHIMA, T. HIRAI, J. YAMAKI

酸化ニコバルト電極へのリチウムのインタークレーション

A309

(阪大工) ○森下展安、岩倉千秋、米山 宏

目的 最近、遷移金属の酸化物や硫化物などへのリチウムインタークレーション反応が、リチウム二次電池へ応用できる可能性があることから、盛んに研究されている。本研究では研究例の比較的少ない、チャネル構造を有するスピネル型酸化物の一つである Co_3O_4 ならびにそれに関連した岩塩型構造を有する CoO を取り上げ、種々の温度で調製した試料のリチウムインタークレーション/デインタークレーション特性を検討した。

実験 コバルト酸化物試料は炭酸コバルト粉末を空気雰囲気下、種々の温度で熱分解させることによって調製した。その試料を導電剤(ニッケル粉末)、結着剤(FEP粉末)および補強材(ニッケル網)とともに加圧成型することによってペレット状試験電極を作成した。さらに、それをIM LiClO₄/炭酸プロピレン電解液を含浸したポリプロピレン製多孔膜およびリチウム対極板と一緒にテフロン製セルにセットし、充放電装置を用いて、室温でリチウムインタークレーション/デインタークレーション特性を測定した。

結果と考察 粉末X線回折測定の結果、比較的低温で調製した Co_3O_4 試料は結晶化度が低く、アモルファス状であり、調製温度の上昇につれて結晶化度が高くなることがわかった。リチウムインタークレーション/デインタークレーション特性に及ぼす調製温度の影響を図1に示す。このように、リチウムインタークレーション/デインタークレーション特性において、低温で調製した Co_3O_4 の電極は固溶体挙動を示すのに対して、高温で調製した Co_3O_4 の電極は電位平坦部を持つ二相挙動を示した。約930°C以上で炭酸コバルトを熱分解すると結晶化度の高い CoO が得られ、それらの電極も二相挙動を示した。

いずれの電極でもリチウムのインタークレーション/デインタークレーションサイクルを繰り返すにつれて特性の向上が認められた。

N. Morishita, C. Iwakura, H. Yoneyama

められた。その一例を図2に示す。これから、インタークレーションの電気量を一定にしてサイクルを繰り返すとデインタークレーションの電気量が多くなり、クーロン効率が100%に近くなくなることがわかる。

インタークレートしたリチウムの定量およびリチウムをインタークレートした酸化物試料のX線回折測定を行なった結果、 Co_3O_4 、 CoO とともに多量のリチウムをほぼ100%の電流効率でインタークレートするが、たとえば前者では $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ の x 値が $x=2$ あたりを越えると結晶の骨格が崩壊することも明らかとなった。

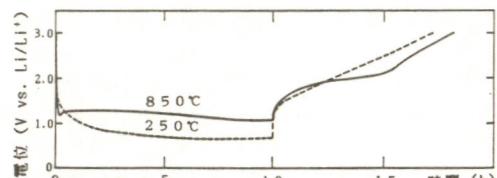


図1 250°Cおよび850°Cで調製した Co_3O_4 の特性

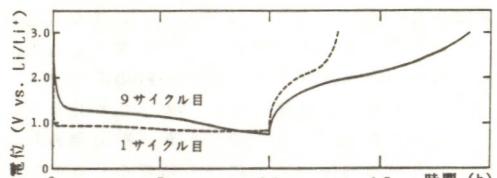


図2 1000°Cで調製した CoO の特性

A310 FeOCl-CT錯体を正極活性物質に用いたリチウム二次電池に関する研究

(京都大学 工学部) 金村 聖志、○藤原 雅史、竹原 善一郎

目的 層間化合物 FeOCl をリチウム電池の正極活性物質に用いた場合、3電子反応が進行し FeOCl は分解する。この活性物質をリチウム二次電池の正極として用いるには構造の安定化を計らなければならない。本研究においては、層間に塩基性の有機分子を導入することによって構造の安定化を試みた。即ち、塩基性の有機分子を用い FeOCl の層間に導入し電荷移動錯体を形成させ、これを活性物質として用いた。

実験 FeOCl は、モル比で3:4とした $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と FeCl_3 をガラス管に真空封入し、3日間加熱して合成した。また、 FeOCl と有機分子との電荷移動錯体は、 FeOCl と有機分子を所定のモル比でアセトン中に浸漬後、ガラス管に真空封入し油浴中で所定の温度で加熱して合成した。用いた有機分子は4-アミノビリジン(4-AP)、ビリジン、ピラジン、2-ビニルビリジン(2-VP)の4種類である。

この様にして合成した活性物質と導電剤と粘結剤を重量比で80:15:5の割合になるように混合したものをプレス成型し、電極とした。電解液には、1.0 M LiBF₄をプロピレンカーボネットに溶解したものを用いた。充放電生成物の安定性については、X線回折法、EPMAによって調べた。

結果と考察 種々の有機分子を層間に導入した FeOCl の充放電曲線を図1に示す。ピラジンを層間に有する FeOCl の場合、1電子反応に相当する放電容量を超えて放電した。この活性物質では構造の安定化が不十分で、分解反応が生じたものと思われる。4-AP、ビリジン、2-VPをインタークレーションさせた FeOCl は、

それぞれ1電子反応相当の充放電容量で充放電が可能であった。層間に塩基性の有機分子が存在することで、 FeOCl の構造がリチウムの出入りに対して安定化されたと考えられる。充放電にともなう FeOCl の構造をX線回折法で分析した結果、充電及び放電後でその構造に変化がないことがわかった。また、EPMAでFe原子とCl原子の比を比較した結果、やはり充放電にともなう変化は認められず、 FeOCl の構造が安定になっていることがわかった。以上のように、 FeOCl の層間に塩基性の有機分子を導入することで、 FeOCl と有機分子が電荷移動錯体を形成しリチウムのインタークレーションに対して安定になるものと考えられる。

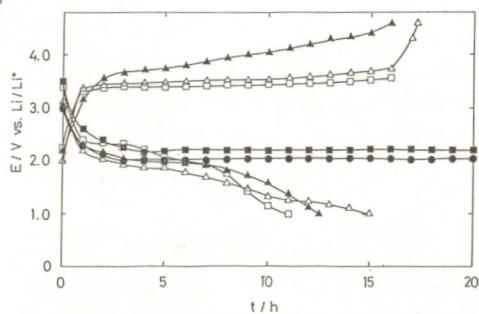


図1. 有機分子を層間に導入した FeOCl の充放電曲線
層間に有機分子は △; 4-AP, ▲; 2-VP, □; ピリジン, ■; ピラジン, ●; FeOCl

K. Kanamura, M. Fujiwara, Z. Takehara

VO₂-MoO₂系複合酸化物へのリチウム挿入反応

慶應義塾大学理工学部

◎黒河 宏史、村主 欣久、美浦 隆、岸 富也

1. 目的 リチウム二次電池の正極材料として注目されている遷移金属酸化物のうち、比較的単純な結晶構造と高い導電性をもったVO₂とMoO₂の複合酸化物を合成し、リチウム挿入反応に伴う結晶構造および電気化学的挙動の変化を測定し、その特性について評価した。

2. 方法 V₂O₅, V₂O₃, MoO₃, Moを所定の比に混合し、真空封管中で900°C、7日間加熱し、急冷することにより、複合酸化物試料、Mo_xV_{1-x}O₂ (y=0~1)を合成した¹⁾。これを70°C、窒素雰囲気下でn-BuLi, n-ヘキサン溶液と反応させることによりリチウムを挿入した。各試料は粉末X線回折測定により、その結晶構造を解析した。また、試料電極は、20wt%の膨張化黒鉛を加え、加圧成型することにより作製した。これを1M LiClO₄を電解液とし、金属リチウムを参照極に用いて開回路電位を測定した。

3. 結果 MoO₂の固溶に対する結晶構造の変化に関しては、0≤y≤0.7の組成域においてルチル型構造であり、y値の増加に伴い、図1に示したように格子定数a₀は増大し、c₀は減少した。これらの変化に関してVegardの法則が成立し、単位胞体積は増大した。また、y≥0.9では、単斜晶系であることが明らかになった。

リチウムの挿入反応に関しては、挿入限界値x_{max}が、y値が0.3と0.4の間で急激に増大した。また、この反応の反応率はJanderの式を満たし、リチウムの挿入反応が、拡散律速であることが推定された。これに基づく、リチウムの拡散速度は、y=0.5が最も大きかった。また、開回路電位の測定の結果、y>0.4の組成域では、最初の電位プラトーに続く、第2の電位プラトーが存在することが明らかになった。図2にy=0.5の試料についての結果を示した。X線回折測定により、このプラトーはLi_xMo_yV_{1-y}O₂の疑似二相領域の形成による

ものと推定された。また、この時のリチウムの挿入による、結晶構造の変化は、図1に示したように、VO₂へのMoO₂の置換固溶の場合と似ており、それは、MoO₂の置換固溶によるd軌道への電子の供与と同様の電子供与が、リチウムの挿入によって起こることによるものと推定された。

これらの結果をもとに、Li_xMo_yV_{1-y}O₂の電気化学的性質と組成との関係を、母格子の結晶構造と関連させて明らかにした。

参考文献

- 1) T. Hörlin et al. Mat. Res. Bull. 8 179 (1973)

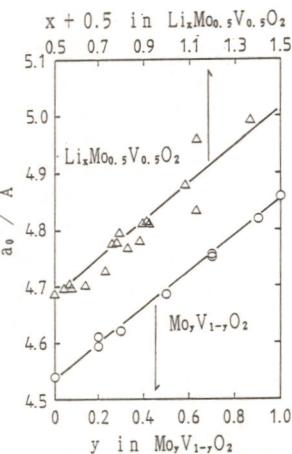


図1 MoO₂の置換固溶およびリチウムの挿入に伴う格子定数a₀の変化

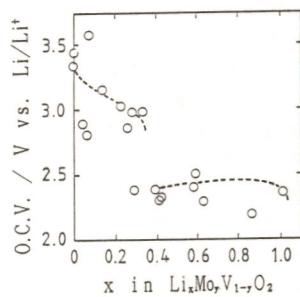


図2 リチウムの挿入に伴う開回路電位の変化

H.Kurokawa, Y.Muranishi, T.Miura, T.Kishi

リチウム二次電池正極剤としての電解二酸化マンガン

(佐賀大・理工) ○栗本 浩、出田 右文、中村 博吉、Klaus Holzleithner、芳尾 真幸

1. 目的 近年二次電池用正極活性物質としてCMDおよびEMDが適用されている。一般にCMDの研究例が多いが¹⁾、EMDを使用する場合はγ型の構造を破壊しない事が重要と報告されている²⁾。

我々はEMD合成時に種々のガス雰囲気を用いて合成しているが、このEMDを正極物質として用いたところ、リチウム二次電池正極としてすぐれていることを見い出したので報告する。
2. 方法 1M-MnSO₄, 0.4M-H₂SO₄溶液、95~98°CでTiをアノードとして、c.d. 0.5 A/dm²、または同浴にr-MnO₂微粒子を0.2 g/l 添加して1.5 A/dm²でアノード合成した。ガス雰囲気下の場合は各種ガス30 ml/minの速度で導入した。

電池テストは2016型セルにリチウムを負極、1M LiPF₆-PCEC(DME)ベンゼンを電解液として電流規制または電圧規制により行った。

3. 結果 図1に各種ガス雰囲気下で得られたEMDのa, c軸長を示した。一般的にガス導入によりc軸長が伸びまた(110)回折線強度が高くなる。このr-MnO₂のc軸長と電池正極剤としての性能の間には必ずしも明確な関係は認められなかった。このN₂-EMDを350°Cに熱処理して得たβ型を電池正極として2.0 Vまで放電すると初回の放電でMnO₂ 1モル当たり0.8 Liまで挿入するが、その後の充電では約0.4 Liが正極内に残り、2回目以後の充放電量は初回の50~60%まで減少する。

3.5~2.0 V間の電圧規制による充放電サイクルと容量の関係を図2に示す。N₂ガス下で合成したEMDがすぐれたサイクル

ル寿命を示すことがわかる。

放電後のX線回折图形はr-β型を示し、初期の放電後の状態の変化は認められず、可逆性に優れていることがわかった。

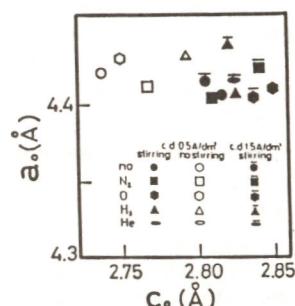


Fig. 1 Relation between a_0 and b_0 axes.

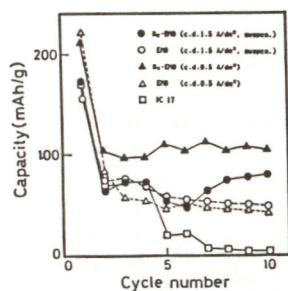


Fig. 2 Relation between capacity and cycle number.

1) 古川ら、第28回電池討論会予稿集、p203 (1987)など

2) 松井ら、電気化学協会第54回大会要旨集、p108 (1987)

鉛蓄電池正極での反応分布のシミュレーション

東理大理工 小浦延幸、高見宣行、○山岡充典

1. 目的 鉛蓄電池の正極を連続抵抗体とおいて、電極厚さ方向、電極平面方向各々について別々に二次元モデル化し、放電各状態での活物質の抵抗、液抵抗、反応抵抗の実測値を代入し数値解析を行なって、格子形状、各放電状態等における正極の反応分布状態をシミュレーションし、電極設計の基礎的知見を得ようとした。

2. 方法 まず、正極の電極厚さ方向を連続抵抗体と考え、図1のような等価回路を考えた。液抵抗成分を R_m 、オーミックな抵抗成分を R_c 、反応抵抗成分を Z とし、この等価回路における回路網方程式を立てて、 R_m はインピーダンス測定による実測値と電極の空間を考慮して計算し、 R_c は活物質の導電率測定の実測値と電極の活物質充填率を考慮して計算した。また、 Z はインピーダンス測定により実測し、反応面積を考慮して計算したものを作成して、この行列式をクラウトの方法を用いて電圧成分について解き、 Z 成分に流れる電流について計算した。一方、電極の平面方向についても、電極を連続抵抗体と考えて、格子形状に沿った等価回路を考えて回路網方程式を立て、格子子の抵抗成分、活物質の抵抗成分、液抵抗成分、反応抵抗成分を代入して、電圧について解き、電流値を計算した。さらに実際に電極の各放電状態で

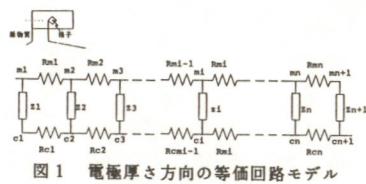


図1 電極厚さ方向の等価回路モデル

N. KOURA, N. TAKAMI, M. YAMAOKA

の硫酸鉛分布を重量分析によって求め、シミュレーションの値との比較検討を行なった。

3. 結果および考察 ベースト法により作製した市販のシリアル型鉛蓄電池をモデルとし、シミュレーションを行なった。

図2に電極厚さ方向の各放電状態、各位置での硫酸鉛量の定量結果を示す。50%放電時では、比較的電極表面部分及び格子表面近傍に硫酸鉛が多く存在し、100%放電時でも同じ傾向を示した。一方、電極の平面方向の各位置での硫酸鉛の分布は、図3のように50%放電時比較的電極下部に多く、100%放電時ではほぼ均一に分布していた。放電による比表面積、多孔度、液抵抗、反応抵抗、活物質のオーミック抵抗、格子の抵抗等の変化を考慮したシミュレーションの結果は、これら実際の電池の結果と良い一致が見られた。

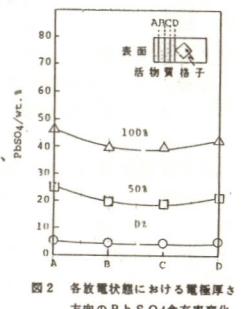


図2 各放電状態における電極厚さ方向のPbSO4含有率変化

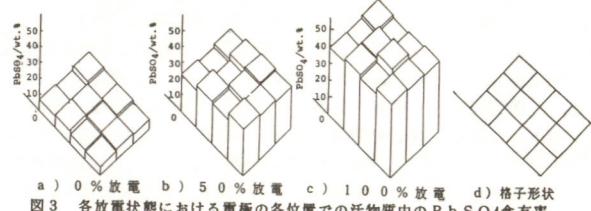


図3 各放電状態における電極の各位置での活物質中のPbSO4含有率

硫酸中での二酸化鉛皮膜の安定性に及ぼす膜組成の影響

(京都大学工学部) ○金村 聖志、川並 真、竹原 善一郎

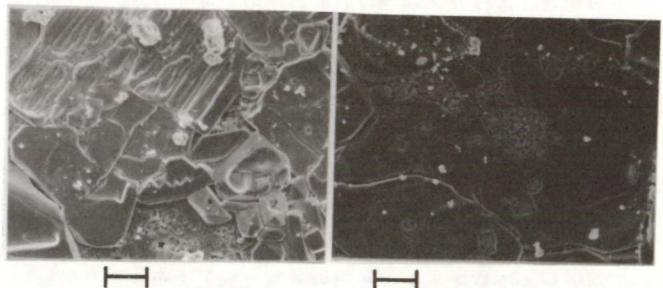
1. 目的 鉛蓄電池の過放電後の充電受け入れ能力低下の原因の一つとして正極のグリッド・活物質界面に硫酸鉛が生成することによる抵抗の増大が上げられる。これに対して、グリッドの表面状態が大きな影響を与えると考えられる。そこで本研究では集電体表面を α 型の二酸化鉛で覆った際の、集電体と活物質との界面部分に生成する硫酸鉛の挙動について検討した。

2. 方法 集電体に平板鉛と、2.0 M の $Pb(NO_3)_2$ に PbO を溶解した溶液から、その鉛板上に α 型の二酸化鉛を電析したものを用いた。そして、これらの集電体上にベースト式電極を作製した結果、鉛板の上に直接ボーラスな二酸化鉛がある電極と、鉛板の上に緻密な α 型二酸化鉛がありさらにその上にボーラスな二酸化鉛がある電極が得られた。これらの電極を 2.5 M H_2SO_4 中で放電させた。8 mA cm⁻² の定電流密度で放電させ、電極電位が二酸化鉛の平衡電位から 450 mV 低下した後はその電位で 2 日間定電位放電を続けた。その後二酸化鉛の平衡電位から 200 mV 高い電位で定電位充電を行った。

3. 結果 α 型二酸化鉛を電析していない基板を用いた場合は、放電後に集電体である鉛板と活物質との界面に大きく平板状に成長した硫酸鉛が生成した。一方 α 型二酸化鉛を電析した基板を用いた場合にも、電析した二酸化鉛と活物質との界面にはやはり大きな平板状に成長した硫酸鉛がみられたが、鉛板と電析した α 型の二酸化鉛との界面には放電生成物は見られなかった。集電体として用いた鉛板の表面に緻密な α 型の二酸化鉛を電析することにより、鉛板と電析膜との界面には平板状硫酸

鉛が生成しなかったことから、この界面を安定で緻密な膜でうまく覆ってやればこの界面に硫酸イオンが侵入できず、結果として硫酸鉛が生成するのを防ぐことが可能になると思われる。

また、これらの電極を充電した後の、集電体（鉛板もしくは鉛板に α 型の二酸化鉛を電析したもの）と活物質との界面の SEM 写真を Fig.1 に示す。Fig.1 から、 α 型の二酸化鉛を電析しない場合はこの界面に生成した硫酸鉛は全く充電されていないが、 α 型の二酸化鉛を電析した場合はこの界面の硫酸鉛が一部充電されることがわかる。つまり活物質と集電体との界面の状態を変えてやれば、この界面に生成した平板状硫酸鉛の充電も可能になるのではないかと考えられる。

Fig.1 充電後の集電体と活物質との界面の SEM 写真
集電体：(a) 純鉛 (b) 鉛板上に α 型二酸化鉛を電析

K. Kanamura, M. Kawanami, Z. Takehara

ZrO₂-YF₃-YO_{1.5}系における立方および正方固溶体の生成

(東工大 工材研) ○吉村昌弘, 岡野知水, 宗宮重行

1. 目的 ZrO₂ 固溶体の生成は主に酸化物の添加すなわち陽イオンの置換により為されており、陰イオンを置換した例は少ない。高島ら¹⁾は ZrO₂-YF₃ 系においてアルゴン気流下、1200°C、3 h の固相反応により YF₃ 13~25 mol%において立方晶 ZrO₂ 単一相が生成すると報告した。しかし、固相反応が開放系で行われているため、フッ化物の昇華、酸化等により組成が変動していると考えられる。本研究では、組成変動を防ぐため試料をカプセルに封入して固相反応を行ない、ZrO₂-YF₃ 系を含めた ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系について立方晶 ZrO₂ やび正方晶 ZrO₂ 固溶体の生成域を検討した。

2. 方法 ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系試料は ZrOCl₂ 溶液 (99.9%, ZrOCl₂·8H₂O) と Y(NO₃)₃ 溶液 (99.99%, Y₂O₃) を所定量

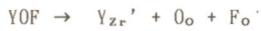
混合した溶液より、共沈、仮焼 (800°C, 15 h) して ZrO₂-YO_{1.5} 系試料を作製し、これに YF₃ (99.9%) を加え ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 三元系混合試料とした。5 φ × 5 mm に加圧成形した ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系試料を 5 φ × 35 mm の白金パイプに挿入し、パイプごとラバープレスしてパイプ内に残留する空気を最小限にした後、両端をアーケル接合して封入した。封入試料を 1300°C で 4~18 h 保持し固相反応を行ない水中にクエンチした。得られた試料について粉末 X 線回折法により調べた生成相および格子定数に基づき ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系 ZrO₂ 固溶体の生成域を求めた。

3. 結果 図 1 に本研究により得られた 1300°C における ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系相関係を示す²⁾。YO_{1.5} 低組成領域において单斜晶 (M) の生成が認められる。これは、1300°C では安定相である

M. Yoshimura, Y. Okano, S. Somiya

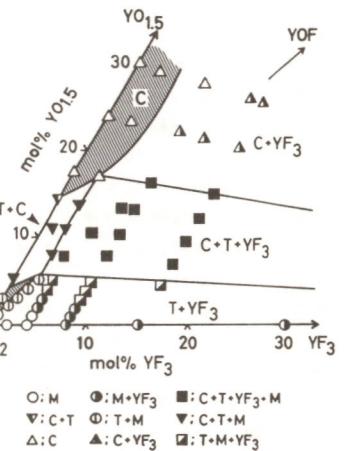
正方晶が、冷却中、組成変動を伴わず相変態して生成した準安定相であると考えられる。この単斜晶および立方晶の単位胞体積の組成依存性より、正方晶 ZrO₂(T) やび立方晶 ZrO₂ 固溶体 (C) の生成域は図 1 のように決定された。YF₃ は ZrO₂ にほとんど固溶せず、ZrO₂-YF₃ 系において立方晶 ZrO₂ 固溶体は生成しない。立方晶は ZrO₂-YO_{1.5} 系に沿って生成し、YF₃ 側の固溶限は YF₃ 4.5 mol% であった。一方、正方晶は ZrO₂-YO_{1.5} 系から ZrO₂-YOF 系にかけて生成し、ZrO₂-YOF 系における固溶限は YOF 8.5 mol% であった。

ZrO₂-YOF 系における陰イオノン欠陥構造は

ZrO₂

と表され、ZrO₂-YO_{1.5} 系において導入される陰イオノン空孔がフッ素イオノンにより占められていると考えられる。従って、ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系立方晶および正方晶 ZrO₂ 固溶体では陰イオノン空孔と空孔を占める ZrO₂ フッ素イオノンが共存していると考えられる。

- 1) 高島他, 電気化学, 53 [2] 119 (1985).
 2) 吉村他, 粉体および粉末冶金, 39 [9] 75 (1987).

ZrO₂-YF₃-YO_{1.5} 系の相関係

正方晶安定化ジルコニアの導電率

(三重大工学部) ○河野一重、上松二光、菅野了次、武田保雄、山本治

[目的] 立方晶安定化ジルコニアは、高い酸素イオノン導電性を示し、高温固体電解質燃料電池の電解質としての応用が期待されている。それに対し、イットリアを 3 mol% 含有する正方晶安定化ジルコニア (3Y-TZP) は、立方晶安定化ジルコニアに比べ優れた機械的強度を有しているが、その電気化学的特性についての報告は余り無い。本研究では、正方晶安定化ジルコニア (3Y) の電気化学的特性を明らかにすると同時に、より高い機械的強度を示すアルミナ含有 3Y-TSZ についても検討を行った。

[実験] 測定は東ソー社製の 3Y、20 wt% Al₂O₃ を含有した 3Y20A 及び 40 wt% Al₂O₃ を含有した 3Y40A の粉末を用いた。これらを直径 1.3 mm のペレットにしラバープレスをした後、1250°C、1350°C、1450°C、1550°C 及び 1650°C の温度で 3 時間焼結を行った。導電率の測定は、ソーラトロン 1250A を用い、交流 2 接点法で測定した。試料の表面観察は SEM を用い、相の決定は X 線回折により行った。

[結果] Fig. 1 に 1450°C で焼結した 3Y、3Y20A 及び 3Y40A のコールコールプロットを示す。図より、バルクの抵抗は 3 種共に変化が無く、粒界の抵抗が 3Y、3Y20A、3Y40A の順で増大していることがわかる。Fig. 2 に各温度で焼結した 3Y、3Y20A 及び 3Y40A の 30

0°C と 800°C における全体の導電率を示す。3Y に比べ 3Y 20A 並びに 3Y40A の導電率の低下が見られた。それは、Fig. 1 で見られるように粒界の抵抗に起因するものであると考えられる。高温で焼結することにより粒界の抵抗が低下し全体の導電率は高くなる。SEM 観察の結果により、3Y20A の場合は Al₂O₃ 粒子が均一に分散しているが、3Y40A の場合は Al₂O₃ 粒子の凝集が認められ、それによって導電パスに障害が生じ 3Y40A は導電性が若干下がっていると考えられる。

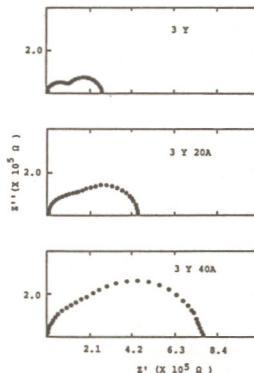


Fig. 1 1450°Cで焼結した3Y, 3Y20A 及び3Y40Aの255°Cにおけるコールコールプロット

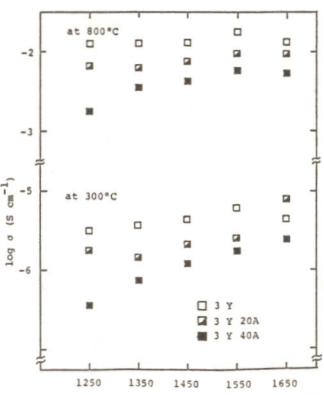


Fig. 2 300°C, 800°Cにおける焼結温度変化による導電率の変化

多価カチオン導電性固体電解質に関する研究(2) $Zn-Zr-Po_4$ 系

名古屋工業大学 応用化学科 ○上林 祥浩, 池田 章一郎, 伊藤 要

目的: 近年、固体電解質の幅広い応用に伴い、さまざまな固体電解質が合成されている。しかし、多価カチオン導電性固体電解質についての研究は、極めて少ない。我々は、既に $Mg-Zr-Po_4$ 系において高いマグネシウム導電性を示す物質を見出しました。本研究では $Zn-Zr-Po_4$ 系について検討を行い、新たに、亜鉛イオン導電性固体電解質を見出し、その結晶構造の検討、導電率の測定と、導電イオン種の検討を行った。

実験方法: 出発物質として、 ZnO , ZrO_2 , $NH_4H_2PO_4$ を用い、 $Zn-Zr-Po_4$ の組成比がそれぞれ 1-1-2, 1-4-6, 1-7-10, 4-1-4, 5-2-6, 7-1-6 となるように秤取し、混合した後、200 °Cで4時間、さらに900 °Cで4時間、空気中で仮焼した。これを粉碎し、1 ton · cm⁻² の圧力で仮成型し、さらに、3.5ton · cm⁻² の圧力で静水圧プレスを行い、直径1.2~1.3cm、厚さ0.1~0.2cmのペレットに成型した後、空気中950~1200°Cで24時間焼成し、焼結体試料を得た。その試料の結晶構造の検討は粉末X線回折法、導電率の測定は交流ブリッジ法、導電イオン種の検討は直流電解法および、X線マイクロアナライザーによる線分析により行った。

結果: $Zn-Zr-Po_4$ の組成比と、焼成温度による導電率の変化をFig. 1に示す。 $Zn-Zr-Po_4$ の組成比により、導電率にかなりの違いがあり、焼成温度を1100°C以上に上げると、1-1-2, 4-1-4, 5-2-6, 7-1-6の組成比の試料においては変形、あるいは溶解したが、1-4-6, 1-7-10においては溶解せず、焼成温度1100, 1200°Cで比較的高い導電率を示した。 $ZnZr(Po_4)_6$

Kanbayashi Yoshihiro, Ikeda Shoichiro, Ito Kaname

は、 $Zn-Zr-Po_4$ 系の中で最も高い導電率を示し、焼成温度1200°Cの $ZnZr_4(Po_4)_6$ は500°Cで $1.34 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$, 900°Cで $1.57 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ の導電率を示すことがわかった。この $ZnZr_4(Po_4)_6$ についてX線結晶解析を行った結果、その結晶構造は Po_4 四面体と、 ZrO_6 八面体とからなる骨格構造を持つものであると考えられる。

さらに $ZnZr_4(Po_4)_6$ の導電イオン種を決定するため、直流電解後のアノード、カソードの重量変化の測定、アノード/面、カソード面のX線回折、試料断面のX線マイクロアナライザーによる線分析を行った結果、導電イオン種が亜鉛イオンであることを確認した。

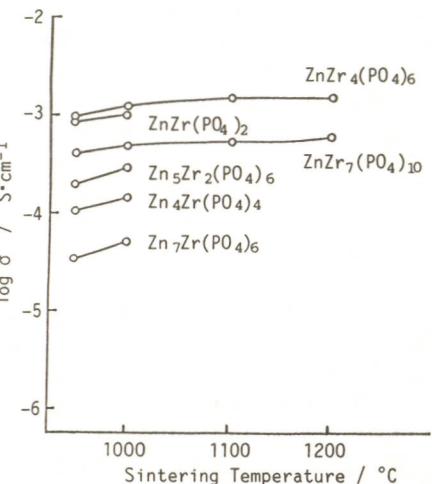


Fig. 1 Conductivity measured at 900°C.

塩化鉛(II)-塩化リチウム-塩化ナトリウム各混合系の導電率の温度依存性

東北工業大学 ○新関良夫, 高木 修

1. 塩化鉛(II)のイオン伝導性が、少量のアルカリ金属塩化物の添加によるKoch-Wagner型欠陥の生成によって増大することはよく知られているが、これらの添加物を大量に含む混合系についての導電性の報告は見当たらない。先に¹⁾、塩化鉛(II)と錯塩を形成する KCl , $RbCl$, $CsCl$ との混合系の導電性について報告したので、今回は錯塩を形成しない $LiCl$, $NaCl$ との混合系の導電性を検討してみた。その結果、 $PbCl_2-NaCl$ 系に導電性の特に大きい混合系を見出したのでこれを中心に報告する。

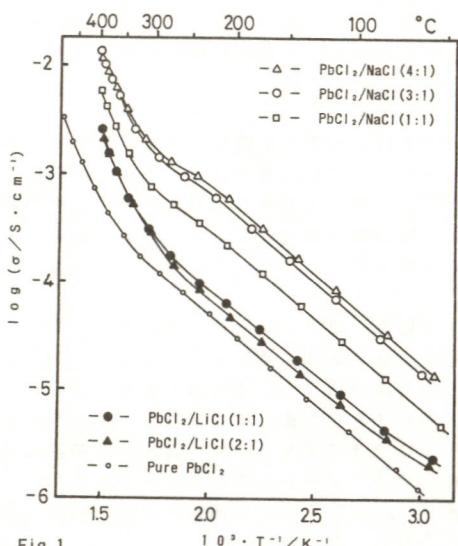
2. 塩化鉛(II)の特級試薬を水溶液より再結晶した後、帯域純化法で処理し、これに所定量の $LiCl$, $NaCl$ (特級試薬)を混合し、完全に溶融し放冷した後、試料粉末を作った。これらの所定量を約 4.5×10^3 kg · cm⁻² の圧力で、直径1.0cm、厚さ約0.3cmのタブレットに加圧成型後、両面に黒鉛を蒸着して電極とし、黒鉛板ではさみ、Solartron 1250 FRAで交流抵抗(AC10kHz)を測定した。焼結の目的から、試料はあらかじめ測定予定の最高温度まで加熱した。昇・降温は、自動温度調節器で各測定温度に約5分間保持しつつ行い、抵抗測定は常温から液相発生温度より10~15°C低い温度までの領域で行った。熱的性質は示差熱天秤で調べ、結晶状態はX線反射強度分布図をとり検討した。

3. 導電率測定に供した系は、 $PbCl_2-LiCl$ (1:1, 2:1)および $PbCl_2-NaCl$ (1:1, 3:1, 4:1)の5種で、その結果をFig. 1に示した。各混合系の導電率の温度依存性は、純粋な塩化鉛(II)の場合と極めて類似し、2つの領域から成ることが分かった。また、導電率は塩化ナトリウムとの混合系の方が、塩化リチウムとの混合系よ

り10倍程度大きかった。特に、 $PbCl_2-NaCl$ (4:1)が最も大きく、測定した全温度領域で、純粋な塩化鉛(II)の約15倍以上の値を示し、400°Cでは $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ のオーダーに達した。約300°Cより低温側での各混合系の見掛けの活性化エネルギーは、いずれも29~32 kJ · mol⁻¹の範囲内にあり、特に、

$PbCl_2-NaCl$ 系では純粋な塩化鉛(II)の値と極めて良く一致し、導電機構は同一であると考えられる。 $PbCl_2-NaCl$ (3:1)の塩素濃淡電池法によるイオン輸率は、導電率測定温度範囲内で0.99~1.01であった。また、これらの系は、この温度範囲内での示差熱・重量曲線上に何の変化も示さず、極めて安定な系であることが分かった。文献1) 新関、高木“第14回固体イオニクス討論会講演要旨集”B102, p.29(1987).

Y. Niizeki, O. Takagi

Fig. 1 Dependence of electrical conductivity on temperature in $PbCl_2-LiCl$ and $PbCl_2-NaCl$ systems.

(大阪工業技術試験所、立命館大理工科)

齋藤唯理亞、荻野 純、中村 治、山本善史*

1. 目的 NASICON(Na_{1+x}Zr₂P_{3-x}Si_xO₁₂)(0≤x≤3)は、Na⁺イオン導電体として知られており、x=2のとき導電率は最も高く、300°Cで約10⁻¹S·cm⁻¹である。著者らは、NASICON系の導電率向上機構の知見を得るために、そのエンドメンバーでNa⁺が完全に詰った状態のNa₄Zr₂Si₃O₁₂(NZS)を用いて分散質との複合化を行なった。分散質添加による導電率向上の原因としては、空間電荷層形成モデルが実験・理論両面から強く支持されている。著者らはこの考えに基づき、その空間電荷層形成機構として、1)誘電効果、2)酸・塩基反応の効果、の二つの可能性を検討した。さらにNZSの調製法による導電率の違いと併せて、導電機構に関する考察を行なった。

2. 実験 NZSは、Na₂CO₃、ZrO(NO₃)₂·2H₂O、SiO₂を原料として粉末調製法とゾルゲル法で調製した。強誘電体としてPb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.46}Zr_{0.54})O₃(PZT, ε~10³)、超強酸としてSO₄²⁻/ZrO₂(pKa~-16)を分散質として用い、それぞれNZSと乳鉢でよく混合した後、ペレットに加圧成形した。電極には金ベーストを焼き付け、複素インピーダンス法により周波数5Hz~500kHzの範囲で導電率の測定を行なった。

3. 結果 粉末調製法とゾルゲル法によるNZSの導電率を図1に示す。測定範囲の低温部になるほどゾルゲル法の導電率のほうが大きくなる。これは、ゾルゲル法NZSのほうが粒子が

小さいために粒界領域が多くなり、相対的に界面導電の傾向が大きく現れてくるためと考えられる。これらに強誘電体のPZTを加えると、粉末調製法のものは、混合濃度の広い範囲にわたり100°Cで約2桁の導電率向上を示し(図2)、ゾルゲル法のものは、ほぼ全温度範囲で導電率向上を示した。これは両者とも粒子間に入り込んだPZTの誘電効果により、粒子界面部分で電気二重層が生じ界面導電率がさらに増したためと思われる。一方、分散質として超強酸を添加した場合も、PZT添加の場合と似た導電率向上傾向を示した。これらの結果から、空間電荷層形成には誘電効果、酸・塩基効果とともに効いており、粒界電導率を高めることが分かった。

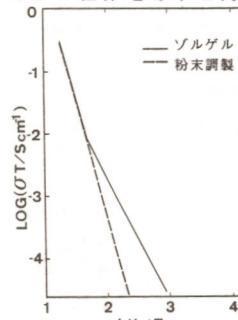


図1. NZSの導電率

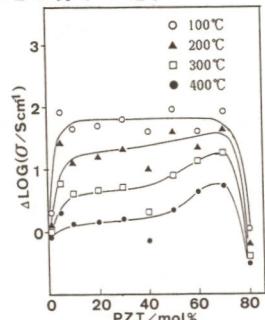


図2. NZS+PZTの導電率の変化

Yuria Saito, Isao Ogino, Osamu Nakamura, Yoshifumi Yamamoto

Na_{1+2X+Y}Zr_{2-X-Y}M^{II}_XM^{III}_YP₃O₁₂の導電率

1. NASICONタイプのNaZr₂P₃O₁₂結晶相において、Zr⁴⁺イオンを他のM^{II}, M^{III}イオンで置換して、可動Na⁺イオンを増加することにより導電率を向上させることを目的とした。

Na_{1+2X+Y}Zr_{2-X-Y}M^{II}_XM^{III}_YP₃O₁₂の組成において、既に報告したM^{II}のみを置換した系で、式量中のNaが3以上では単一相が得られなかつた¹⁾ことを考慮して0≤X≤1, 0≤Y≤1で試料を調製した。ここでは主としてX=0.5(M^{II}=Fe, Co, Ni), Y=1.0(M^{III}=Fe)での調製条件および導電率について報告する。

2. 試料の調製はNa₂CO₃, NH₄H₂PO₄, ZrO(NO₃)₂·2H₂O およびCo(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂Oの各水溶液を所定の組成に混合し、80°Cで1昼夜蒸発乾固後粉碎し、500°C 1hr 仮焼したものを空気中で750~950°C, 5hr 焼成した。

Fe²⁺を導入した試料は、あらかじめ調製したFe₃O₄とNa₂CO₃, ZrO₂, NH₄H₂PO₄を乾式混合し、N₂気流中で熱処理した。得られた試料についてX線回折により結晶相の同定、格子定数の測定を行なった。導電率の測定は、直径約10mm、厚さ2mmに焼結したペレットに電極として金蒸着を行ない、インピーダンスマータHP4800Aにより5Hz~500kHz、室温から400°Cまで行なった。またボテンシオスタットHA501により0.1V~0.4Vの印加電圧下で直流抵抗を測定しイオン輸率を求めた。

3. NZFP:Na₃Zr_{0.5}Fe^{II}_{0.5}Fe^{III}_{0.5}P₃O₁₂, NZCFP:Na₃Zr_{0.5}Co_{0.5}FeP₃O₁₂, NZNFP:Na₃Zr_{0.5}Ni_{0.5}FeP₃O₁₂の組成で合成した試料のX線回折パターンは、いずれも図1に示すようにNZP:NaZr₂P₃O₁₂タイプの回折パターンを示した。複素インピーダンスから求めたこれらの導電率の温度変化を図2に示し

た。各々同様な傾向を示し、導電率の値はNZPに比べて2桁以上向上することが分った。しかしNZFPの場合、直流導電率測定から求た電子伝導は図2に示すようにかなり大きく、混合導電体となっている。NZFPは黒色であったが、NZCFPは赤紫色、NZNFPは黄色であった。これらの格子定数にほとんど差がないことからNZFP中での鉄イオンは(Fe^{II}_{0.5}Fe^{III}_{1.0})となっていると考えられる。

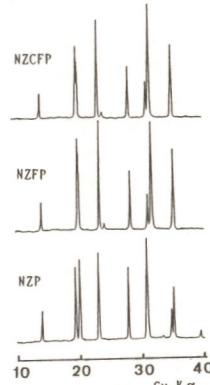


図1 X線回折パターン

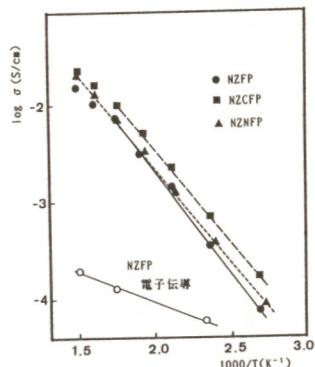


図2 導電率の温度変化

文献1) 浅井ほか, 電化第54回大会要旨集, p.99,(1987).

第14回固体イオニクス討論会要旨集, p.85,(1987).

CaSO_4 を母体とした焼結体のカルシウムイオン導電性

鳥取大学工学部 ○江坂享男、播戸文博、岩原弘育

1. 緒言 これまで、各種のカチオニン導電性固体の研究が行われてきているが、二価以上のカチオニンの導電体については、 β -アルミナ以外には良好なものは報告されていない。本研究では、新しい二価イオン導電体を探索する研究の一環として、歪んだ岩塩型の結晶構造を持つ CaSO_4 を母体とし、これに各種の酸素酸塩を添加した焼結体を調製し、その焼結体にカルシウムイオン導電性がみられるか否かを検討した。

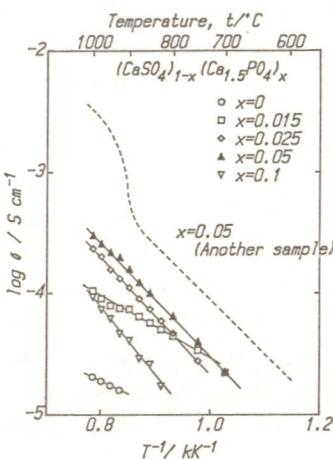
2. 実験 母体物質の CaSO_4 及び添加物の $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ などは市販の試薬を用いた。これらを所定の組成比で混合した後、 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で 10 時間焼成した。これを粉碎して $2\text{ton}/\text{cm}^2$ でペレット状に加工し、再度 $700^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で 10 時間焼成した。試料の結晶相は、X線回折 ($\text{CuK}\alpha$ 線) により同定した。また白金を電極とした試料について、インピーダンスマーターにより導電率を測定すると共に、濃淡池法、電解法などによりイオン導電性についての検討を行った。

3. 結果 得られた試料は、添加物の種類によって若干異なるが一般的に $5 \sim 10 \text{ mol\%}$ の添加量までは母体と同じ結晶構造を示した。図には、 CaSO_4 に格子間カルシウムイオンの生成を考えて $\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4$ を添加した焼結体試料の導電率を、アレニウスプロットの形で示した。 CaSO_4 は、 1000°C でも $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の低い導電率しか示さないが、添加量を増すと導電率は増大し、更に添加量が多くなると減少した。この系では、 $x=0.05$ が最も高い導電率を示したが、その値は使用する原料によってかなりの違いを示した。(破線) カルシウムイオン空孔の生成を示すことが分かった。

T. Esaka, H. Bando, H. Iwahara

考へて $\text{Al}_{2/3}\text{SO}_4$ を添加した場合も、 $\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4$ と同様な導電率の変化がみられたが、その値は $\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4$ の場合より低くなつた。

これらの導電体中の導電種としては、カルシウムイオン、酸化物イオン及び電子が考えられる。 $\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4$ を含む試料焼結体について、まず試料を電解質とした酸素ガス濃淡電池を構成し、その起電力を測定したところ、起電力は理論値より大きな値を示し、しかも一定値を示さず不安定であった。これは導電種が電子でも酸化物イオンでもないことを示している。次にこの試料に分解電圧以上の電圧を印加して、長時間電解を行つたところ、カソード側では白い固体の析出が、またアノード側では試料の陥没しているのが認められた。X線回折により、カソードの析出物は酸化カルシウムであることが分かった。このような変化は、試料中の導電が主としてカルシウムイオンによって行われていることを意味しており、 CaSO_4 を母体とした焼結体は、確かにカルシウムイオン導電性を示すことが分かった。

 SrCeO_3 系プロトン導電性固体の高温における気体の吸放出

鳥取大学 工学部 ○内田裕之、吉川博樹、岩原弘育

1. SrCeO₃を母体とした焼結体は高温で良好なプロトン導電性を示す¹⁾。この酸化物は、 SrCeO_3 の Ce サイトに Yb や Sc を 5-10 % ドープしたもので、乾燥酸化雰囲気中ではホール導電を示すが、雰囲気中に水素源として水蒸気または水素を導入すると、ホール導電性は減少しプロトン導電性が発現する。

これまでに、電気化学的な実験結果から、プロトン生成やホール生成に対して次の(1),(2)式のようなモデルを考えてきた。 $\text{V}_0^{++} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_0 + 2\text{H}^+$ (1), $\text{V}_0^{++} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_0 + 2\text{H}^+$ (2)

本研究では、このモデルをより直接的に確かめ、結晶中のプロトン濃度を見積るために、上の 2 つの平衡を急激にずらしたときに焼結体が吸放出する水蒸気と酸素を測定した。

2. 一定量の $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\alpha}$ (α は酸素欠損数) 烧結体を一端閉管の磁製管に入れ、乾燥または湿潤 Ar を 30 ml/min で流しながら電気炉で加熱した。試料が十分平衡に達した後、温度、水蒸気分压あるいは酸素分压を急に変化させて平衡を急激にずらし、その時の焼結体による酸素または水蒸気の吸放出を測定した。

3. 水蒸気分压を急激に変化させ、それに伴う酸素分压の変化を測定したところ、この焼結体は、水蒸気分压を増大させると酸素を発生し、水蒸気分压の低下に伴なって酸素を消費することがわかった。この現象は、次のように説明できる。上に示した 2 つの平衡式が結晶中で連立して成立している時、水蒸気分压が高くなると、(1)式の平衡が右に進み酸素空孔 V_0^{++} が消費されプロトンが生成する。そのため(2)式の平衡が、減少した V_0^{++} を増加させる方向(左向き)にずれて格子点酸素 O_0 が消費され酸素が発

生する。逆に、水蒸気分压が下がると、(1)式の平衡が左にずれるため、(2)式の平衡が右に傾き、酸素を吸収すると考えられた。

次に $\text{SrCe}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\alpha}$ 烧結体中のプロトン濃度を見積るために、生成したプロトンができるだけ追い出すことを試みた。 600°C で湿潤 Ar を流して平衡に達した後、ガスを酸素に切り換えると同時に昇温した。この焼結体は温度上昇とともに、 X の値が大きいほど多くの水蒸気を放出した(図 1)。このことは酸素空孔量が多いほどプロトン濃度が高くなることを示唆している。

水蒸気の放出は約 1200°C で止まった。そこで、 1200°C 以上に昇温した時に発生した水蒸気量を、その試料の 600°C における水蒸気溶解量と考え、この値から各温度での水蒸気発生量を差し引き、これを 2 倍して結晶中のプロトン濃度を計算した。その結果、 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ のプロトン濃度は 1 モル当たり 600°C で約 0.02 モルとなり、笛木らが別の方法で見積った値²⁾ に近いものであった。また、このプロトン濃度と導電率から算出した移動度や平衡定数を用いると、導電率の雰囲気依存性をうまく説明できることがわかった。

1) H. Iwahara et al., Solid State Ionics, 3/4, 359 (1981)

2) 安田勇、山内繁、岸尾光二、笛木和雄、電化第 53 回大会、予稿集 p-90 (1986)

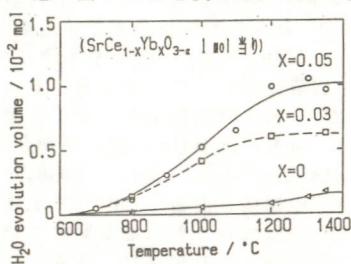


図 1 昇温時の水蒸気発生量

プロトン導電性固体電解質評価へのパルスNMRの応用

A327

愛媛大学 工学部 岡田 元次、小林 健吉郎、熊野 翁 徒

目的 パルスNMRおよび交流インピーダンス法を用いて、固体電解質中のプロトンの挙動について調べた。NMR法では、核磁気緩和の過程を測定することによって、結晶内部のプロトンの存在状態に対する知見が得られ、他の測定方法に較べて、結晶の表面状態や結晶粒界などの局部的な要素からの影響を受けないで測定できる利点がある。固体電解質には、主としてアンチモン酸を選び、結晶水や表面吸着水の効果について調べた。

方法 アンチモン酸 ($Sb_2O_5 \cdot nH_2O$) の調製は、湿式酸化法および加水分解法により行った。生成物はX線回折測定により確認した。これを窒素気流中または真空中で、100、200、および320°Cで2hr熱処理し（これらの熱処理を施していない試料は、未処理試料と呼ぶことにする）、試料中の水分含有量は熱重量分析装置により測定した。調製したアンチモン酸について、パルスNMR装置を用いて、自由誘導減衰(FID)曲線の測定により横緩和時間 T_2 を求め、また、交流伝導度測定装置により複素インピーダンスを測定した。

結果 真空中で各種の熱処理をしたアンチモン酸試料について、FID曲線から求めた T_2 と信号強度 M_a の値を表1に示す。未処理試料では、200~240μsの T_2 を示し、格子との相互作用が比較的小さく、プロトンはかなり動き易い状態にあることを示している。また、試料の調製法によって M_a の値が異なっており、未処理試料の水分含有量 ($Sb_2O_5 \cdot nH_2O$) は、熱重量分析の結果から、湿式酸化試料で $n=2.72$ 、加水分解試料で $n=3.26$ が得られたので、 M_a の値は結晶水の量にはほぼ比例している。

G.Okada, K.Kobayashi, J.Kumanotani

表1 各種熱処理条件における T_2 と M_a の値

熱処理条件	湿式酸化法		加水分解法	
	$T_2/\mu s$	M_a	$T_2/\mu s$	M_a
---	243	459	439	533
100°C	72	363	149	440
200°C	34	220	28	214
320°C	22	73	19	99

100°Cの熱処理によって、湿式酸化試料では T_2 の値が1/3に減少しており、 M_a の変化は比較的少ないので、熱処理によって失われたものは、長い T_2 成分をもつ水分で、アンチモン酸の結晶格子中に緩く結合した結晶水である。200°Cの熱処理後に結晶中に残った水分は、 T_2 が非常に短いので、結晶格子中に強く結合した構造水と考えられる。320°Cの熱処理後の水分は結晶格子との相互作用が強く、硬い固体状態にあると考えられ、また、この非常に短い T_2 成分は、未処理および100°C熱処理試料においてもFID曲線上に含まれているので、上記の熱処理によって新たに生じたものではない。したがって、未処理アンチモン酸中には存在状態の異なる数種の水があることを示唆している。これらの熱処理の効果は、熱重量分析の昇温に伴う水の減量曲線で、数種の屈曲点が存在することに対応している。

A328

愛媛大学 工学部

小池 務、岡田 元次、小林 健吉郎、熊野 翁 徒

目的 リン酸系ジルコニウム化合物は、無機ポリマー化合物として、高温において安定な構造を持ち、有機溶媒にも不溶性であるため、湿度センサーおよび燃料電池への利用が考えられる。本研究では、リン酸化合物におけるプロトン伝導の可能性について検討してみた。

方法 ここで用いたリン酸化合物は、オルソリン酸ジルコニル $ZrO(H_2PO_4)_2$ 、メタリン酸アンモニウム $(NH_4PO_4)_n$ および $(ZrNa_4, ZrNa_8, CuNa_2, Mg, Ni, Sr)$ のメタリン酸化合物であり、種々の方法で調製した。これらの化合物を粉碎し、0から80%までの相対湿度で数日間調湿することにより含水処理を行った。また、メタリン酸化合物においては、室温から100°Cの温度範囲で水中攪拌することによっても含水処理を行った。調製した試料および含水処理した試料は、X線回折により結晶性について検討した。熱安定性と水和の程度を熱重量分析により調べ、脱水の割合を決定した（化学式に対する脱水率をnとする）。これらの結晶中の水の結合状態はパルスNMRで横緩和時間 T_2 によって調べた。電気伝導度は交流インピーダンス測定により求めた。

結果 オルソリン酸ジルコニルは熱重量分析の結果から多量に含水 ($n=4.2$) し、NMRにより水の結合状態が緩やか ($T_2=220\mu s$) であり、伝導度も小さく、相対湿度80%においては潮解が見られた。メタリン酸アンモニウムでは水の結合状態は固く ($T_2=20\mu s$)、伝導度も非常に小さかった。また、相対湿度80%において潮解が見られた。以上より、リン酸基のP-OHや

アンモニウム基の NH_4^+ などのプロトンは、結晶内部に存在し、電気伝導に寄与していないことが分かった。

つぎに粉碎、調湿により熱重量分析による屈曲点が120°Cに現われる3次元骨格を持つメタリン酸化合物であるトリメタリン酸ナトリウムジルコニウムは、 T_2 は10μsよりも短く、伝導度も小さかったので、この化合物に含まれるプロトンは表面吸着水によるものであろう。テトラメタリン酸ナトリウムジルコニウムについては、細かく粉碎することにより、屈曲点が260°C付近にも現れた。また室温から100°Cの温度範囲で水中攪拌を行うと、550°C付近にも屈曲点が現れた。また、結晶水が260°Cおよび550°Cで失われる結晶水の導入において拡散過程があり、前者は速く、後者は遅かった。その含水した試料におけるNMRの結果は相対湿度0%で $T_2=10\mu s$ であり、含水により導入されたプロトンの結合は硬いことが明らかになった。

また他の ($CuNa_2, Mg, Ni, Sr$) メタリン酸化合物について、それぞれ試料を70°Cで水中攪拌したものは、テトラメタリン酸ナトリウムジルコニウムと同様に260°Cおよび550°Cで屈曲点が現れ、そのNMRの結果はいずれの試料でも T_2 が10μs前後と小さく、含水処理された試料のプロトンは結合が固いと考えられる。また、260°Cで放失される水はカチオンの近傍に存在し、550°Cで放失される水は、水中攪拌されている過程で表面が加水分解したときに現われるOH基であろう。

T.Koike, G.Okada, K.Kobayashi, J.Kumanotani

PEO-LiCF₃SO₃ウレタン架橋体中のLiイオン導電性

(東大工学部) 杉井信之, 岸尾光二, 笛木和雄(三菱化成総研) 土屋淳, 太田隆之

1. 目的 Li塩を用いた高分子固体電解質は比較的高いLiイオン導電性を示すことが知られているが、そのイオン輸送メカニズムについては不明な点が多く、特に移動度やイオン輸率に関するデータが不足している。そこで本研究では PEO-LiCF₃SO₃ウレタン架橋体のイオン導電率測定とPFG-NMR法によるイオンの自己拡散係数測定を行い、導電機構の考察を行った。

2. 方法 試料は、平均分子量400のPEOを過剰量のHMDI(Hexamethylenediisocyanate)と反応後、TMP(Trimethylolpropane)及びLiCF₃SO₃のアセトン溶液を加え、流延Film化し加熱真空脱気した物を用いた。なお、一部の試料はイオン導電率を上げるために可塑剤を添加した。可塑剤にはCH₃O(CH₂CH₂O)₈CH₃と書かれるPEO類似の構造をもつ物質を用いた。イオン導電率は複素インピーダンス法(0.1Hz-100kHz)のCole-Coleプロットからもとめた。自己拡散係数は⁷Li核と¹⁹F核をプローブとしたPFG-NMR法で磁場勾配パルスにより生じるスピニエコーの減衰から求めた。また、緩和時間測定も行った。

3. 結果 イオン導電率は一部の試料で僅かに上に凸のWLF型の挙動が見られた以外はArrhenius型の温度依存を示した。自己拡散係数は可塑剤を添加しない試料のカチオン(⁷Li核)の場合を除いて大小2つのモードが観測された。Liイオン輸率は可塑剤入りの試料で0.2~0.5程度、可塑剤なしでは0.1以下になった。図1に自己拡散係数D_mとイオン導電率σ_iの温度依存の一例を示す。ただしD_mは2つのモードのそれぞれに存在比をかけて平均した値である。可塑剤を加えない試料はD_mとσ_iの

温度依存に違いがみられるが可塑剤を加えると温度依存が等しくなる。これはキャリアの生成と関係があると考えられ、D_mとσ_iにNernst-Einsteinの式を適用してキャリア密度Nを求めた。図2にNの温度依存を示す。可塑剤を加えない試料ではNはArrhenius型の温度依存であるが、可塑剤を加える事によりNが殆ど温度に依存しなくなると考えられる。

また、イオン輸送経路について緩和時間測定の結果も含めて考察すると、Dのモードの大小は主としてjump距離に起因し、可塑剤はPEOと類似の構造を持つことからその動きがイオンの比較的長距離のjumpを助ける効果があると推察される。

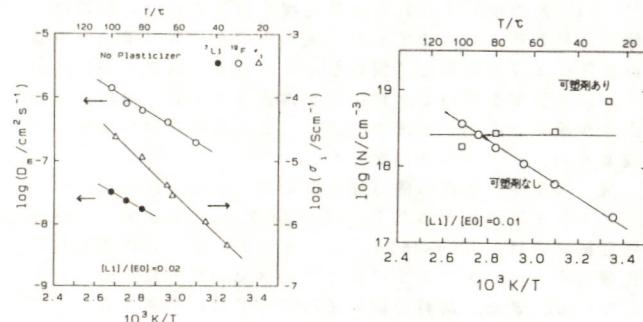
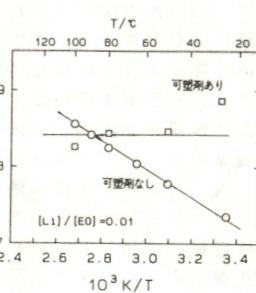
図1. D_m, σ_i の温度依存

図2. N の温度依存

N. Sugii, K. Kishio, K. Fueki, J. Tsuchiya and T. Ohta

反応場としてのイオン伝導性高分子(5) 修飾電解質の概念

上智大学理工学部 ○渡辺正義 讃井浩平 緒方直哉

1) イオン伝導性高分子は、高いイオン伝導性とともに種々の電気化学的に活性な分子による修飾が可能な固体電解質である。従って修飾分子の分子レベルの電気化学的応答を引き出す固体

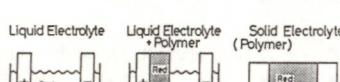


Fig. 1 Several stages for the study of redox reactions.

の反応場を与える(図1)。本報では、種々の分子の修飾法を紹介し、修飾電解質の概念を提出する。

2,3) イオン伝導性高分子にビロールを取り込ませ、電解重合すると、ポリビロールがアノード上ではなくイオン伝導性高分子中に生成する(図2)。従って重合後は、ポリビロール／固体電解質の二層複合膜が得られる。ポリビロール層は10-10² Scm⁻¹の電子伝導率、固体電解質は10⁻⁵ Scm⁻¹のイオン伝導率を有し、かつ固体状態でビロール層のレドックス反応が生起する。このように本二層複合膜は導電体(半導体)/イオン伝導体の固体接合と考えることができ、その接合特性の利用が期待される。

イオン伝導性高分子中に溶解したフェロセンは、図3に示す

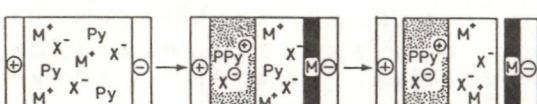


Fig. 2 Schematic view for the synthesis of polypyrrole by electrochemical polymerization using polymer electrolytes.

ように可逆的なレドックス反応を起こす。酸化電流の掃引速度依存性、温度依存性からこの酸化反応は拡散律速であることがわかった。レドックス反応に伴う電子移動反応には、フェロセンの拡散を伴う機構、フェロセン間自己電子交換反応を伴う機構が考えられる。修飾方法、修飾分子の相違による電子移動機構の解明は重要な課題である。

ポリビオローゲンを被覆したイオン伝導性高分子は二段階のレドックス波を示し(図4)、カチオンラジカル(V⁺)生成に伴う着色が観察された。

以上のように、高分子イオン伝導体は、種々の修飾分子の電気的応答を引き出す固体媒体として機能し、これらは修飾電解質と考えることができる。

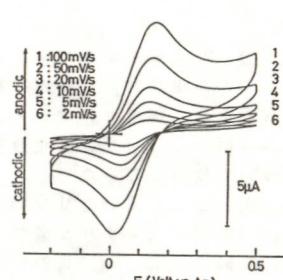
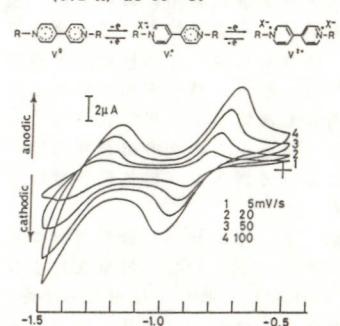
Fig. 3 Cyclic voltammograms of ferrocene (3 mM) in the polymer electrolyte containing LiClO₄ (0.2 M) at 80 °C.

Fig. 4 Cyclic voltammograms of polyviologen-coated polymer electrolyte at 80 °C.

Masayoshi Watanabe, Kohei Sanui, and Naoya Ogata

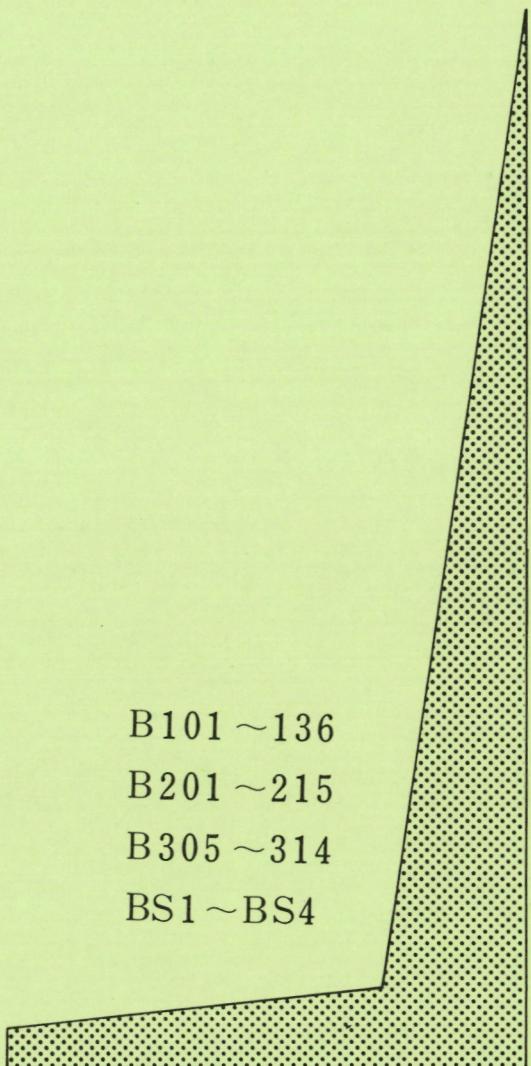
B 会 場

B101～136

B201～215

B305～314

BS1～BS4



酸性溶液中におけるガリウム電極の電気化学的挙動

(東京工業大学 工学部) ○張 時性, 沼田博雄, 大野 淳, 春山志郎

1. 目的

ガリウムは半導体材料ならびに電極材料としての特性が重要視されているが、この金属の電気化学的研究は 1960 年代にいくつか行なわれたが、最近の報告例はきわめて少ない。本研究ではガリウム電極の電気化学的測定により、特に水素発生に影響をおぼす諸因子ならびに溶解機構などを検討した。

2. 方法

ガリウムの融点 ($29.780 \pm 0.005^\circ\text{C}$) は低く、常温付近で固体、液体の相変化があるので試料極はブール型とし、対極はスパイアラル白金線を用い、対饱和カロメル電極基準の電位を測定した。電解セルは 250cm^3 のビーカを使用し、攪拌なしで分極測定を行なった。硫酸溶液中におけるガリウム電極の分極測定を pH 1.0~3.0、温度 $15\sim 40^\circ\text{C}$ の範囲で変化させ、ボテンショスタット、X-Yレコーダにより電流-電位、電位-時間曲線を記録した。

3. 結果

Fig.1 に、pH 1.0, 各温度でのカソード分極曲線を示す。カソード分極曲線は水素発生反応であり、その pH に関する反応パラメータ $n = (\partial \log i / \partial \text{pH})_E = -(\partial \log i / \partial E)_{\text{pH}} \cdot (\partial E / \partial \text{pH})$ はほぼ 0.8 程度である。アノード分極曲線はガリウムの溶解反応である。Fig.1 の陽分極曲線から、ガリウムが液化する 30°C 以上では浸漬電位は貴に移行するが 0 V より貴な電位においては電流は約 10 倍となる。

S.S.Jang, H.Numata, I.Ohno, S.Haruyama

この陽分極曲線から予想される反応式はつきのようである。

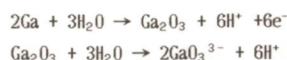


Table 1 にカソード分極曲線から求めた水素発生反応の Tafel 勾配、交換電流密度ならびに腐食電流を示す。水素発生の Tafel 勾配は約 0.12 V/decade で、温度、pH による差異は認められない。

また交換電流密度は 10^{-5} A/m^2 のオーダーであった。腐食電流は分極抵抗 ($i_{\text{corr}} = RT/3F \cdot i/\eta$) から求めた値である。pH、温度による依存性は小さいが、温度が高くなるほど腐食速度は速くなる。

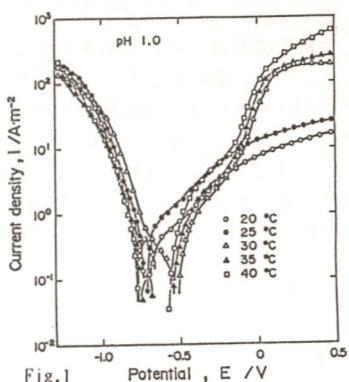


Fig.1

Table 1

$\frac{\text{pH}}{\text{b}}$	$\frac{i_{\text{corr}}}{\text{A/m}^2}$	1	1.5	2	2.5	3
$T^\circ\text{C}$	1.5	0.120	0.120	0.123	0.122	0.120
	2.5	0.121	0.120	0.120	0.120	0.122
	3.5	0.120	0.124	0.121	0.120	0.118
$\frac{i_{\text{corr}}}{\text{A} \cdot \text{m}^{-2}}$	1.5	2.8	2.4	1.4	8.3	5.2
	2.5	11.0	3.4	3.0	2.1	1.1
	3.5	13.0	6.2	4.0	3.5	3.7
$\frac{i_s}{\text{A} \cdot \text{m}^{-2}}$	1.5	5.9×10^{-5}	2.5×10^{-5}	8.4×10^{-5}	2.9×10^{-5}	1.4×10^{-5}
	2.5	9.8×10^{-5}	7.0×10^{-5}	4.6×10^{-5}	2.2×10^{-5}	2.2×10^{-5}
	3.5	6.4×10^{-5}	5.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}	1.5×10^{-5}

直流重畠交流電解法による銀電析の研究

(九州工業大学工学部) ○遠藤 浩, 松永守央, 津留 豊, 細川邦典

1. 緒言 パラジウム電析に周期的なアノード分極を伴う電解法を適用すると、単純な電解浴からも平滑で厚い電析物が得られることをすでに報告した。このような周期的なアノード反転を伴う電解法による金属電析をさらに詳細に検討するため、直流重畠交流電解法による単純な電解浴からの銀電析について検討した。

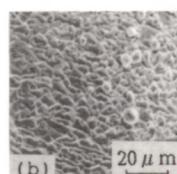
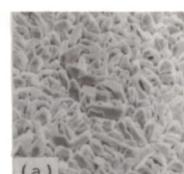
2. 実験方法 実験には、硝酸浴 (AgNO_3 0.227M, NaNO_3 2.070M, pH 5.0) と過塩素酸浴 (AgClO_4 0.224M, NaNO_3 2.070M, pH 2.3) を用いた。浴温度は 50°C とした。対極には銀スパイアラル、作用極には電流効率測定用として白金線、表面形態観察用には、ニッケル板 (1cm^2) に金を厚さ $1\mu\text{m}$ めっきしたものを使い、電極電位は銀-塩化銀電極を基準とした。尚、実験は窒素雰囲気、静止状態で行い、電流効率は原子吸光法で求めた。

3. 結果 直流法では、平滑な電析物が得られない硝酸浴、過塩素酸浴に、定電位パルス電解法を用いると、アノード分極を伴う電解条件下で比較的平滑な銀電析物が得られることが明らかになった。そこで周期的なアノード電解の効果を検討するため、より実用的な電解法である直流重畠交流電解法を用いて検討した。Fig.1 に $I_{\text{cp}} = -80\text{mA/cm}^2$, $I_{\text{ap}} = 13\text{mA/cm}^2$ として、周波数を変化させたときに、硝酸浴から得られた電析物の表面形態の一例を示した。10Hz から 100Hz へと周波数が増加するにつれて、電析物の粒径は小さくなり、100Hz で最も密で平滑な電析物が得られた。一方、200Hz よりも高い周波数では、Island 状の電析物が得られることがわかった。この原因を明らかにするために電

解時の電位波形を測定したところ、周波数が増加すると共にカソード及びアノード電解中に過電圧が低くなることがわかった。

この結果は、高周波数側では、

カソード電解中に主に結晶成長が起こるために、大きな粒径の電析物だけが得られ、低周波数側では、高い過電圧のためにカソード電解中に核が形成され、アノード電解中には電析物の活性な部分が溶解されることからち密で平滑な電析物はカソード及びアノード電解中の十分な分極によって得られるものと予想される。一方、過塩素酸浴からは硝酸浴の場合と同様に高周波数側で大きな粒形の電析物が得られ、低周波数側では、ち密な電析物が得られたが、10Hz の場合に最もち密で平滑な電析物が得られた。このことから硝酸浴、過塩素酸浴における最適の電解条件の差は、電解浴のもつ特性に依存すると考えられるため、現在、研究を進めているので併せて報告する予定である。



20 μm

Fig.1 Effects of frequency on deposits morphology at $I_{\text{cp}} = -80\text{mA/cm}^2$ and $I_{\text{ap}} = 13\text{mA/cm}^2$. (a) 10Hz, (b) 100Hz.

銅電析状態とその界面インピーダンス特性

名古屋大学工学部・沖 猛雄[○]、興戸 正純[○]、名古屋大学大学院・大塚 敦[○]、周 延倫[○]

1. 目的

酸性硫酸銅溶液からの銅電析は、古くから銅めっき、摩耗ライニング用の銅粉製造などに使われている。浴に塩素イオンを添加すると析出状態や配向性が変化することが知られており、目的に合う性質のものを得るためにその添加量をコントロールしている。

本研究では、硫酸銅浴からの銅電析において塩素イオンの添加量を変化させて銅電析時の界面インピーダンス応答、析出物の配向性、モルフォロジーについて検討した。

2. 実験方法

実験浴には $1\text{mol/dm}^3 \text{CuSO}_4 + 0.5\text{mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$ を基本浴とし、塩素イオンとして KCl を $5 \times 10^{-4} - 25(\text{kg/m}^3)$ の範囲で添加したもの用いた。液温は 25°C とした。試料には 4N の Cu 棒 (15ϕ) の円盤状多結晶を用い、バフ研磨仕上げし電極とした。界面インピーダンス測定においては、銅電極の浸漬状態、定電流電析 (500A/m^2) 時の周波数応答を求めた。電析物 ($50\mu\text{m}$ 厚) は X 線回折により配向性を、SEM 観察により表面析出形態を調べた。

3. 結果および考察

Cu 電極のインピーダンス軌跡の例を図 1 に示す。浸漬電位、 50mA/cm^2 の電析時とともに、 KCl を添加すると軌跡は 2 つの容量性ループとなる傾向を示した。高周波数側のループを円と考えると、円の中心のずれ θ は表面の時定数分布と関係する。すなわち、 $Z = R_{\text{sol}} + R_p / \{1 + (j\omega\tau_\theta)^n\}$, $\theta = \pi(1-n)/2$, ただし、 Z ; インピーダンス, R_{sol} ; 液抵抗, R_p ; 電荷移動抵抗, τ_θ ; 平均時定数である。 500A/m^2 の電解時の θ と KCl 濃度の関係を

Takeo OKI, Masazumi OKIDO, Atsushi Ohtsuka, Enrei Shuh

図 2 に示す。 KCl 量が 0.1kg/m^3 までは減少し、それ以上に KCl を添加すると大きくなる傾向がみられた。

X 線による配向性の結果を図 3 に示す。 KCl を添加すると電析物は次第に配向性が現れてきた。 KCl が 0.1kg/m^3 において (220) 面への配向が最も大きく現れ、析出表面は整ったビラミッド状の結晶面が観察された。それ以上の KCl 濃度では (111) 面の配向性がみられた。 KCl が 1kg/m^3 以上では銅電析物中に CuCl の混入がみられた。インピーダンス特性と配向性の結果から、 KCl が 0.1kg/m^3 では $<220>$ 方向の優先成長が生じ、その時 θ は小さく、表面の時定数分布は少なく、均一性のあることと対応づけられるものと考えられる。

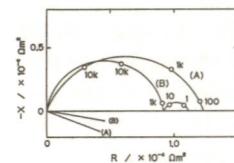


図 1 インピーダンス軌跡
(A) $\text{KCl} = 0$, (B) $62.5(\text{mg/l})$

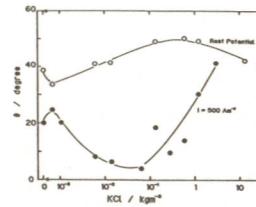


図 2 θ と KCl 量の関係

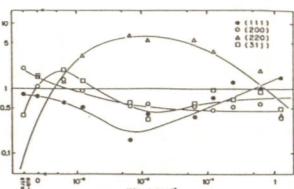


図 3 配向性と KCl 量の関係

銅の電析形態に及ぼす流動の影響

京大・工

中村雄一, 福中康博, 近藤良夫

1. 目的) エレクトロニクス産業は成膜技術の発達により支えられてきたと言われている。その中心をなすのは乾式法である。信頼性は低いが、生産性に優れ連続化が容易な湿式成膜技術が確立さればその波及効果はかなり大きい。しかし膜特性の決定的要因となる電析機構には不明な点が多く、それが膜特性の信頼性の低い最大の要因と言えらる。我々は従来、垂直平板陰極の更新形態について考察してきました。この一環として本研究では硫酸銅-硫酸水溶液中に設置した回転円板陰極に電析を行ない電析形態に及ぼす電解液の流動の影響について検討した。

2. 方法) 0.05M CuSO_4 および $0.05\text{M CuSO}_4 - 1.85\text{M H}_2\text{SO}_4$ の 2 種類の電解液を用いて電析を行った。回転円板陰極として $\varnothing 8\text{cm}$ の銅棒を切り出した。分極曲線の測定は定電位法で行ない、電位設定後 10 分以内に 15 秒後の電流値を読み取った。回転円板に種々の電位で電析を所定量行ない、その試料を SEM 観察する。X 線回折に供した。また実験に先立ち、液面抵抗をカレンティンタラフター法で測定し、オーム換算を補正して過電圧を評価した。回転数は $250, 1000$, および 4000 rpm である。そして電析形態に及ぼす H_2SO_4 の影響、回転数、および過電圧の影響を調査し垂直平板電極を用いた場合との比較を行った。

3. 結果) 分極曲線 $0.05\text{M CuSO}_4 - 1.85\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の分極曲線の測定による $\text{I}-\text{V}$ 曲線密度に及ぼす回転数の影響は $\text{V} < 130\text{ mV}$ では少ないと 200 mV を超えると顕著になり、限界電流の存在が認められた。一方 0.05M CuSO_4 水溶液では H_2SO_4 を加えた場合のような明確な回転数依存性や限界電流密度の存在は認められなか

た。また $40 < \text{V} < 100\text{ mV}$ における曲線の傾きは大きく硫酸の添加が分極を大きくする傾向があることが認められた。これらの傾向は垂直平板陰極の場合に認められたものと似ている。

電析形態 次に得られた試料表面の肉眼観察を行った。 0.05M CuSO_4 水溶液では、 $\text{V} = 35\text{ mV}$ において表面に電解液の流動に対応すると見えらるる渦模様が見られた。しかし $\text{V} = 60\text{ mV}$ ではそうした模様は現れなくなり、 $\text{V} = 350\text{ mV}$ においては電極半径の $1/2$ 附近に同心円状に褐色の帶が現れた。それにに対し $0.05\text{M CuSO}_4 - 1.85\text{M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液ではそのような模様は現れなかった。また同一過電圧で回転数の異なる試料を比較すると回転数の高い方が高い方に比べて電極面上に垂直な方向への成長が大きいことが予想された。SEM 観察の結果と総合すると、電析物のミクロな形態は過電圧 V によって決定されるが、流動の効果は 1 成分系では低過電圧ですでに顕著になるが、2 成分系では $\text{V} > 250\text{ mV}$ になると巨視的形態に影響を及ぼすことが判った。

X 線回折 この結果によれば (111) 面に対する (220)(311)(222) 各面の相対強度は H_2SO_4 の有無にかかわらず V によってほとんど影響はない。それにに対し (200) 面は H_2SO_4 添加によって影響され、1 成分系では V の増加とともに優先成長するが、2 成分系では $\text{V} \sim 250\text{ mV}$ まで却って抑制され、 $\text{V} > 500\text{ mV}$ に達すると再び (200) 面が成長しなじめることが判った。

1) 電気化学協会第 54 回大会講演要旨集 P209 (1987)

Y. Nakamura, Y. Fukunaka and Y. Kondo

電解銅めっき液中のゼラチンの定量

B105

東京理科大学理工学部 小浦延幸, ○堤あかね, 渡辺邦洋

1. 目的 銅電解液に添加されているゼラチンの定量は、品質管理上非常に重要だが、多量のCu²⁺存在下での定量法が見い出されていないため、本研究でその手法の確立を試みた。さらに、銅電着に及ぼすゼラチンの挙動を明らかにするため、ゼラチンの分解挙動と銅電着との関連性を明らかにしようとした。

2. 方法 (1)定量法---まずめつき液中のゼラチンをニトロセルロースフィルター(NC filter)で捕集した。このゼラチンをAmidoblack 10B (AB10)と定量的に反応させ、過剰のAB10を酢酸で洗浄した後、ゼラチンと結合したAB10のみをNaOHで溶出させた。これに16N 酢酸 0.1mlを加えて AB10の吸光度(620nm)を測定し、ゼラチンの定量を行なった。(2)分解挙動---加温しためつき液中のゼラチンを NC filterで捕集し、そのゼラチンを界面活性剤で溶出させて、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてゼラチンの分子量分布を調べた。

3. 結果 (1)定量法の確立---銅めつき液中のゼラチンの定量は、多量のCu²⁺が妨害となる。そこで、蛋白質がNC filterと定量的に結合することに着目し、NC filterによってそれらの分離が可能となると考えて、この色素結合法のめつき液への応用を試みた。AB10を含むロ液(pH12.4)の吸光度は時間の経過とともに急激に低下したが、4N 濃度以上の酢酸を加えることにより、ロ液(pH6以下)の吸光度を3時間一定に保つことができた。そこで、最適条件を検討したところ、NC filter 孔径0.1μm、0.1% AB10 5ml、着色時間3分、1% 酢酸洗浄液20mlと得られた。この条件下で求めた検量線は、ゼラチン0-80μg

(0-16ppm)の範囲で良好な直線性を示し(Fig.1)、再現性も変動係数2.51%と良好であった。

(2)ゼラチンの分解挙動と銅のめつき性能---ゼラチンの分解が銅のめつき性能に大きく影響するといわれているので、その基礎的研究として、浴の放置とゼラチンの分解について調べた。32.0、45.5、60.0°C各温度でのめつき液中におけるゼラチンの分子量の経時変化を調べたところ、高温ほど分解速度が速く、240分の放置で、分子量約70000のものが、それぞれ約25000、10000、5000に分解することが明らかとなつた(Fig.2)。

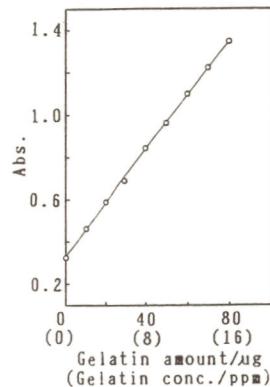


Fig.1 Calibration curve of gelatin

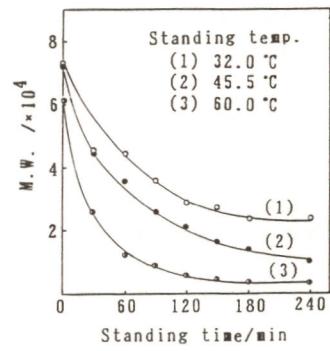


Fig.2 Variation of molecular weight with standing time

N. Koura, A. Tsutsumi, K. Watanabe

B106

名古屋市工業研究所

久米道之

I. 目的

Cu-Sn合金めつきは平滑性と耐食性の良好な点から、クロムあるいはニッケルめつき下地として利用されるが、通常シアニ化銅-スズ酸塩浴から電着される。最近T. C. Franklinらはイオン対を利用する合金めつき組成の管理方法について報告した。これは析出速度が吸着過程により支配される場合、浴中に存在する電着金属アニオンの陰極への吸着のエネルギー障壁をイオン対形成により低下させ、電着金属の析出速度を高めようとするものである。今回、合金中のスズ含有率7~20%の赤色または黄色のブロンズを得る浴組成について、イオン対形成塩としてのカチオン界面活性剤添加の影響について検討した。

2. 方法

イオン対形成塩として用いたカチオン界面活性剤は主として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムである。過塩素酸イオシンは錯形成に与らない。合金電析におよぼすイオン対形成塩の影響は電位走査法による陰分極挙動、合金組成および電流効率により検討した。電流-電位曲線測定に際して、各金属濃度は3mM、支持塩としてKNO₃ 0.1M、NaOH 2M含有した浴組成を用いた。銅電析に際しては、浴中の銅をカチオン種として存在させるため、錯形成剤として、1,3-または1,2-アロパジアミンを添加した。温度は25°Cである。合金組成は皮膜を溶解後、原子吸光法により決定した。

3. 結果

図1および図2に4級アソニウム塩添加の影響を示す。銅

電析に際しては明瞭ではないが、スズ電析に際しては明らかに限界電流の増加が認められる。これはスズ酸イオンに対して形成されたイオン対により陰極への吸着が促進されたことに起因する。一方カチオンとして存在する銅は、むしろカチオン界面活性剤と競争吸着することになる。浴中にn-ブチルアルコールを添加すると、スズ電析の限界電流値が大きく增加了。アルコールの添加により、誘電率が減少し、イオン対が増加するためであろう。銅塩0.2M、スズ塩0.05Mから成る浴から得られる合金皮膜組成は、カチオン界面活性剤の添加により、Cu/Sn比(重量比)が明らかに低下した。

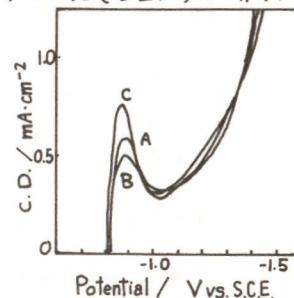


Fig.1 C.D.-Potential curves for deposition of copper
A without surfactant
B with surfactant
C with surfactant and t-butanol

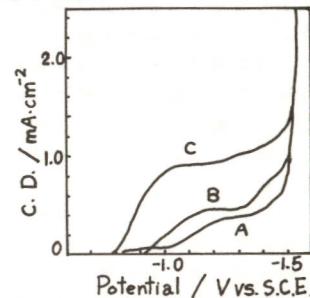


Fig.2 C.D.-Potential curves for deposition of tin
A without surfactant
B with surfactant
C with surfactant and t-butanol

M. Kume

(九州工業大学) ○津留豊, 楠原明, 田測誠, 松永守央, 細川邦典

1. 目的 シアノ錯体浴からの銅-亜鉛合金電析に際し、比較的低い電流密度領域で得られる電析物において、銅に比べより卑な金属である亜鉛の含有量が異常に増加する現象が報告されてきた。本研究は、これらの現象を定電位電解法を用い、溶液のpH、銅、亜鉛シアノ錯体の平衡濃度の観点から詳しく検討しシアノ錯体浴からの銅-亜鉛合金電析の析出機構を明らかにすることを目的とした。

2. 方法 実験に用いた電解浴の組成を表1に示した。浴Aは基本浴組成で、浴Bは浴Aから溶液中に遊離しているフリーのシアニンイオン濃度において異なるものである。浴のpHは酒石酸および水酸化ナトリウムを用いて調整した。試験電極にはミガキ帶鋼を用い、クロム酸-リン酸混合溶液中で電解研磨した後使用した。また、対極には銅板を、照合電極には塩化カリウム飽和の銀/塩化銀電極を利用した。電析物の合金組成は、電析物を化学溶解した後原子吸光分析法で分析した結果を用いて評価した。

3. 結果 図1にpH10.0

に調整した浴Aから得られた電析物の合金組成と電極電位の関係を示した。図から、合金中の亜鉛含有量が-1.15~-1.30 Vの電位領域で異常に増加した後、電極電位がより卑

表1 合金浴組成

Bath	A	B
Cu : Zn	3.5 : 1	3.5 : 1
CuCN	0.594	0.594
Zn(CN) ₂	0.167	0.167
NaCN	1.450	1.579
Na ₂ CO ₃	0.283	0.283
KNaC ₄ H ₄ O ₆	0.159	0.159

になると銅80%の合金電析皮膜に変化することがわかる。そこで、さらに詳しく検討するため、銅および亜鉛電析の分担電流密度と電極電位の関係を調べ図2に示した。図より図1において、亜鉛の含有量が異常に増加した電極電位の領域で、亜鉛電析の分担電流密度は異常に増加し、より卑な電位領域になると銅電析の分担電流密度の増加とは逆に、むしろ減少する傾向を示した。一方、溶液中にフリーシアンイオン濃度を増した浴Bの場合、先に述べたような異常現象を認めることはなかった。

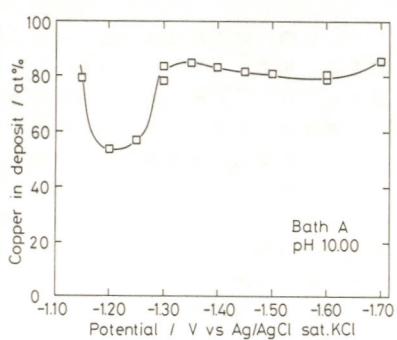


図1. 電極電位と合金組成の関係

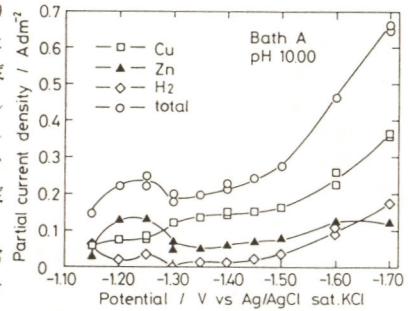


図2. 電極電位と分担電流密度の関係

Y. Tsuru, A. Narahara, M. Tabuchi, M. Matsunaga, K. Hosokawa

パルス法Pd-Ag合金のめっき

(大阪府立大学工学部) ○福本幸男, 董 寿江

1. 緒言

Pd-Ag合金はすぐれた接点材料として知られ、電析によりPd-Ag合金皮膜を得る方法は電気接触部品の製造分野で注目されている。色々な浴が研究されてきたが好結果は得られていない。

本研究では臭化物イオンを錯化剤とし、パルス電解法を使ってPd-Ag合金を電析し、電極電位、電析物組成、構造の電解パラメータ依存性を調べ、30~65%の銀含有量の光沢のある合金皮膜を得たので報告する。

2. 実験方法

0.05 M AgBr - 0.1 M K₂PdBr₄-6.5 M NaBr 浴温45℃の電解浴より電析させた。カソードには表面積 1cm²の矩形の圧延銅板、アノードには白金網を用いた。

水素内蔵量はPd-Ag合金電析物を0 V vs. Hg/HgOで酸化し、電流-時間曲線の電気量から算出した。電析物の表面形態は走査型電子顕微鏡を用いて観察し、電析物の結晶構造と銀含有量はX線回折法による回折線の強度比と回折角から求めた。

3. 結果

SCEに対して測定した析出のカソード分極曲線を図1に示す。合金浴では電流は-0.19 V vs. SCEより立ち上がり、一定になったのち-1 Vより卑で増大した。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Pd-Ag合金であることがわかった。

Pd-Agの電析電位は*i_p*、*t_{on}*および*i_m*の増加に伴い卑になり、*t_{off}*が長くなると分極は減少した(図2-4)。

水素の内蔵量は*t_{on}*および*i_m*の増加に伴い増加し、*t_{off}*が長くなると減少した。直流電解の場合も*Dk*の増加によって水素量が増加することがわかった(図2-3)。

結晶の配向性は各種の電析条件すべて(111)であった。

合金中の銀含有量は平均電流密度*i_m*の増加に伴い増加した。直流電解の場合にも電流密度の増加に伴い銀含有量は増加することがわかった(図4)。

高いカソード電位になるパルス電解条件では電析物の粒子は微細になり光沢のある外観の良好な皮膜が得られた。*t_{on}* 0.1~1ms, *t_{off}* 0.4~10ms, *i_m* 4 mA/cm²のパルス電解条件で銀含有量約50%のもっとも良好な表面状態の電析物が得られた。

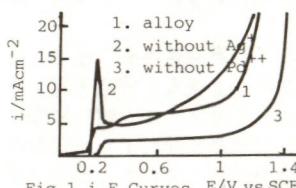
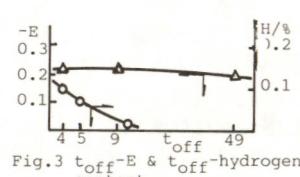
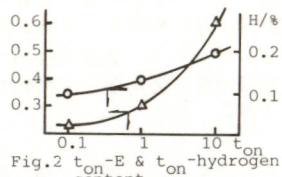
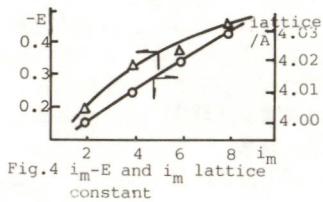


Fig.1 i-E Curves E/V vs SCE

Fig.3 t_{off}-E & t_{off}-hydrogen contentFig.2 t_{on}-E & t_{on}-hydrogen contentFig.4 i_m-E and i_m lattice constant

Yukio Fukumoto, Shou Jiang Dong

非晶質 Co-Ti 合金の電着

B109

東京工業大学工学部 ○常光 幸美、大野 漢、春山 志郎

1. 目的

著者らは、パルスめっきにおける溶液内物質移動現象に関する理論的解析結果に基づき、パルス電解は非晶質合金の電着に有利であることを見出した。本研究では、パルス電流を用いて、誘起共析という特異な電析挙動を示す合金系の一つであるCo-Ti合金の電析を行ない、非晶質Co-Ti合金電着におけるパルス電解の有効性について考察すると共に、電着Co-Ti合金の電気化学的諸特性について検討した。

2. 方 法

電解液には、酸性硫酸塩Co-Ti合金浴を用いて定電流パルス電解を行なった。パルス条件は、平均電流密度 $i_{av} = 2 \times 10^3 \text{ A/m}^2$, $t_{on} = 10^{-3} \text{ s}$ を一定とし、 t_{off} を変化させて duty cycle ($= t_{on} / (t_{on} + t_{off}) = i_{av} / i_p$, i_p : パルス電流密度) を $0.05 \sim 1$ (直流電解) の範囲で変化させた。電析合金のTi含有量は吸光度法により決定し、結晶構造はX線回折により検討を行なった。

3. 結 果

Fig. 1 に示すように、電析合金のTi含有量は、浴中のTi濃度比の増加に伴い増加し、X線回折の結果、電析Coで現われるhcp Coの(100), (002), (101)および(110)面の回折線は、Ti含有量の増加と共に連続的にブロードになり、Co-Ti 2元系合金の平衡状態図における共晶組成 21.9 mol % Ti近傍のTi含有量 17.8 mol %以上の合金では、その回折像は $2\theta \approx 91.5^\circ$ (Co-K α)付近に最大強度をもつ非晶質特有のハローとなる。特に、

図中に例示するように、パルス電流によるめっきでは、直流の場合に比較しTi含有量は増加し、組織は著しく微細化する。また、電着非晶質Co-Ti合金は、電析Coに比べ硫酸溶液中において耐食性には大きな差異は認められないものの、約二桁高い水素電極触媒活性を示す。

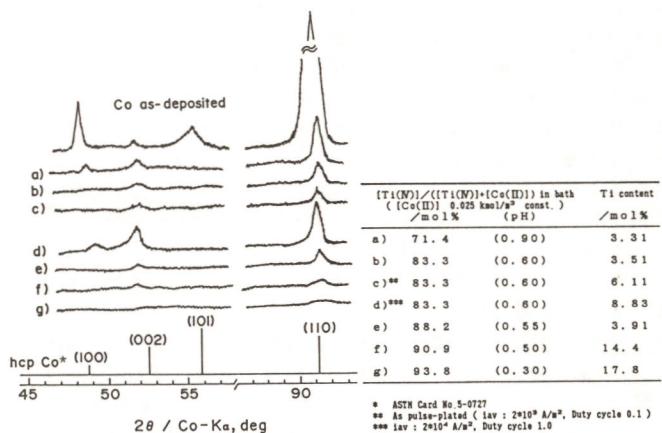


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of electrodeposited Co-Ti alloys ($i_{av} : 2 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$, Duty cycle 1.0).

Y.Jyoko, I.Ohno, S.Haruyama

非晶質 Co 基合金の誘起共析

B110

東京工業大学工学部 ○常光 幸美、大野 漢、春山 志郎

1. 目的、2. 方 法

非晶質合金のパルス電着機構解明の一助として、Co基2元系合金についてその誘起共析挙動、ならびに第2成分元素の低級原子価状態へのカソード還元反応を定常分極曲線、回転リングディスク電極により精査し、非晶質Co基合金電着機構に関して検討を試みた。

3. 結 果

酸性クエン酸塩浴における非晶質Co-Mo誘起共析挙動に関して検討した結果を一例として示す。Fig. 1 は、酸性クエン酸塩Co-Mo合金浴における合金析出の部分分極曲線である。合金浴においては、水溶液から単独電析し難いMoのみならず、Co析出もその単独析出に比較して大きく加速され、水素発生は著しく抑制される。しかし、低pH浴においては、Mo析出は著しく抑制されている。酸性モリブデン酸塩浴中には、



の平衡が存在し、カソード還元反応は、 $HMoO_4^-$ から次式に示すように吸着中間体 MoO_2 を経由して進行すると考えられる。



しかし、この吸着中間体は次式に示すように不均化反応し、カソード還元反応 (5) は反応 (3) との競争反応になる。



低pH浴においては、反応 (5) が支配的になり、それ故、Mo析出が抑制されることになる。以上の結果を基に、Co単独電析がCoOHadを反応中間体として進行することを考慮すると、非晶質Co-Mo合金の誘起共析は、水和複合酸化物 $CoO_x \cdot yMoO_2 \cdot yH_2O$ を吸着中間体として進行し、と同時に、この吸着中間体は、結晶化過電圧を増大させ非晶質化を促す重要な因子になっているものと考えられる。

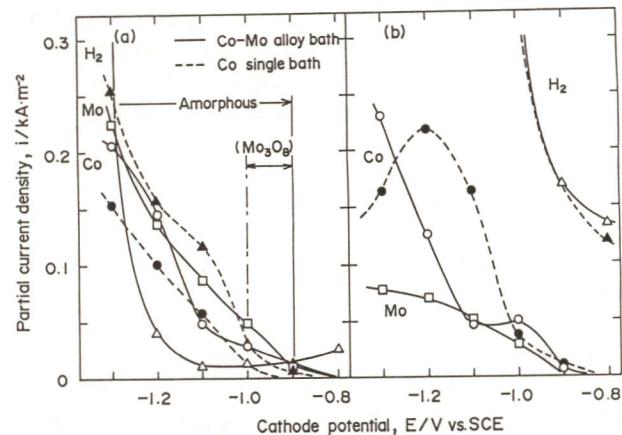


Fig. 1 Partial polarization curves for electrodeposition of Co-Mo alloy from acid citrate bath.
(a) pH 4.0, (b) pH 2.0.

Y.Jyoko, I.Ohno, S.Haruyama

Ni-Co-P-Si₃N₄分散めっき

B111

大阪府立大学 工学部 ○古川 直治、野矢 重人

1. 目的 電析法による分散強化合金は、析出金属のマトリックスを合金化することにより耐摩耗性、耐熱性、耐食性などの皮膜特性の向上が期待できる。本研究では、前回検討したNi-P合金にCoを添加しNi-Co-P合金と窒化ケイ素(Si₃N₄)粒子の共析出過程及び皮膜の性質について調べた。

2. 方法 表1に、スルファミン酸塩を用いるめっき浴の組成を示した。作用極に白金、照合極にAg/AgCl電極を用い、電析合金のカソード分極曲線及び通電量を測定した。めっき浴は測定毎に作製した。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、H₂ガスを容量法により測定した。さらに、Sb電極を用いてカソード近傍のpHを同時測定した。厚いめっき皮膜の作製を行う場合には、CoとNiの可溶性アノードを用い浴組成を一定に保った。合金及び分散めっき皮膜については、結晶及び微細構造、硬さ、摩耗特性などを調べた。

3. 結果 図1に、Ni-Co-P合金電析のカソード分極曲線を示した。Niの部分電流*i_{Ni}*は、全電流(*i_T*)の増加とほぼ平行して増大し続けたが、*i_P*、*i_{H2}*及び*i_{Co}*は限界電流となり、合金組成がカソードの電位によって変化した。合金の析出と同時に水素イオンの還元、次いで水の分解に基づく水素発生が起こり、カソード近傍のpHは母液の1~2から10まで変化したが、このようなpHの上昇がNiとCoの異常共析反応に影響を及ぼすものと考えられ

N. FURUKAWA, S. NOYA

Table 1 Basic bath composition

Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	400 g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	10 g/L
H ₃ BO ₃	30 g/L
H ₃ PO ₄	0~20 g/L
Co(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0~35.5 g/L
(Co ²⁺)	0~6.5 g/L
Si ₃ N ₄ particle	0~100 g/L

る。一方、Si₃N₄粒子の共析出については、合金めっき浴の粒子濃度(C vol%)と皮膜中の粒子含有率(α vol%)との比(C/α)及びCの間に直線関係が認められ、カソード表面に吸着した粒子が過電圧に依存した吸着速度で合金と共に析出することがわかった。電析したままのNi-Co-P合金は、Pの含有率が約7%以上でX線的に非晶質に近い構造となり(図2)、Si₃N₄粒子を共析(10 vol%)させることによって硬い(Hv 630)分散めっき皮膜が得られた。Ni-Co-P-Si₃N₄分散めっき皮膜は、約400°CでNi₃Pの析出硬化によって硬さが向上したが、400°C以上においてもNi-P-Si₃N₄皮膜より高い硬さが保持され、合金マトリックスの結晶成長に伴う硬さの低下がCoの存在により抑制されることが明らかになった。

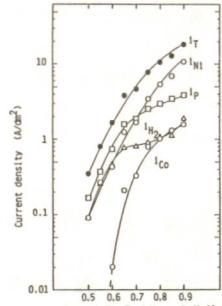


Fig. 1 Cathodic polarization curves for the electrodeposition of Ni-Co-P alloy coatings

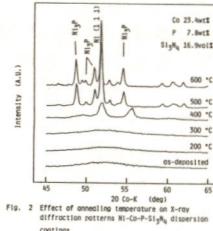


Fig. 2 Effect of annealing temperature on X-ray diffraction patterns of Ni-Co-P-Si₃N₄ dispersion coatings

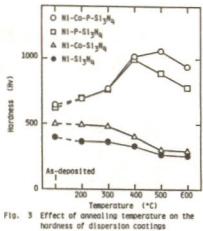


Fig. 3 Effect of annealing temperature on the hardness of dispersion coatings

走査型トンネル顕微鏡による電析Pt微粒子の形態観察

B112

北海道大学理学部 ○魚崎浩平 嶋津克明 喜多英明

1. 金属の電析過程は基本的な電気化学的反応であり、その理解は非常に重要である。またグラッシーカーボンなどの電気化学活性を向上させるために金属を電析させることもしばしば行われる。いずれの場合も電析金属の表面構造に関する情報は非常に重要である。本研究ではグラッシーカーボン上に電析した白金の表面構造を走査型電子顕微鏡(SEM)と走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて観察した結果について報告する。

2. 用いた走査型トンネル顕微鏡はDigital Instruments社製のNanoScope Iであり、直径0.025mmのPt(80%)–Ir(20%)あるいはW探針を取り付けた円筒型ピエゾに電圧を印加することによりXおよびY方向の走査とトンネル電流を一定に保つためのZ方向の変化を行なわせた。グラッシーカーボン(東海カーボンGC20)はアルミナで0.05μmまで研磨、超音波洗浄後電極(面積0.39cm²)として用いた。白金の電析は塩化白金酸カリウム(5mM)の硫酸水溶液(1M)中で電位を+600mVから-400mVにバルスし、100ms置いた後+100mVにバルスして行なった。+100mVに置く時間を変化させ電析量を制御した。

3. 電析時の電流の経時変化を図1に示した。図中のA~Dで電析を停止したものを試料とした。

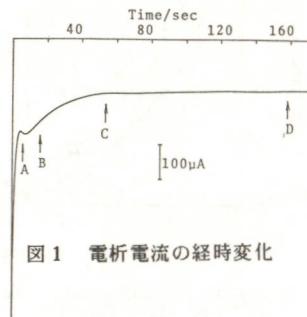


図1 電析電流の経時変化

た。電気量から見積もった電析量はそれぞれ2.9、5.7、15.1、35.9μgであった。図2は試料BのSEM像である。粒径3~5nmの白金粒子が見られる。同じ試料のSTM像を図3に示した。SEM像で見られたのとほぼ同じ大きさで高さ約10~20nmの隆起が見られる。また隆起部の拡大図(図3b)はSEM像では1つに見える白金粒子が直径10nm以下の粒子がいくつも集まって構成されていることを明確に示している。STMはSEMに比べて非常に高倍率が比較的簡単に得られ、今後電析過程を研究する上で有効な手段になるものと考えられる。

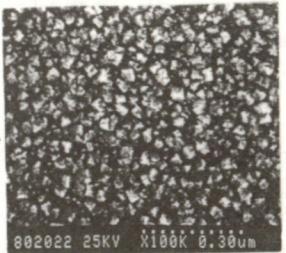


図2 試料BのSEM写真

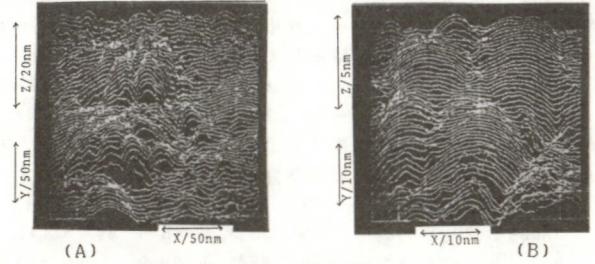


図3 試料BのSTM像

K. Uosaki, K. Shimazu, H. Kita

溶融ギ酸アンモニウム浴からの亜鉛の電析

B113

(山梨大工) 初鹿敏明・佐竹直人・河野和利・鈴木 喬

1) ギ酸アンモニウムは加熱により融点付近で熱分解を起こして、ホルムアミドと水を主体とする混合浴となる。この溶融ギ酸アンモニウムは室温では液状で、水に類似した性質とともに水に溶けない金属酸化物のような無機化合物をも溶解する特異な性質を持つ非水溶液である。そこで、溶融ギ酸アンモニウム浴を使って、従来の水溶液に代わる新しい亜鉛の電析浴としての可能性について比較、検討してみた。

2) 乾燥した市販ギ酸アンモニウムの特級品をホットプレート上で120°C, 2時間以上、加熱、溶融した後、酸化亜鉛を添加し溶解した上澄み液をEDTA滴定することにより溶解量を測定した。これを電解浴として銅基板上に白金を対極として、定電流法で亜鉛を電解、析出させた。得られた亜鉛被膜はX線回折、X線光電子分光法などにより構造と組成を調べるとともに、硫酸水溶液中で分極曲線を測定した。

3) 水にはほとんど溶けない酸化亜鉛(1.6×10^{-4} g/100g, 29°)は溶融ギ酸アンモニウム浴に27 g以上も溶解し、浴の熱分解生成物であるホルムアミド浴には19 g溶解することがわかった。このことから酸化亜鉛に対する溶融ギ酸アンモニウム浴の溶解特性は他の分解成分に比べてホルムアミドの寄与が大きく、また、浴中の水分は分解によるもの他に、酸化亜鉛の溶解とともに生成するものがある。

T.Hatusika,N.Satake,K.Kouno,T.Suzuki

り、その量は多く、このほかに大気中より吸収される水分もある。ホルムアミド浴に水を添加することによってそれらの影響について調べたところ、酸化亜鉛の溶解量に二つの極大を持ち、浴中に生成するギ酸の量に依存することが液体クロマトグラフィーによる浴の分析からわかった。さらに電析においても水分の影響は著しく、かつ複雑で、浴中の成分とくにギ酸の生成、およびその存在が光沢亜鉛被膜を得るために必要であった。

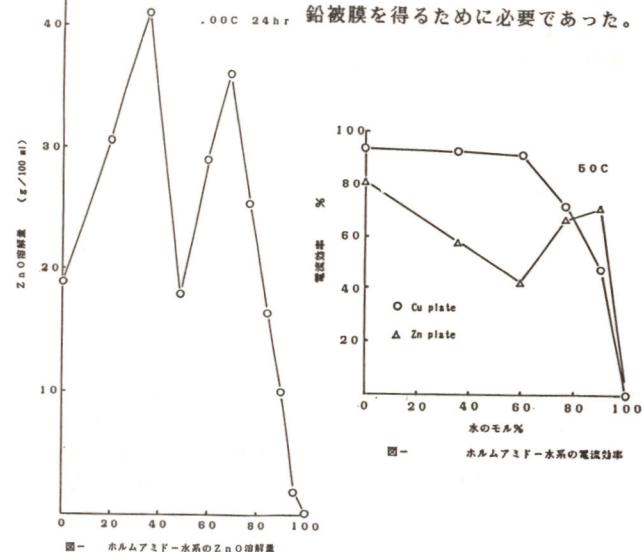


図1 ホルムアミド-水系のZnO溶解率

B114

電解酸化によって得られるバナジウム酸化物

神奈川大学工学部

佐藤祐一・山田浩文・小早川紘一

1. 目的 五酸化バナジウム(V₂O₅)は、リチウム二次電池用正極活性物質の一つとして注目されており、特にリンを加えて非晶質化することにより、サイクル特性、及び放電曲線の形状が改善される¹。我々は硫酸バナジル(VOSO₄)水溶液の電解酸化を試み、X線回析的に非晶質V₂O₅を得たので報告する。

2. 方法 金、ステンレス鋼(SUS304)、チタン、ITOを電極としてVOSO₄溶液の定電位酸化を行った。得られた黒緑色の粉体状物質について、Vの元素分析、X線回折、示差熱分析及び、SEM観察を行った。

3. 結果 金電極を作用電極としたとき、VOSO₄溶液はpH1.3~2.3の範囲で、可逆的な一電子酸化還元波を示し、電極反応過程は次のように表すことができる²⁾。



酸化波のピーク電位(Au極の場合 +0.3 V vs. Hg/Hg₂SO₄)近傍で浴温を60~80°Cに上昇させ、定電位酸化を行った。得られた析出物はいずれの電極に対しても密着性が悪かった。Vの分析値はV₂O₅としての計算値と一致した。析出物を空气中、もしくは窒素雰囲気中で種々の温度で加熱処理し、その後X線回折を行った。

空気中加熱の場合、270°C以下では $2\theta = 26^\circ$ 付近にゆるやかな回折ピークを示すのみである。処理温度を上昇させると結晶化が進み、400°C加熱の場合の回折パターンはV₂O₅のそれと一致した。窒素雰囲気中加熱の場合もX線回折パターンは同様の挙動を示すが(図1)、400°C加熱の場合、V₂O₅の他にVO₂·H₂O又は

VO(OH)₂[V(IV)]に基づくと考えられる回折ピークが認められた。示差熱曲線、TG曲線には空気中、窒素雰囲気中とも、280°C付近より変化が現れ、前者には300°C前後で吸熱ピークが現れた。図2は空気中400°C処理後のSEM写真で、微孔を有する海綿状の構造である。熱処理前の試料もほぼ同様であるが、若干海綿状に発達していない部分が多いようである。電極材料を変えても析出物は同様の海綿状であり、密着性が劣るのもこのためと考えられる。

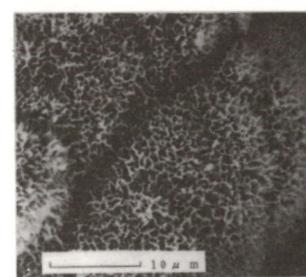


図2 バナジウム酸化物の表面構造

空気中 400°C 1hr 加熱

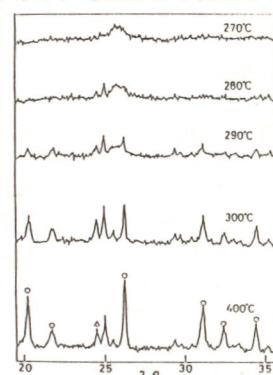


図1 加熱温度変化によるバナジウム酸化物のX線回折パターン
窓蒸中2hr加熱
○:V₂O₅
△:VO₂·H₂O or VO(OH)₂

1) Y.Sakurai,J.Yamaki,J.Electrochem.Soc.,132,512(1985).

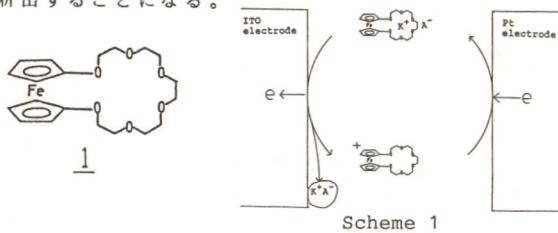
2) 佐藤ら, 日化第56春季年会予稿集, 2 II G41(1988).

(東工大 工) ○石井義行・佐治哲夫

1. 最近、我々は電気化学的酸化還元機能を持つフェロセン修飾クラウンエーテルに注目し、その電気化学的スイッチ機能を応用したK⁺イオンの液膜輸送について報告したが、¹⁾ 今回は、この電気化学的スイッチ機能を用いた、新しい無機塩膜作製法について報告する。

2. フェロセン修飾クラウンエーテルとして、フェロセン部位をクラウン環内部に有する1を用いた。1は文献に従い合成された。²⁾ また、膜形成物質としてピクリン酸カリウムを用いた。

3. Scheme 1に膜形成原理を示す。1とカリウム塩との錯体は、電極上で酸化されると、錯形成能を失うことにともないK⁺とカリウム塩に解離し、カリウム塩は可溶化の場を失い電極上に析出することになる。



電解液として、4 mM 1、0.2 M テトラ-n-ブチルアンモニウムピクレートのジクロロメタン溶液にピクリン酸カリウムを飽和させたものを用いた。ITOを動作電極とし、Ag/AgNO₃を基準電極とし、+0.8 Vで定電位電解を行なつ

Y. Ishii, T. Saji

た。その後、ITO基板をジクロロメタンで洗浄し、空気中で乾燥させたところ、黄色の膜を得た。

Fig. 1に、電解開始後3時間(通電量Q=0.5 C/cm²)の膜の顕微鏡写真を示す。膜は、結晶形の異なる2種の結晶から成り立っていることが観察された。またこの膜を水に溶かし、吸収スペクトルを測定したところ、フェロセン及びフェリシニウムの吸収ピークは観察されずピクレートの吸収ピークのみが観察されたことから、この膜はピクリン酸カリウムのみで構成されていることがわかった。

Fig. 2に、通電量Qと析出量Γの関係を示す。析出量はほぼ通電量Qに比例していることから、通電量を変化させることにより析出量を制御できることがわかった。

文献

1) T. Saji and I. Kinoshita, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 716; 佐治、石井、第54回電気化学会予稿集 p203

2) T. Akabori et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1459 (1983).

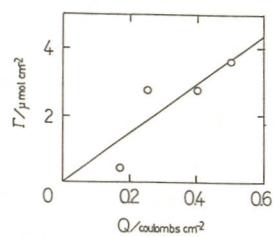
Fig 1 \rightarrow 100 μm

Fig 2

1目的 ZrO₂酸素センサにおける応答特性の経時変化の原因がPt電極表面の触媒作用の変化、電極反応過程の変化のいずれにあるのかを電気化学的に判別する手法を開発することを目的とした。

2方法 測定には蒸着PtとPt-ZrO₂サーメットを電極とした、種々の履歴を持つチューブ型ZrO₂酸素センサ(内側が空気基準極)を用いた。応答速度はC₃H₈燃焼ガスを用い空燃比を切り替えることにより測定した。また、定常起電力のCO/O₂依存性の測定及びCO/O₂, CO/CO₂, air中で交流インピーダンス測定を350~500°Cで行った。

3結果 図1に空気過剰率λ=0.9=1.1の時の①新品②400°C 50時間大気中で熱処理したセンサ③リンで被毒したセンサの応答曲線を示した。熱処理センサ、リン被毒センサとも入=0.9→1.1時の応答速度が低下しており、特にリン被毒センサでは顕著である。図2には定常起電力のCO/O₂比依存性を示した。新品センサはCO/O₂=2.0(λ=1.0)付近で出力が急変する。

リン被毒センサではCO過剰側へ出力の急変点がずれ、また350°Cでは大きなヒステリシスを示した。リン被毒センサではPt電極の触媒作用

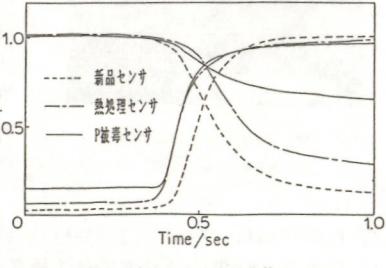


図1 各センサの応答曲線

H. KANEKO K. NEMOTO M. TOUDA K. KUNO J. MIZUSAKI

用が変化したため、定常起電力が正確な値を示さなくなつたと考えられる。図3にはCO/O₂中での複素インピーダンスプロットの例としてリン被毒センサの測定結果を示した。他のセンサでもCO/O₂比が小さくなるほどインピーダンスは大きくなる傾向を示した。特にCO/O₂=0.96においては、リン被毒センサは新品センサと比べて界面伝導度が約1/4、容量成分が約2倍に変化していた。この変化によるσ_E/C_Eで決まるセンサ応答時間は約8倍になる。リン被毒センサのλ=0.9→1.1への応答時間が長くなつたのはPt/ZrO₂界面での電極反応過程に関係する界面伝導度、容量成分の変化によるものと考えられる。センサの定常起電力のCO/O₂比依存性の測定と交流インピーダンス測定を併用することにより、センサの応答性の変化の原因を究明することが可能である。

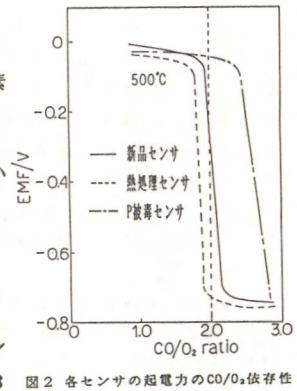


図2 各センサの起電力のCO/O₂比依存性

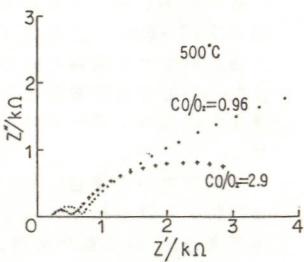


図3 P被毒センサの複素インピーダンスプロット

(九大・総理工) ○井上高教、江口浩一、荒井弘通

1. 安定化ジルコニアを代表とする酸素イオン導電体は酸素センサなどに応用されている。電解質の電極材料としてはPtがよく用いられるが、低温活性に乏しく、高価であるためこれに代る材料が望まれている。そこで種々のペロブスカイト型酸化物(ABO_3)を酸素センサの電極として用い、センサの低温作動化および応答の高速化、また電極反応について検討した。

2. 固体電解質は低温で酸素イオン導電率の高いセリヤ系固溶体の $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ のディスクを用い酸素濃淡電池 $\text{O}_2(\text{P}_{\text{O}_2}), \text{M}/(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}/\text{M}, \text{O}_2(\text{P}_{\text{O}_2}) = 1 \text{ atm}$ を構成し酸素センサとした。酸化物電極材料は硝酸塩、酢酸塩を出発原料とし固相反応により調製し、酸化物粉末をテレピン油でペースト状にして電解質に塗布、焼付けて用いた。酸素センサの起電力、応答速度、I-V特性、過電圧を測定した。

3. Ptペーストを固体電解質に焼付けた酸素センサでは 600°C 以上の高温ではNernstの式で示される理論起電力は得られるが、この温度以下では小さな起電力しか得られなかった。この理論起電力が得られる最低の温度を最低作動温度とする。種々のペロブスカイト型酸化物を電極と

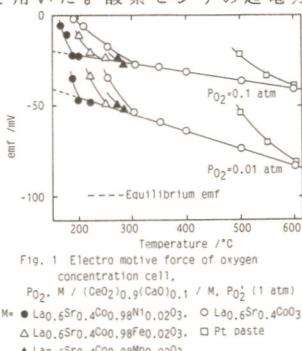


Fig. 1 Electro motive force of oxygen concentration cell,
 $\text{P}_{\text{O}_2} \text{ M} / (\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1} / \text{M}, \text{P}_{\text{O}_2} (1 \text{ atm})$
M: ● $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$, ○ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, △ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$, □ Pt paste
▲ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$

した時のセンサの起電力の温度依存性をFig. 1に示す。ペロブスカイト型酸化物電極ではPt電極よりも最低作動温度は低下し、特にBサイトとしてCo系を用いた電極が低温作動に有効で、Aサイト(La^{3+})の一部を Sr^{2+} で置換した酸化物の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{O}_3$ 電極では 300°C においても理論起電力が得られ、さらにBサイトの一部を置換した $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ 電極では約 200°C から酸素分圧の検出が可能となった。ペロブスカイト型酸化物を電極として用いることにより酸素センサ特性は著しく向上した。カレトイントラブラー法により測定した各電極のカソード過電圧の結果をFig. 2に示す。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$ 電極の過電圧が最も低く、Pt電極の過電圧は高い値となった。酸素センサにおける最低作動温度が低い電極ほど、過電圧も低いことがわかった。低過電圧領域は過電圧と電流密度が直線関係となる分極抵抗領域であり、この領域より交換電流密度を求めたところ、酸素センサにおける最低作動温度の低い電極ほど、交換電流密度は大きく電極反応が容易であることがわかり、さらに交換電流密度のアレニウスプロットより求めた活性エネルギーも低いことが明らかとなつた。

Takanori Inoue, Koichi Eguchi, Hiromichi Arai

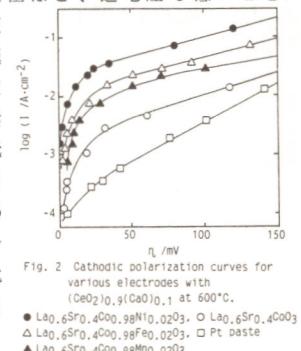


Fig. 2 Cathodic polarization curves for various electrodes with $(\text{CeO}_2)_{0.9}(\text{CaO})_{0.1}$ at 600°C .
● $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_3$, ○ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, □ Pt paste
△ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$

CO-CO₂ガス雰囲気に於ける ジルコニア酸素ガスセンサーの電極反応速度

(横浜国大環境研、芝浦工大*、東大工** ○水崎純一郎、田川博章、磯部健介*、平野克比古*、笛木和雄**

1. 表記酸素ガスセンサーの応答特性は、一般にその電極反応過程によって決まると考えられる。本研究は、燃焼制御用ジルコニアセンサーの応答特性解明のため、既報¹データを含めて詳細な解析を行い、CO-CO₂ガスに対するPt/ジルコニア系電極の反応速度式と、反応機構の究明を目的とする。

2. 電解質には、市販YSZ(8mol%Y₂O₃-ZrO₂)及びCSZ(11mol%CaO-ZrO₂)のペレット及びチューブを用い、市販白金ペーストを 1100°C で4h焼き付けて電極とした。任意比のCO-CO₂混合ガス中、 $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ において、2端子法による複素インピーダンス測定と、直流3端子法、及び[air,Pt/CSZ/Pt,CO-CO₂]セルを用いた定常分極測定を行った。

3. 電極界面導電率(σ_E): Fig. 1に、複素インピーダンス測定から求めた σ_E を示す。 σ_E は電極反応抵抗率の逆数で、交換電流密度に比例し、電極反応速度の目安となる。同図には、CO-CO₂中での σ_E と併せて、Ar-O₂中の σ_E と電極を 900°C で焼成した時の σ_E を示した。² 1100°C で焼成した電極の σ_E は 900°C 焼成のものより約1桁小さい。CO-CO₂(全圧1気圧)中での σ_E は混合比に殆ど依存せず、高温では、 $P(\text{O}_2) > 10^{-4} \text{ atm}$ のAr-O₂中の σ_E より小さいが、 400°C 以下では両者はほぼ等しくなる。低温ではCO-CO₂とO₂に対する反応速度に大差が無いことを示唆している。一方、CO-CO₂雰囲気と同じ $P(\text{O}_2)$ をAr-O₂で得た場合の σ_E を推算すると² 図中の細点線のようにCO-CO₂中の σ_E より大幅に小さくなり、CO-CO₂中の電極反応が、平衡論的に生ずるO₂を経るのではなく、CO-CO₂の直接関与する機構で進むことを示している。

定常分極特性: 測定結果の例を、空気極を基準とした電極電位の関数としてFig. 2に示す。

各ガス組成について、 $I=0$ における電位が、air//CO-CO₂セルの理論起電力である。解析の結果、過電圧はPt/ジルコニア界面と、気相との酸素活量の差から、Nernst式と同型で与えられ、分極曲線は、 $I=k[\text{P}(\text{CO})^* + \text{P}(\text{CO}_2)^*]x [\{\text{P}(\text{CO})/\text{P}(\text{CO}_2)\}^{1/2} - \{\text{P}(\text{CO}_2)/\text{P}(\text{CO})\}^{1/2}]$ と整理されることが明らかになった。*は、電極界面での分圧、kは速度定数を示す。

1) 水崎他、第4回化学センサー研究発表会F-18(1985). 2) Mizusaki et al., Solid State Ionics, 22, 323(1987).

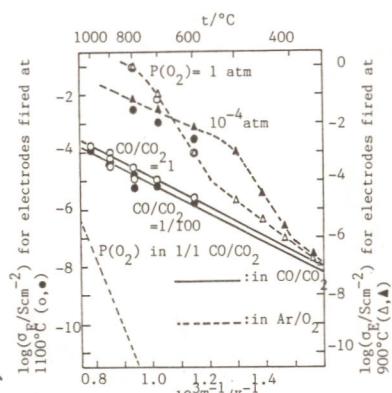


Fig. 1. σ_E in Ar/O₂ gas of different $P(\text{O}_2)$ and in CO/CO₂ gas of different ratios.

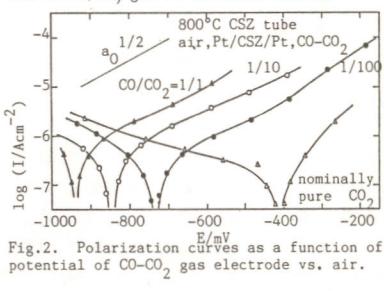


Fig. 2. Polarization curves as a function of potential of CO-CO₂ gas electrode vs. air.

Junichiro Mizusaki, Hiroaki Tagawa, Kensuke Isobe, Katsuhiko Hirano, Kazuo Fueki

Pt/TiO₂粒状金属膜の酸素応答特性(Ⅱ)

(電気通信大学 小野 洋、堀池彰夫、森崎 弘、矢澤一彦)

1. 目的

粒状金属(Granular Metal;以下GMと呼ぶ)は、金属と絶縁体の混合系である。特に金属がある割合になると絶縁体中に金属微粒子が緻密に分散された構造となる。GM膜はその組成を制御することによって、金属的性質から絶縁体的性質まで比較的容易に変化させることができる。適当な組成比のところでは、抵抗の温度係数を小さくすることができる。この性質はセンサ用材料に適したものであると考えられる。前回、Pt/TiO₂系GM膜の製作方法とその酸素応答特性について報告した¹⁾。今回は、試料の抵抗変化率の酸素濃度依存性と、酸素に対する感度の温度依存性について報告する。

2. 方法

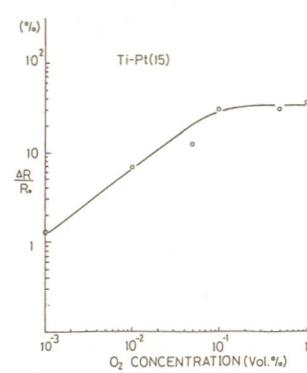
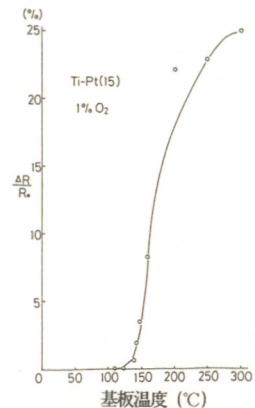
Pt/TiO₂系GM膜の製作方法とその特性の測定方法などについては前回報告したのでここでは省略する¹⁾。

3. 結果

図1に、抵抗変化率 $\Delta R/R_0$ (= $(R-R_0)/R_0$)の酸素濃度依存性を示す。ここで R_0 はN₂雰囲気中の抵抗、RはO₂導入後の抵抗の定常値である。本センサの特徴は非常に低濃度から感度があり、約0.1%以上のO₂濃度では感度が飽和していることである。図2に1%O₂を含む1気圧のN₂ガスに対する抵抗変化率 $\Delta R/R_0$ (O₂に対する感度)の温度依存性について示す。図から明らかなように約145°C付近に明確な感度の立ち上がり点があることが認められる。また、Ti-Pt(15)の導電率の温度依存性を調べた結果、室温から約130°C付近までは温度

とともに導電率が減少する金属的性質を示しているが、それ以上の温度では抵抗の温度係数が負となり、半導体的抵抗変化を示すようになった。試料の酸素ガスに対して感度がはじめる温度領域はちょうど試料が半導体的抵抗変化を示す領域に対応している。このことからO₂感知機構はGM中のTiO₂とPtの界面の状態変化に起因していることが分かる。我々は感知機構として、酸素の吸着とともにTiO₂/Ptショットキ接觸の障壁の高さの増加によってTiO₂領域の平均的な抵抗が増加するというモデルを考えている。

1) 森崎他、電化第54回大会講演要旨集 p. 117

図1 抵抗変化率のO₂濃度依存性図2 O₂に対する感度の温度依存性

H. Ono, A. Horiike, H. Morisaki, K. Yazawa

BaSnO₃系ペロブスカイト型複合酸化物の酸素センサ機能

(長崎大工) ○山口克浩・清水康博・江頭 誠

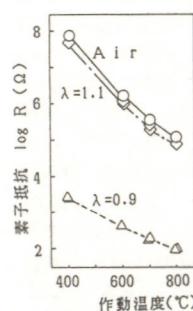
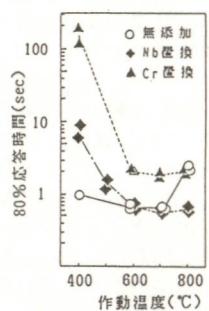
1. 目的 近年、自動車の排ガス中の酸素分圧制御用センサ要素として、種々の酸化物半導体が研究してきた。本研究では、酸素センサーとしてBaSnO₃を用い、その理論空燃比検出特性及び応答特性に及ぼす不純物の添加効果を検討することを目的とした。

2. 実験方法 試料の調製： BaSnO₃はシュウ酸による共沈法で調製し、1000°C, 5hr焼成して得た。Sn⁴⁺サイトに添加物を置換させる場合には、5mol%だけSnを少なくして共沈させ、得られた粉末に必要量の添加物を加えて焼成した。添加物としてCr³⁺とNb⁵⁺を用いた。

理論空燃比検出特性の測定： 空気過剰率 $\lambda=1.1$ と $\lambda=0.9$ のAir-CH₄混合気を白金触媒上で燃焼させた排ガス、及びAirのみの3種類の雰囲気下で、400-800°Cの範囲で素子抵抗を直流二端子法により測定した。また空気過剰率 λ を急激に変化させた時の素子の80%応答時間も測定した。

3. 結果と考察 図1には1000°C、5hr焼成した無添加BaSnO₃素子についての理論空燃比検出特性の作動温度依存性を示した。理論空燃比($\lambda=1.0$)前後での素子抵抗は各素子温度において1000倍以上変化した。Cr³⁺を置換固溶した素子の理論空燃比検出特性は無添加のものとほぼ同様であった。しかし、Nb⁵⁺を置換固溶した素子では $\lambda=0.9$ の排気ガス中での素子抵抗の作動温度依存性が小さくなり、理論空燃比検出特性が改善された。また、素子の応答時間は添加物の種類によって大きく変化した(図2)。無添加素子では再酸化側の応答時間が低温になるほど

長くなっていた。Cr³⁺を置換固溶した素子では再酸化側で若干改善されるものの、還元側の応答時間は逆に低温になる程長くなっていた。これに対しNb⁵⁺を置換固溶した素子では、600°Cにおいて還元、再酸化の両側で0.5秒という最も短い応答時間を示した。また、それぞれの素子について導電率の酸素分圧依存を測定した。この結果、リーン状態($\lambda=1.1$)ではいずれの素子にもイオン伝導の影響が現われているが、特にCr添加素子ではその影響が大きいことが分った。このようにBaSnO₃のSn⁴⁺サイトをCr³⁺またはNb⁵⁺で置換固溶すると素子の応答特性が変化するのは、伝導機構の変化並びに素子の微細構造の変化が影響しているためであると考えられる。

図1 無添加BaSnO₃素子 a) 還元側($\lambda=1.1 \rightarrow \lambda=0.9$) b) 再酸化側($\lambda=0.9 \rightarrow \lambda=1.1$) の理論空燃比検出特性図2 BaSnO₃系素子の応答時間

K. Yamaguchi, Y. Shimizu, M. Egashira

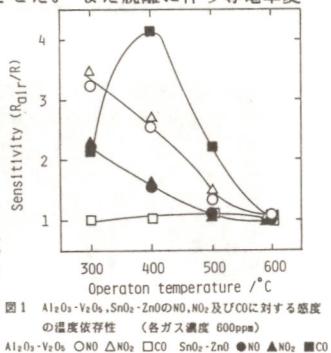
窒素酸化物センサ特性に及ぼす金属酸化物の複合効果

(九大総理工) ○塩川和彦、石原達己、江口浩一、荒井弘通

1.緒言 酸化物半導体型センサはガス種に対する選択性が低いために選択性の向上が課題となっている。本研究では環境保全、燃焼制御等の点から要望の高いNO_x及びCOガスセンサに着目し検討を行なった。その結果、複合酸化物を用いた半導体型センサは高感度かつ高選択性を有することがわかった。本研究では複合酸化物による選択性の向上について詳しい検討を行なったので報告する。

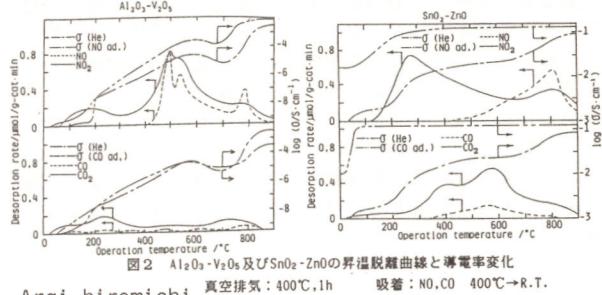
2.実験 複合酸化物は共沈、蒸発乾固及び粉末混合によって混合後、450°C, 5h焼成して調製した。センサ素子は試料粉体を直径10mm、厚さ0.5mmのディスク状に加圧成形した後、500°C, 2h焼成した。センサ素子両面にPtベーストの塗布または金を蒸着し電極とした。センサ特性は直流2端子法により測定し、被検ガスは乾燥空気中に所定の濃度となるよう希釈し測定セルに送入した。昇温脱離測定は前処理として400°C, 1h真空排気を行った後、ガスを吸着させた。また脱離に伴う導電率変化同時に測定した。

3.結果 単独酸化物はCO, CO₂, NO及びNO₂に対する選択性は低いが、酸化物の複合化により選択性は向上した。これは複合化による表面積の増加、化学吸着の向上、電気抵抗の増大などに起因すると考えられる。Cr₂O₃-Nb₂O₅, Al₂O₃-V₂O₅, SnO₂-ZnO及び1wt%Rh添加のAl₂O₃-ZnOは各々NO, NO₂及びCOに対し高い選択性を示すのでNO_x及び

図1 Al₂O₃-V₂O₅, SnO₂-ZnOのNO, NO₂及びCOに対する感度の温度依存性 (各ガス濃度 600ppm)Al₂O₃-V₂O₅ O NO △ NO₂ □ CO SnO₂-ZnO ● NO ▲ NO₂ ■ CO

Shiokawa kazuhiko, Ishihara tatsumi, Eguchi koichi, Arai hiromichi

びCOセンサ用材料として期待できる(図1)。センサ特性に及ぼす酸化物の複合効果を明らかにするため、NO, NO₂及びCOに選択的に応答するCr₂O₃-Nb₂O₅, Al₂O₃-V₂O₅及びSnO₂-ZnO(1:9)の昇温脱離測定を行なった(図2)。NO及びCOはそれぞれ大部分NO₂, CO₂として脱離するが、これはNOとCOがそれぞれ複合酸化物の吸着酸素もしくは格子酸素と反応するためと考えられる。昇温脱離曲線とNO, NO₂及びCOのセンサ感度を比較すると、NO₂が脱離する温度以上のセンサ作動温度ではNO, NO₂に対するセンサ感度が著しく低下することがわかった。またNO, NO₂に選択的に応答するものはNOの吸着量が多く、COの吸着量が少ない。すなわちAl₂O₃-V₂O₅素子でNO, NO₂の選択性が得られたのはCOの吸着量が少なく、NO, NO₂の選択性の得られた測定温度400°CでNO₂が多量に吸着しているためと思われる。一方、SnO₂-ZnO素子のCOの選択性が得られたのはCOの吸着量が多くそしてNO₂の吸着が弱ためCOの選択性が得られた測定温度400°CでNO₂が脱離しているためと思われる。吸着状態の違いによりセンサの選択性は変化したと推定される。

図2 Al₂O₃-V₂O₅ 及び SnO₂-ZnO の昇温脱離曲線と導電率変化

真空排気: 400°C, 1h 吸着: NO, CO 400°C → R.T.

SnO₂表面のガス吸脱着挙動

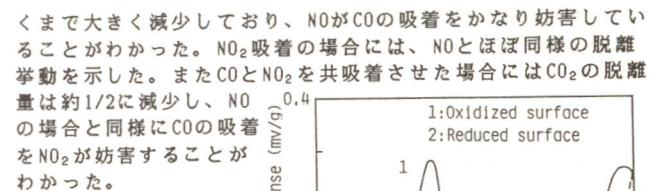
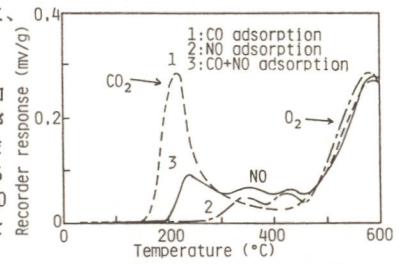
九州大学大学院総合理工学研究科 ○永石雅基 守家浩二** 寺岡靖剛* 長崎大学工学部* 大阪ガス総合研究所** 三浦則雄 山添昇

1.目的 半導体ガスセンサでは、被検ガスの試料表面への吸脱着挙動がその応答特性と密接に関係している。特に不完全燃焼検知用センサとしての使用を考えた場合には、排ガス中の共存ガスの影響を明らかにすることが重要である。本研究では、センサ材料としてSnO₂(Pd添加、無添加)を取り上げ、試料表面上でのCO, NO, NO₂の吸脱着挙動と、CO吸着によよばず共存ガスの影響を昇温脱離(TPD)法により検討した。

2.方法 TPD測定では試料1.0gを用い、酸素処理は600°C, 30分間、水素パルス還元処理は450°Cで行った。各種ガスの吸着は、室温、ガス分圧1torrで30分間を行い、試料の昇温は、10°C/minで行った。脱離ガスの定量には熱伝導度型検出器(TCD)を、定性には四重極質量分析計(Q-MASS)を用いた。

3.結果 SnO₂に吸着酸素が存在する状態でCOを吸着させた場合と、水素で表面を還元した後にCOを吸着させた場合のTPD曲線を図1に示す。CO吸着時の脱離種はCO₂であり、その脱離ピークは220°Cに現れる。試料表面を水素で還元した場合には、2.5% (表面第一層を100%として) の低還元でのCO₂の脱離量は吸着酸素の存在する未還元試料の1/4近くまで大きく減少し、その後は還元度によらずほぼ一定値を示した。通常、CO吸着はSnO₂表面に負電荷吸着した酸素に正電荷吸着すると考えられ、図1の結果はSnO₂表面に負電荷吸着する酸素の減少によりCOの吸着量が減少したことを示している。

図2には、SnO₂に吸着酸素が存在する状態でCO, NO, CO+NOを吸着させた後の各TPD曲線を示す。NO吸着の場合には、より高温の300~430°Cの間にNO自身の脱離ピークが現れ、COよりも強い吸着状態にあることがわかる。COとNOを共吸着させた場合には、NOの脱離量はあまり変わらないがCO₂の脱離量が1/3近

図1 SnO₂にCOを吸着させた場合のTPD曲線図2 SnO₂に種々のガスを吸着させた場合のTPD曲線

酸化錫薄膜ガスセンサーに於ける構造とガス選択性の関係

B126

大阪ガス機 総合研究所

一本松 正道、松本 親、佐々木 博一

1. 目的

酸化錫薄膜ガスセンサーの構造とガス選択性との関係を明らかにする為に、反応性スパッタリング法を用いて酸化錫薄膜センサーを作製し、構造と CH_4/H_2 の選択性の関係について調べた。

2. 方法

酸化錫薄膜は、特性のグラフ中に示した条件で反応性スパッタリング法により作製した。抵抗測定は、Pt電極をスパッタリングにより形成し、外熱式の石英管中にセンサーを入れて行った。透過型電子顕微鏡観察は、イオンエッチング超薄切片併用法により試片を作製して行った。

3. 結果

図1、2に酸化錫薄膜センサーの各種ガス中における電気抵抗の温度依存性を示す。図1のセンサーAは、 CH_4 と H_2 どちらにも大きなガス感度を持っているのに対し、図2に示すセンサーBは、 H_2 には大きな感度を持つが、 CH_4 にはほとんど感度を持たない。

これら2つのセンサーの断面を透過型電子顕微鏡観察したのが図3、4である。図より、センサーAは膜内にガス拡散が可能な構造を持っているのに対し、センサーBは密な構造を持っていることがわかる。

この結果と、より高倍での観察により表面での選択性配向が見られなかった事実から、酸化錫薄膜センサーのガス選択性は、表面での酸化反応の選択性よりはむしろマクロな構造に起因していることが強く示唆された。

M. Ipponmatsu T. Matsumoto H. Sasaki

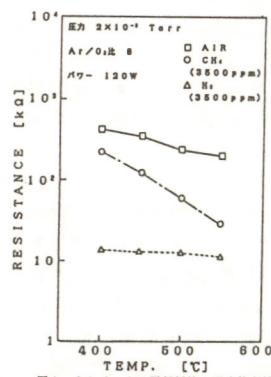


図1 センサーAの電気抵抗の温度依存性

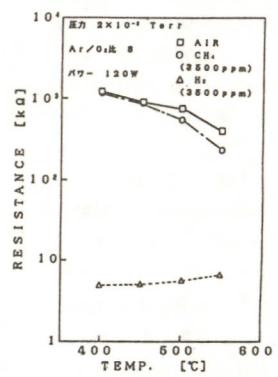


図2 センサーBの電気抵抗の温度依存性

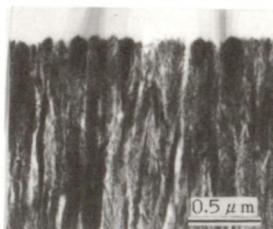


図3 センサーAのTEM観察写真

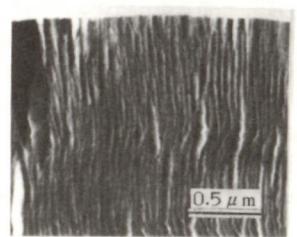


図4 センサーBのTEM観察写真

酸化錫薄膜ガスセンサーのホール効果測定

B127

大阪ガス機 総合研究所

一本松 正道、松本 親、[°]佐々木 博一

1. 目的

半導体ガスセンサーのセンシングメカニズムを調べるため、反応性スパッタリング法を用いて作製した酸化錫薄膜のホール効果測定を行った。

2. 方法

ホール効果測定は、van der Pauw法により行った。雰囲気ガスは、AIR・AIR中 CH_4 - 3500 ppm・AIR 中 H_2 - 3500 ppm・ N_2 であり、温度300~500°Cの範囲で測定した。また、サンプルとして用いた酸化錫薄膜は、講演No. B126要旨中のセンサーAである。

3. 結果

図1に各種ガス雰囲気中における電気伝導度の温度依存性を示す。図より、 CH_4 や H_2 のような還元性ガス雰囲気や N_2 雰囲気中では、AIR雰囲気中に較べて電気伝導度が小さくなっていることがわかる。

この時のキャリア密度と移動度の温度依存性を図2、3に示す。図より明らかなように、キャリア密度は還元性ガス雰囲気中や N_2 雰囲気中ではAIR雰囲気中に較べて大きくなっているが、移動度については、ガスの雰囲気が変わってもほとんど変化しないことがわかる。従ってこのことから、ガスとの接触により引き起こされる薄膜の電気伝導度変化は、本サンプルに於いては、主として、キャリア密度の変化に起因していると考えられる。

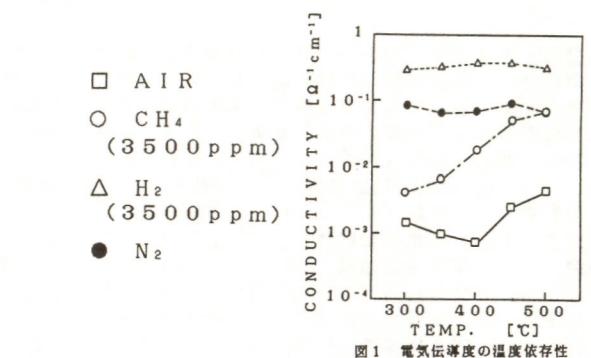


図1 電気伝導度の温度依存性

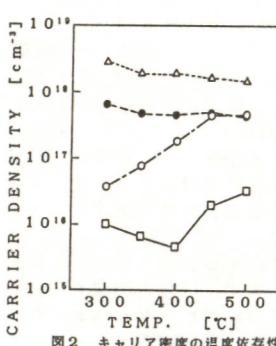


図2 キャリア密度の温度依存性

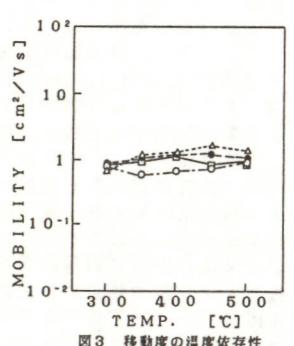


図3 移動度の温度依存性

M. Ipponmatsu T. Matsumoto H. Sasaki

1. 目的 n型酸化物半導体/Pt, Pdの界面は、室温でもH₂ガスによって、その障壁が変化し、いわゆるダイオード型センサとして利用できる¹⁾。本研究では、p型酸化物半導体/Pt, Pd界面でも、このような効果が生じるかどうかについて試験した。p型酸化物半導体としてCaFe₂O₄が用いられた。p型CaFe₂O₄焼結体は、フェルミレベルピニングを示すため²⁾ AuやPt等の金属に対しても非オーミック接触となる。このような接合の場合でも、H₂ガスに対して応答があるかどうかは、興味の持たれるところである。

2. 実験 p型CaFe₂O₄焼結体は、Ca(NO₃)₂及びFe(NO₃)₃水溶液を化学量論的に混合した後、熱分解し、焼結して作成された。これをO₂気流中1000°Cで酸化処理後、ペレット両面にAu又はPt-Pd(15%)合金をスパッタリングしてリードをとったものを試料素子とした。

素子の応答は、0.5V定電圧下の電流をモニターすることにより観察された。雰囲気は、乾燥空気及びそれに690ppmのH₂を混合したガスを用い、温度は30°C~100°Cの間で変化させた。各温度での光起電力は、500Wキセノンランプ照射によって測定され、また、電流の活性化エネルギーはアレニウス・プロットにより求められた。

3. 結果 Fig.1には、この素子の30°Cでの690ppmH₂に対する電流応答が示されている。Auを用いた場合は殆ど応答が無いが、Pt-Pd合金では大きな応答を示した。しかしながら、H₂除去後の電流の回復が極めて遅い事も判った。この点はTiO₂/Pt, Pd素子と大きく異なり、単にH₂によるPt-Pdの仕事関数の変化だけ

では説明できず、表面のSurface Stateが応答に重要な関与している可能性を示している。アレニウス・プロットがFig.2に示されている。活性化エネルギーの変化は極めて小さく、主に状態密度の変化が、導電率を変化させていると思われる。

1) N. Yamamoto et al., Surf. Sci., 92, 407 (1980).

2) Y. Matsumoto et al., J. Phys. Chem., 91, 577 (1987).

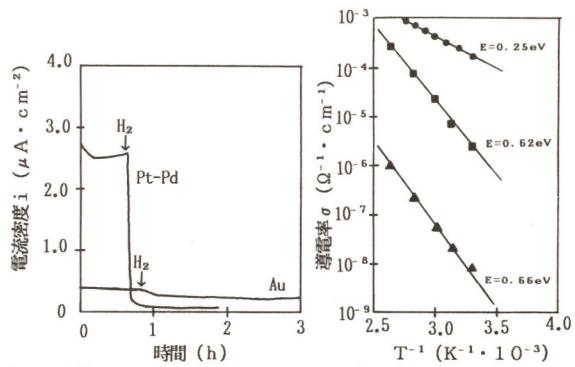


Fig. 2 導電率 σ と T⁻¹との関係

Y. Matsumoto, T. Yoshikawa, and E. Sato

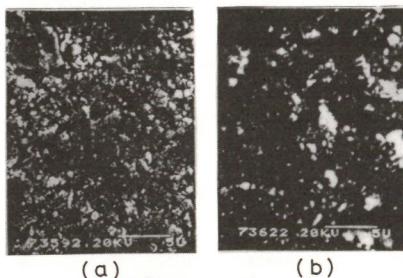
無孔性銀イオン導電体の作製とその特性

(愛媛大工) 定岡芳彦、松口正信、酒井義郎

1. 目的：セラミックスを固体電解質とした濃淡電池の起電力変化を利用してガスセンサに見られたガス透過の問題を解決するために、酸化物系銀イオン導電体：Ag₂SiCON (Ag₂Zr₂Si₂P₂O₁₂)にAg₂O-B₂O₃ガラスを添加することによって、無孔性でしかも高い電導度を保った材料を作製する事を試みたので報告する。

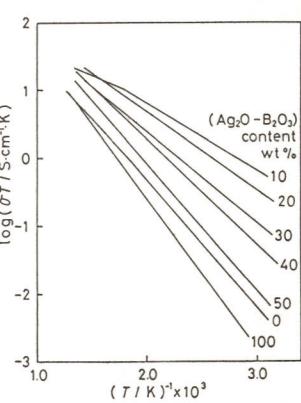
2. 方法：Ag₂SiCONは、NASICONを基モルのAgNO₃と混ぜて、800°Cで10時間熱処理することにより作製した。またAg₂O-B₂O₃ガラスは、両者を3:7の比で混合し、石英キューブ内で空気雰囲気中850°Cで1時間熱処理し急冷することにより得た。この両者を所定の割合で振動ミルを用いて混合し、200kg/cm²でプレスし、所定の温で熱処理することにより目的の材料を得た。この両面に電極として金を真空加熱蒸着して素子とした。電導度の測定は、室素雰囲気中、LCRメータを用いて60°C~350°Cの温度範囲で行った。

3. 結果：Fig. 1に示すように、作製したAg₂SiCON-(Ag₂O-B₂O₃)の表面SEM写真を示す。(a)ガラス無添加、(b)30wt%添加。



す。Ag₂SiCONのみの場合には多孔質であったものが、Ag₂O-B₂O₃ガラスを添加することによつてその孔が見られなくなつた。これは、Ag₂O-B₂O₃を添加することによつて、Ag₂O-B₂O₃ガラスが孔を埋めたためである。Ag₂O-B₂O₃ガラスがAg₂SiCONに固溶していないことは、X線回折等の測定によつて確認した。

Fig. 2に、600°Cで2時間熱処理したAg₂SiCON-(Ag₂O-B₂O₃)系の電導度のアレニウスプロットを示す。Ag₂O-B₂O₃ガラスを添加することによつて、Ag₂SiCON単独の場合よりも電導度の上昇が見られた。これは、ガラスを添加することによつて多孔質であるAg₂SiCONの孔が埋められ、粒子同士の接触性がよくなり粒界抵抗が小さくなつたためだと思われる。またAg₂SiCONにおいて行われた結晶転移に伴う折れ曲がり点も、ガラスの添加量を小やすことによつて見られなくなるなどなどのすぐれた特性が得られた。



Y. SADAOKA, M. MATSUGUCHI, Y. SAKAI

スルホン基を有するポリマーをグラフト重合した多孔質ポリエチレンフィルムを用いた湿度センサ
・松口正信、定岡芳彦、酒井義郎

1. 目的：高分子膜を用いた抵抗型の湿度センサ材料は、その親水性を利用して耐水性に乏しいという欠点を生じる。この問題を克服するために、我々はグラフト重合や架橋を行って特性の改善を行ってきた。今回は、疎水性の多孔質ポリエチレンフィルムに、親水基としてスルホン基を有する2-アクリルアミド-2-メチルアロパニスルホン酸(AMPS)をグラフト共重合させ、その湿度センサとしての特性及び感湿機構について考察を行った。またスルホン酸のプロトンをアルカリイオンに交換し、その効果についても考察を行った。

2. 方法：ベンジルフェニルを含浸させた厚さ100μm、気孔率70%のポリエチレンフィルムをAMPSの水溶液中に入れ脱気し、高圧水銀ランプ(500W)を用いて室温で一定時間紫外線を照射してグラフト重合させた。構造式をFig. 1に示す。またイオン交換は、グラフト膜を各アルカリイオンの水酸化物水溶液に浸漬することにより作製した。これらのグラフト膜の両面に金を蒸着してウンドイッチ形の素子を作った。素子は精密湿度発生装置にセットし、LCZメータでインピーダンスを測定した。また吸着水分量の測定は重量法により行った。

3. 結果：従来、我々はU線を照射することによってグラフト重合を行ってきたが、今回はより安価で簡便な方法としてFig. 1 グラフト膜の構造式

M. MATSUGUCHI, Y. SADAOKA, Y. SAKAI

の方法でも高いグラフト率を得ることができた。Fig. 2に、各相対湿度でのインピーダンスのグラフト率依存性を示す。インピーダンスはグラフト率が増加するとともに単調に減少しており、相対湿度に対する感度も良くなっている。スルホン酸のプロトンを他のアルカリカチオンに交換すると、同一グラフト率では、インピーダンスの大きさは一定湿度で $H < K < Na < Li$ の順であった。この事より、スルホン基のカチオンがこの素子の感湿特性に影響を与えていくことがわかる。

各素子の応答速度を測定したところ、いずれも調湿後2分以内で変化率が90%を超え良好な特性を示した。また各素子の経時変化も測定され、作製後120日を経過した後でもそれほど日立った変化は見られなかった。

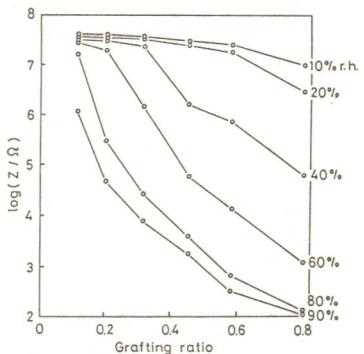


Fig. 2 感湿特性のグラフト率依存性

PEG-K₂CO₃溶液を用いた固定化液膜型センサのCO₂ガス検知特性

(長崎大学工学部) °小森和彦、呉霞琴、清水康博、江頭誠

1. 目的 これまで開発してきたCO₂ガスセンサは、測定装置や素子構造が複雑であるため、簡便なCO₂ガスセンサの開発が望まれている。従来の研究により、PEG-K₂CO₃溶液を用いた固定化液膜型センサ素子は、その抵抗値の変化を利用して、室温で簡単にCO₂ガスを検知できることを見出している。¹⁾

本研究では、この固定化液膜型CO₂ガスセンサの特性の改善と応答機構の解明を図ることを目的とした。

2. 実験 K₂CO₃をポリエチレングリコール(PEG:平均分子量300)に0.25mol/kg-PEGの濃度で溶解させた。この溶液を、両面に金ベーストを焼き付けた多孔質アルミナのディスク状焼結体に含浸させて、固定化液膜型CO₂ガスセンサ素子を作製した。CO₂濃度変化に伴うセンサ素子の抵抗変化は、センサ素子と基準抵抗(104.5kΩ)を直列に接続し、dcIVを印加して基準抵抗の電圧変化を測定する電圧降下法と、センサ素子に直接直流電圧を印加して流れる電流を測定する電流検出法により求めた。ガス感度は、被検ガス中の素子抵抗(R_{CO₂})と空気中の素子抵抗(R_{Air})との比(R_{CO₂}/R_{Air})で定義した。

3. 結果と考察 PEGの担持量が1mgより少ない場合、センサ素子の抵抗値はCO₂の導入によって低抵抗化するか、または応答を示さないなど、安定した特性が得られなかつた。また、電極材料に白金ベーストを用いた場合には、金ベーストに比べて感度が若干低かった。そこで以下では、電極材料に金ベーストを用い、PEGの担持量が1mg以上のものについて述べる。

1) 電圧降下法で測定した素子は、CO₂の導入によって高抵

抗化し、CO₂ガス感度はCO₂濃度に依存した(図1)。この後、測定雰囲気を空気から窒素に変えると、センサ素子抵抗 R_{N₂} および R_{CO₂} はともに増加した。この結果はPEG-K₂CO₃溶液中の溶存酸素量が減少することによっても、センサ素子抵抗が増加することを示していると考えられる。

2) 電流検出法で、印加電圧を変化させてCO₂ガス感度を測定した。図2にセンサ素子のCO₂1%濃度に対するCO₂ガス感度と印加電圧との関係を示す。印加電圧が1V以下では、センサ素子の抵抗はCO₂の導入によって増加しており、1.5V以上では逆に減少している。従って、固定化液膜型CO₂ガスセンサのガス検知機構は印加電圧によって変化することがわかった。

CO₂ガス感度が電極材料や印加電圧などに影響を受けることを考えると、固定化液膜型CO₂ガスセンサのガス検知機構には電極反応が深く関わっていると示唆される。

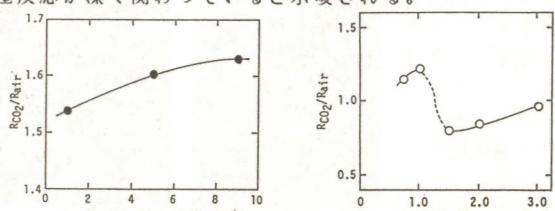


図1. CO₂ガス濃度のCO₂濃度依存性

参考文献 1) Y. Shimizu, A. Eshita, M. Egashira, Proc. Symp. Chem. Sensors, 87-9, 39 (1987)

K. Komori, Xiaquin Wu, Y. Shimizu, M. Egashira

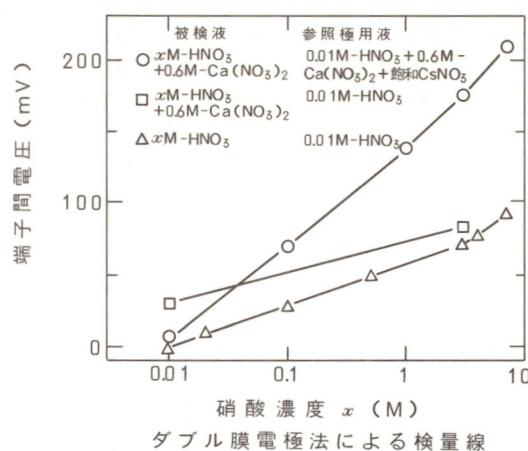
核燃料再処理用硝酸濃度測定への安定化ジルコニア膜電極の適用可能性

(動燃) 秋山孝夫, 和田幸男, 鈴木康夫, 大内義房, (東芝) 肥塚淳次, ○高林純一, 山本雅秋, 平山正明

1. 目的 核燃料再処理主工程では硝酸濃度が重要な制御因子の一つであるが、U等を溶解した高濃度硝酸溶液中の硝酸濃度を自動的に測定する方法はまだない。ジルコニア膜電極は高温用pH電極として知られているが、演者らはジルコニアの耐放射線性と化学的安定性の点からこれに着目し、ポテンショメトリによる硝酸濃度測定へのその適用可能性を検討した。

2. 方法 ジルコニアにはおもに $6\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化のものを用い、膜電極は、Arガス中で、その片端封じ管にAgと Ag_2O の混合粉を充填しエポキシ樹脂で封止することにより作製した。被検液には、硝酸濃度が0.01Mから7Mまでの硝酸とその硝酸塩含有液とを用い、液温は80°Cとした。参考電極は、膜電極自体の評価のために市販高温用SCEを使用した。再処理工程では参考電極からの Cl^- の漏洩は望ましくないので、指示電極とは別に、一定組成の硝酸溶液中にもジルコニア膜電極を設置しこれを参考電極とする方式(ダブル膜電極法)についても検討した。

3. 結果 純硝酸中でのSCE照合による検量線はほぼNernst応答を示し、勾配は約60mVであった。室温の膜電極を被検液に浸漬した場合、端子間電圧は約30分でほぼ収束した。しかし、膜電極を高濃度硝酸中に長時間浸漬すると濃度変動応答性が低下し、現状ではインライン計装として使用するには膜電極寿命が不十分であった。ただし、応答性低下の速さが管製造条件により大幅に異なっており、ジルコニアの製造方法についての検討が今後の課題である。ダブル膜電極法では被検液、参考極用液とも純硝酸の場合、Nernst応答の勾配は約30mVであった(図△印)。再処理工程での共存塩 [$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ が主] を $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ で模擬すると、図



ダブル膜電極法による検量線

のように、塩共存により端子間電圧は変化し、また参考極用液の組成によりNernst応答の勾配も変化した。共存塩濃度変動幅を $\pm 0.3\text{M}$ と見積もるとそれによる最大の硝酸濃度誤差は、図○印に示す、平均濃度共存塩と CsNO_3 (陽陰両イオンの移動度が近い。燃料溶解液にも存在)とを含む参考極用液の場合、被検液硝酸濃度0.01Mのとき約20%で、純硝酸の参考極用液(図□印)の場合の半分以下であった。

T. Akiyama, Y. Wada, Y. Suzuki, Y. Ohuchi, J. Koezuka, J. Takabayashi, M. Yamamoto, M. Hirayama

高速クロメトリーによる残留塩素の定量

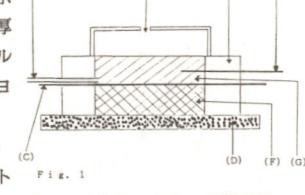
(埼玉工業大学工学部・三井造船*) 内山俊一, 小野正希, 浜本修, 鈴木周一

1. 目的 電解液を含んだ多孔性カーボン炭素繊維を作用極として用いると極めて迅速なクロメトリーが可能となることをすでに発表したが¹⁾。本研究ではヨウ素イオンをメディエーターとして用いると多孔性カーボンフェルト電極を用いたクロメトリーにより水道水中の残留塩素の定量が10~20秒で簡便に測定できることを見出したことを見出したので報告する。

2. 方法 本法で用いたクロメトリックセルの断面図を図1に示す。作用電極は直径3.8mm、厚さ3mmの多孔性カーボンフェルトを用い、1M酢酸に溶解したヨウ化カリウム溶液を含浸させた。対極と作用極の間に-0.5Vの一定電位をポテンショニスタットにより与えて電流のベースラインが一定になった後、次亜塩素酸や水道水をマイクロピペットで添加し、流れた電気量を測定した。

またクロメトリーで得られた結果を上水試験方法のオルトトリジン法で測った値と比較した。さらに共存塩の電解効率に及ぼす影響を調べた。

3. 結果 残留塩素を連続測定し



クロメトリックセルの断面図
 (A) サンプル注入口
 (B) 電解液交換チューブ
 (C) ナフィオン膜
 (D) 対極(カーボンプレート)
 (E) アクリル板
 (F) 対極室
 (G) カーボンフェルト作用電極
 (H) Ptリード線

た時に得られた電流一時間曲線を示す。この結果からわかるように電解は10~20秒前後で完全に終了し、フローインジェクション法と同様な連続定量が可能であった。

次亜塩素酸イオンと水道水中の残留塩素を測定した結果を表1に示す。この結果より相対標準偏差1.5~3.5%で0.35~0.72ppmの残留塩素が定量できることが明かとなり、また、クロメトリーで測定した値はいずれもオルトトリジン法で求めた値と非常によく一致し、本法により残留塩素の迅速かつ簡便な連続定量が行えることがわかった。

0.1Mから0.01Mの $\text{MgCl}_2, \text{CaCl}_2, \text{NaNO}_3$, NaCl をそれぞれ水道水中に共存させた液の残留塩素を測定したところ、これらの塩を共存させない液の値の93~103%の値を示し、共存塩の電解効率に及ぼす影響は小さいことがわかった。

Table 1 Results for the determination of hypochlorite and residual chlorine

	coulometry			orthotriidine
	coulomb* (μC)	RSD (%)	concentration (ppm)	concentration (ppm)
hypochlorite	98	2.9	0.72	0.7
residual chlorine (drinking water)	A 85.3 B 53.8 C 83.3	3.0 3.5 1.5	0.63 0.35 0.61	0.6 0.35 0.6

* Mean values for 10 data

1) 内山, 小野, 浜本, 鈴木, 日本化学会春季年会 3IXC16(1988)

マイクロ酸素センサの改良

(富士通研、東工大資源研*) ○鈴木博章、小嶋尚美、民谷栄一*、輕部征夫*

〔目的〕演者らは既に半導体プロセスを利用したクラーク型小型酸素電極を開発したが、実用化するためには、再現性、信頼性、低ノイズ等の条件が満たされる必要がある。これらの実現のためには、電解液の量の正確な制御、カソード電極の正確な形成、ガス透過性膜の均一な形成等の問題が解決されなければならないと考えられる。そこで今回は、小型酸素電極の実用化を目指した作製プロセスの改良および作製条件の検討結果について報告する。

〔方法〕Fig.1に小型酸素電極の構造を示す。感応部は異方性エッティングにより形成された穴の中に伸びた2本の金電極と電解液($0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$)を含むポリアクリルアミドゲルとガス透過性膜(ネガ型フォトレジスト)から構成される。この酸素電極の感應部を緩衝液中に浸漬し、酸素濃度を変えた時に Na_2SO_3 を添加した時の応答の様子を多数の酸素電極について統計的に調べた。印加電圧は1.2 Vとした。

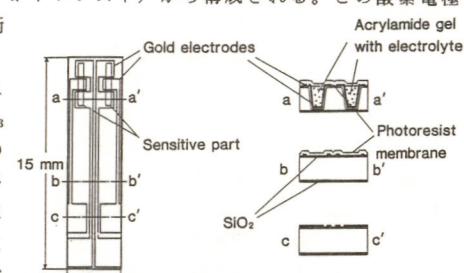


Fig.1 小型酸素電極の構造

電極感應部の寸法は $0.1 \times 2\text{ mm}$ 、 $0.2 \times 2\text{ mm}$ 、 $0.4 \times 3\text{ mm}$ 、 $0.8 \times 3\text{ mm}$ の4種類

H.Suzuki, N.Kojima, E.Tamiya, I.Karube

〔結果〕1. ゲルの固さとガス透過性膜の破損率の関係

Table 1にアクリルアミドの濃度を変えた時のガス透過性膜の破損率を示す。4.3%~17.2%のアクリルアミド濃度で調べたところ、破損率に有意な差は認められず、ゲルは直接破損の原因にならないことがわかった。

2. 電流値のゆらぎ(ノイズ)の原因

小型酸素電極の応答を調べると出力電流値のゆらぎ(ノイズ)が認められるものが少なくなく、それは大きいもので電流の絶対値と同程度になる。その原因として以下のことが考えられた。
 ①ゲル中の電極活性物質の存在、②ゲルの固さ(ゲル中での電解液の拡散の難易)、③カソードとガス透過性膜との距離(ゲル中での O_2 の拡散の不均一)、④金と基板の密着性改善のために使用しているCrの溶解

実験の結果、①~③はノイズとは関係なく、④がノイズの主原因であることがわかった。

3. 特性のばらつき

小型酸素電極の応答値のばらつきを決定づけるのは、金電極形成の良・不良である。この形成にあたっては、リフトオフよりもエッティングの方が容易かつ有利であることがわかった。

〔参考文献〕(1)H.Suzuki, E.Tamiya and I.Karube, *Anal.Chem.* in press.
 (2)鈴木博章、民谷栄一、輕部征夫、第6回化学センサ研究発表会講演予稿集、p57 (1987)

二層膜被覆 Li^+ および K^+ イオン選択性電界効果トランジスタの作製と特性評価

東京農工大学・工学部、大阪大学・工学部* ○水沼昌也・吉村文宏・大坂武男・小山昇・庄野利之*

(目的)我々は、これまで、電界効果トランジスタ(FET)を用いたイオンセンサ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報告した¹⁾。ここでは、これらと同様の二層膜構造を持つ被覆型リチウムおよびカリウムイオン選択性電界効果トランジスタ(Li^+ -および K^+ -ISFET)の特性評価について述べる。
 (実験)電極はbasal-plane pyrolytic graphite(BPG)を基盤として、この上に電解重合法によりポリ(P,P'-ビフェノール)(PBP)を被覆し²⁾、さらにPVCを支持体とするイオン選択性膜(ISM)を被覆した。 Li^+ および K^+ に対するイオノフォアとして、それぞれジベンジル-1,4-クラウン-4およびバリノマイシンを用いた。これらの電極をMOS型FETのゲート部に接続し、25°Cで測定を行った。 K^+ -ISFETについては、市販の液膜型イオン電極との特性比較も行った。
 (結果)作製したISFETのpM($= -\log Q_m$ 、 $M = \text{Li}^+$, K^+)に対する出力電位応答は、 $p\text{Li}: 1.4 \sim 3.0$ および $p\text{K}: 1.0 \sim 3.0$ の領域において良好なネルンスト応答を示した(Fig.1)。妨害イオンに対する選択性は、 Li^+ -ISFETの場合、液膜型の電極で得られた値³⁾と同等の値が得られた。 K^+ -ISFETでは、電極を二層膜構造にすることにより、 K^+ イオンの濃度変化に対する応答速度が向上した。二層膜構造にすることによって、 O_2 および CO_2 の出力電位に対する影響が抑えられ、また長期ドリフトも小さく電位応答の安定性の向上がみられた。

¹⁾N.Oyama, T.Hirokawa, S.Yamaguchi, N.Ushizawa, and T.

Shimomura, *Anal. Chem.* **59**, 258(1987); N.Oyama, T.Ohsaka, F.Yoshimura, M.Mizunuma, S.Yamaguchi, N.Ushizawa, and T. Shimomura, *J. Macromol. Sci. Chem.*, in press (1988). 2) T.Ohsaka, F.Yoshimura, T.Hirokawa, and N.Oyama, *J. Polym. Sci. Part C, Polym. Lett.* **25**, 395(1987). 3) K.Kimura, H. Yano, S.Kitazawa, and T.Shono, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1986**, 1945.

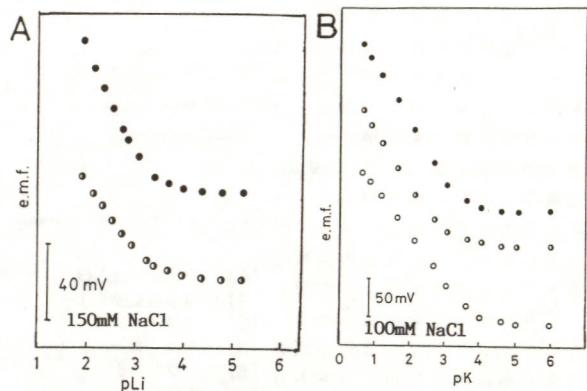


Fig.1 Electrode characteristics of (A) Li^+ -ISFETs and (B) K^+ -ISFETs. (●)bilayer-coated electrode,(○)ISM-coated electrode,(○)commercially available electrode.

Mizunuma Masaya, Yoshimura Fumihiro, Ohsaka Takeo, Oyama Noboru, Shono Toshiyuki

カーボンファイバーを用いた超微小酸素センサー

(内田直人、山口秀一郎、牛沢典彦、下村 猛、小山 昇* (テルモ㈱技術開発部、東京農工大工*)

1. [目的] 導電性炭素材料表面に電解重合法により、メゾーテトラ(オーアミノフェニル)コバルトポルフィリン(Co-TAPP)(Fig.1)膜を直接被覆した酸素センサーを作製した。Co-TAPP膜は、溶液中の酸素の還元反応を触媒し、この酸素センサーで広い濃度範囲にわたって、電流法により溶存酸素濃度を検知することができる¹⁾。本研究は、カーボンファイバー1本(直径1.0 μm以下)電極表面にCo-TAPP膜を被覆した超微小酸素センサーを作製し、その電極特性について検討を行った。また、電極面積を変えた場合との比較も併せて報告する。

2. [実験方法] カーボン基板(電極面積 $2.83 \times 10^{-7} \sim 2.83 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$)の表面を電解酸化重合によりCo-TAPP膜で被覆した。電極の特性評価は、被検溶液として50 mMリニン酸塩緩衝液を用い、濃度既知のO₂、N₂混合ガスを通じて酸素濃度を変え、サイクリックボルタントリー、クロノアンペロメトリーにより行った。

3. [結果と考察] $1.41 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ の面積をもつカーボン電極(ファイバー500本)、及び $2.83 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ の電極(ファイバー1本)を使用して作製した酸素センサーのサイクリックボルタムグラムをFig.2(a), (b)に各々示す。裸のカーボン電極(ファイバー1本)(Fig.2(c))では、-0.5 V vs. S.S.C.Eから酸素の還元波が現れるのに比べ、Co-TAPP膜被覆した電極では、-0.2 V vs. S.S.C.E付近で立ち上がる還元波が見られ、酸素の触媒還元が起こっていることがわかる。しかしながら、大面積の電極(a)では還元ビーグ電位を過ぎてからも電流値が変化しているが、微小面積の電極(b)では、ほぼ一定となっており、定常電流が得られている。これらのことから、本研究の超微小酸素センサーは、酸素還元触媒能をもつ

膜被覆電極と、微小電極の特性を合わせ持っていることがわかった。

次に、これらの電極に-0.6 V vs. S.S.C.Eの定電位をかけた時、得られる定常電流値を酸素濃度に對してプロットすると、電極面積に関わらず両者の間には良い比例関係がなりたつ。しかし、同じ酸素濃度でも、その電流密度を比較すると、電極面積が小さくなるに従い減少する傾向が見られ、その残余電流値が著しく小さくなる。また、酸素濃度一定の条件下で、被検溶液を流動させた場合、超微小酸素センサーでは、ほとんど流動の影響を受けないが、大面積のものは液の流量とともに電流値が増大(電極面積 $2.83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ で、流量が $0 \sim 250 \text{ ml/min}$ 変化した時、約 1.0 nA/cm^2 増加した。)し、その揺れも大きくなる。

1) 特開 昭62-1080263



Fig.1 Structure of meso-tetra(4-aminophenyl) cobalt-porphyrin

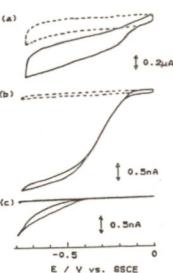


Fig.2 Cyclic voltammograms for (a), (b) Co-TAPP coated and (c) bare carbon electrode in O₂(solid lines) and No dissolved lines) gas saturated phosphate buffer solution(pH 7.4); scan rate = 50 mV/s.

Naoto Uchida, Shuichiro Yamaguchi, Norihiko Ushizawa, Takeshi Shimomura, Noboru Oyama

酵素 サーミスターによるグルタチオンのバイオセンシング

(神奈川工科大、小松製作所*) 佐藤生男、○荒川秀治*

1. 目的

ここ数年来、演者らは熱計測型バイオセンサ(酵素サーミスター)を用いた生体関連物質の計測を行っている^{1~3)}。本研究では、グルタチオンの熱的バイオセンシングを目的として、固定化グルタチオンスルフヒドリルオキシダーゼ⁴⁾とサーミスターとを心臓部とするフローインジェクション分析システムを構成した。このシステムを用い、グルタチオン計測に関する基礎特性の検討を行った。

2. 方法

グルタチオンの選択的検知素子としてグルタチオンスルフヒドリルオキシダーゼを、また信号增幅用素子としてカタラーゼをそれぞれ別個にオイバーギットC上に固定化した。これら各固定化酵素を微小カラム(Φ 7.10×22.00 mm)内に上下2段に充填した後、サーミスターを予め接着してあるカラムホルダーへ装着した。このホルダーをFig.1に示したフローインジェクション分析システムの恒温槽(30°C)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測定した。温度変化量は、ホイートストンブリッジ(WB)を介してレコーダ(REC)上に記録した。

キャリヤーにはMcIlvaine緩衝液(pH 5.0)を用い、通液速度を1.0 ml/minに設定した。グルタチオン標準液の注入(0.2 ml)にはロータリーアンジエクションバルブを用いた。

3. 結果

応答特性については、Fig.2に示すような曲線が得られ、試料注入後2分50秒で発熱応答がピークに達し、4分40秒で元のレベルに戻った。この応答は主としてグルタチオンの酸化反応熱、及びその生成

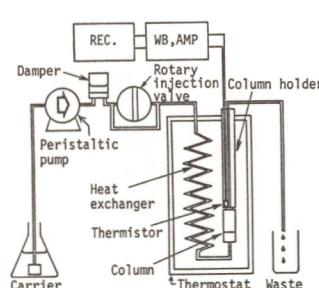


FIG.1 SCHEMATIC DIAGRAM OF THE ENZYME THERMISTER

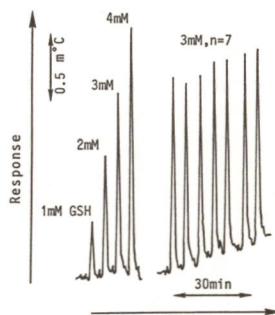


FIG.2 RESPONSE CURVES

物である過酸化水素の分解反応熱に起因するものである。

グルタチオン濃度と発熱応答のピーク値との間には0.5 mMから10 mMの範囲で良好な直線関係が認められ、このときの相対標準偏差を求めるとき $1.5\% (3 \text{ mM}, n=7)$ という結果が得られた。なお、0.5 mMグルタチオンに対する温度変化量は約 0.16°C であった。

参考文献:

- 1) 佐藤生男: 電気化学, 56, 70, 1988
- 2) 佐藤生男: 化学工業, 38, (11), 933, 1987
- 3) I. Satoh, S. Kimura, T. Nambu: Technical Digests of the 4th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, p. 789~792, 1987
- 4) 佐藤生男、荒川秀治: 第6回化学センサ研究発表会要旨集, p73, 1987

Ikuo SATOH, Shuji ARAKAWA

耐熱性バイオセンサーの応用

(高岳製作所, 東工大資源研^{*}) 板倉英治, 民谷栄一^{*}, 軽部征夫^{*}

1. 目的 演者等は、各種微生物センサーに関する一連の研究を行ってきた。環境測定用微生物センサーは悪条件下で使用されることが多い。例えば温度変化に対して安定な応答が得られるセンサーが要望されている。本研究では、好熱性菌の耐熱安定性に着目し、温度変化に対応できる微生物センサーの開発、研究を行った。

2. 方法 好熱性菌は、湯が島温泉付近の土壤より採取した。本菌株を15時間、50°Cで好気的に培養した。得られた菌体を遠心分離、洗浄後、10mM塩化アンモニウムを含むpH7.0の100mMリン酸緩衝液中に懸濁させ、OD660=1.0に相当する菌量をニトロセルロース膜(孔径0.45μm)上に吸着させた。次にこれを、酸素電極の作用極に装着し、透析膜で被覆した後、フローセルに組み込み微生物センサーシステムを作製した。酸素電極の作用極、対極は共に白金電極、参照極には銀塩化銀電極を用いた。電極の内部液は、0.1M KC1を用い、作用極の設定電位を-560mV(vsAg/AgCl)とした。測定は、所定濃度の基質を連続的に注入することにより行った。

3. 結果 まず、製作したセンサーに基質としてグルコースを注入したところ、約2分でピークが得られ、その後応答は次第に減少し、約20分後にほぼ定常値に復帰した。そこで、グルコース濃度とセンサー応答値との相関関係を調べたところ10~100mMの範囲で直線関係が認められた(図1)。次いで、各種温度におけるセンサーの応答値を調べた。応答値は50°C

で最高の値を示したが、30°C、40°Cにおいても安定した応答を示すことが解った(図1)。また、50°Cで測定を行ったセンサーを30°C、40°Cで測定に使用し再び50°Cで測定を行ったところ、ほぼ100%に応答値が回復することが解った(図2)。次に、基質として各種糖、アミノ酸、カルボン酸、アルコールなどを用い、それらに対するセンサーの応答値を測定した。その結果、グルコース、フルクトース、マルトース、サッカロース、グルタミン酸、グリセロールに高い応答を示すことが解った。このように各種基質に対する高い応答性は、BODセンサーには極めて有効であると考えられた。

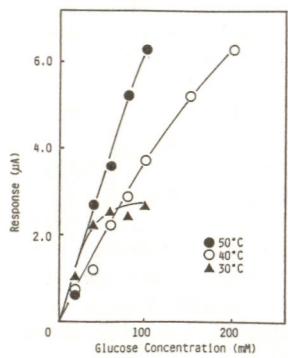


図1 Effect of Temperature

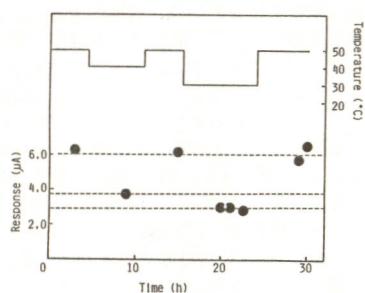


図2 Reproducibility Sensor's Response with Temperature Change

E. Itakura, E. Tamiya, I. Karube

好熱菌の耐熱酵素を利用するグルタミン酸-ビルビン酸トランスアミナーゼ(GPT)活性測定用バイオセンサーシステム

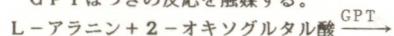
(埼玉大・工・ユニチカ研中研) ○飯田武揚・小倉由美子・三田村 孝・永田和彦・富田耕右

1. 目的

医療検査、特に肝機能および心筋梗塞の診断の指標として使われる血清中のグルタミン酸-ビルビン酸トランスアミナーゼ(GPT)の活性測定は従来より呈色法によって行われている。しかし酵素呈色法は条件が微妙で、時間がかかり、操作上のわずかな変動による誤差が生じやすい欠点をもっている。そこで演者は短時間で、しかも再現性が良好で、長寿命のGPT活性測定用バイオセンサーシステムを好熱菌の耐熱酵素グルタミンシンターゼ(GS)と乳酸デヒドロゲナーゼ(LDH)を使って構築することに成功し、医療への応用を試みたので報告する。

2. 実験方法

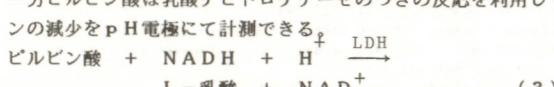
GPTはつぎの反応を触媒する。



そこで生成するL-グルタミン酸あるいはビルビン酸の量を検出すればGPTの活性が測定できる。グルタミン酸はグルタミンシンターゼのつぎの反応を利用し、アンモニウムイオンの減少をアンモニウムイオン電極で測定するか、生成する水素イオンをpH電極にて、測定することによって計測できる。



一方ビルビン酸は乳酸デヒドロゲナーゼのつぎの反応を利用して水素イオンの減少をpH電極にて計測できる。



T.Iida, Y.Ogura, T.Mitamura, K.Nagata, K.Tomita

この研究では中等度好熱菌よりGSおよびLDHを抽出し、多孔性ガラスビーズに酵素を架橋固定化し、図1のシステムにて変化する水素イオンをキャピラリーピン電極およびISFET(新元電製)にて計測することにより、GPT(ブタの心筋由来)活性をモニターした。

3. 結果

GPTの触媒する(1)式の反応に伴ってpH変化が生じるかを検討した結果を図2に示す。図2に示すように1単位/m1のGPT存在下で50mMのL-アラニンと20mMのオキソグルタル酸を10mMイミダゾール緩衝液中で反応させても、pHはわずか0.02程度酸性側へ移動するだけで、(1)の反応によって大きなpH変化は観測されなかった。しかし、GSを0.5単位/m1共存させると、(2)式よりグルタミン酸を消費してグルタミンが生成する際に水素イオンが生成するので、pHは時間に比例して大きく酸性側に移動する。さらにGPTを2単位/m1に増加すると、生成するL-グルタミン酸の量が増大するので、pHの変化量が大きくなることがわかる。これらの事実より、GPTの活性を計測するバイオセンサーシステムが長期に安定な耐熱酵素GSを使って可能であることが示された。

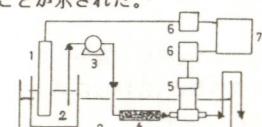


Fig.1 The GPT sensing system
1.pH electrode, 2.reaction mixture,
3.pump, 4.enzyme column, 5.capillary
pH electrode or ISFET, 6.pH meter,
7.recorder, 8.thermostat

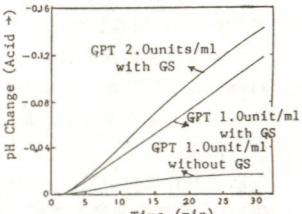


Fig.2 pH changes caused by the GPT and GS at pH 7.0 and 30°C.
The GS conc. was 0.5u/ml.

飯田、化学工業、38, 257 (1987)

1. 電極表面を酸化還元酵素で修飾して電極自体が酵素反応の電子受容体または電子供与体となるようにした酵素機能電極は、分析用センサ、合成用リアクターまたバイオマスを用いた燃料電池用の電極としての応用が期待されている。しかし、一般に酵素-電極間の直接的な電子移動速度は遅いため、適當なメディエイターを用いた間接的電子移動法が利用されることも多い。この場合、酵素機能電極として素子化するためにはメディエイターおよび酵素の両者を固定化することが望まれる。そこで本研究では、先に見い出した¹¹ サルコシン及び乳酸酸化酵素のメディエイター及び酵素を電極面上に固定化して電流応答型のいわゆる第二世代の酵素センサを作製した。

2. Pyrolytic graphite(basal)電極(PG; $\phi = \text{ca.} 5\text{mm disk}$)に分子量約40万のカチオン性Poly-L-lysine(PLL)5mg/mlの水溶液を $20\mu\text{l}$ コートし、乾燥後 60°C で約1時間加熱不溶化処理した。得られたPLL修飾電極を $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$ または $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ 溶液中で電位掃引してメディエイターを静電的に導入固定化した。次に、カルボジイミド試薬を用いて酵素を結合させて、 $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}/$ 乳酸オキシダーゼ(LOD)、 $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}/$ サルコシンオキシダーゼ(SOD)固定化電極を作製した。センサ応答はリン酸緩衝溶液(pH 7)中で測定した。

3. $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}/\text{SOD}$ 固定化電極をメディエイターが酸化される電位である +0.65 V vs. Ag/AgCl に設定し、メディエイターを酸化体にした後、同じ電位設定下でサルコシンを添加したところサルコシンに対して応答した (Fig. 1)。電流応答は

I. Taniguchi, Y. Yokota, K. Yasukouchi, K. Takizawa

0.5 mM以下の範囲ではほぼ直線的であった。電極表面に修飾する PLL の量が増えると、得られる電流値も大きくなる。PLLの量を約5倍にした電極では、電流応答の直線範囲は 1 mM程度まで増加し、約10 mM程度までのサルコシンの分析が可能である (Fig.2)。同様に、W(CN)₈⁴⁻と LODを固定化した PG電極を用いて W(CN)₈⁴⁻が酸化される +0.3 V vs. Ag/AgCl で L-乳酸に対する電流応答が得られた。乳酸濃度 0.2 mM程度までの乳酸に対して電流値が変化した。ここで、W(CN)₈⁴⁻-LOD系での電流応答の大きさと乳酸濃度の関係は S 字型の曲線に、Mo(CN)₈⁴⁻-SOD系では単純増加型の曲線になった。これは酵素反応機構の相違が反映していると考えられる。

以上本研究で定量可能範囲はまだ小さいが比較的応答速度が速い(30秒程度)メディエイター／酵素固定化型電極が作製できた。本研究で用いた酵素機能電極の作製法は、メディエイターがアニオン性分子の場合、他の系についても広く利用することができると思われる。

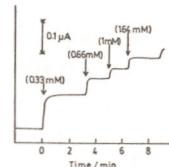


Fig. 1 Response curve of the prepared sarcosine sensor.

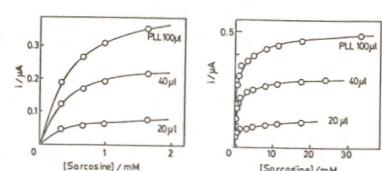


Fig. 2 Current of the sensor for sarcosine concn., as a function of amount of immobilized PLL.

1) I. Taniguchi, et al., J. Electroanal. Chem., 240 (1988) 333.

Page 2

メディエーター共存酵素LB膜バイオセンサー

○大川祐輔・吉田章一郎・渡辺 玄

1. Langmuir-Blodgett 法によって電極表面を分子レベルでデザインした高性能バイオセンサーの開発を目的に、前報¹⁾ではオクタデシルアミンの単分子膜をスペーサーとしてグルコースオキシダーゼ(GOD)を固定化したH₂O₂検出型のアンペロメトリックセンサーを作製した。本報ではさらにGODのメディエーターであるフェロセンをも組み込んだ機能性LB膜を用い、溶存酸素を必要としないセンサーについて述べる。

2. メディエーターとしての界面活性型フェロセン ((ferrocenylmethyl)dimethyloctadecylammonium hexafluorophosphate, 図1)は、Facciらの方法²⁾によって (ferrocenylmethyl)dimethylamineと1-iodooctaneから合成した。これとオクタデシルアミン、オクタデカノールをモル比 1:1:5でベンゼンに溶解して水面上に展開し、20.7mN/mの表面圧下、水平付着法で電極表面上に採取した。電極にはSnO₂被覆ガラスを表面疎水化処理して用いた。この電極をさらにグルタルアルデヒド水溶液と、GOD溶液(pH 7.2リン酸緩衝液)で順次処理して酵素を固定化した。¹⁾ 測定は通常の三極式セルを用い(参照極:銀-塩化銀電極、対極:白金)、pH 6.4リン酸緩衝液中、窒素雰囲気下で行った。

Fig. 1. Surface active ferrocene used as a GOD mediator.

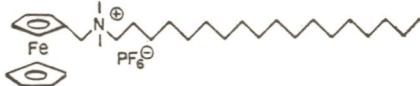


Fig. 1. Surface active ferrocene used as a GOD mediator.

イクリックボルタンメトリーによって確認した($E^{\circ'} = 0.53V$ vs. Ag/AgCl)。このLB膜中にはオクタデシルアミンも組み込んであるので、そのアミノ基にグルタルアルdehyドを介して酵素が固定化できる¹⁾(図2A)。GODを固定化した場合フェロセンがメディエーターとして働き、図2Bの様な反応リレーによって溶存酸素を用いずにグルコースの酸化に対応する電流を測定できる。図3にメディエーターを組み込んだLB膜センサー(窒素下)と、メディエーターを組み込まないH₂O₂検出型LB膜センサー¹⁾(酸素飽和下)のグルコースに対する応答例を示す。メディエーター型センサーは、低濃度側でH₂O₂型センサーの約2倍の出力電流を示した。

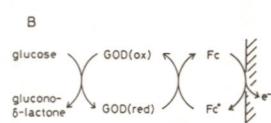
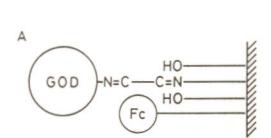
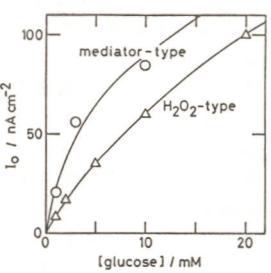


Fig. 2. Film structure
(A) and electron flow
(B)



1) 都築, 大川, 吉田, 渡辺, 二瓶, 日化
第56春委年会 - IIXC06 (1988)

- 2) J.S.Facci et. al., Langmuir, 2, 732 (1986).

酸イヒチタン酸素電極型針状グルコースセンサーの特性

名古屋工業大学 応用化学科・○木村 正美, 今倉 久美子, 池田 章一郎, 伊藤 要, 名古屋大学 医学部・大倉 國利, 高木 弘, 近藤 達平

[目的] 演者らは、人工臍臓システム開発を目的として、クラーク型酸素電極と固定化酵素膜を利用した、種々の形態のグルコースセンサーを開発してきた。使用した酸素電極系は、いずれも白金カソードと銀アノードとからなるもので、-0.6 Vを白金カソードに印加し、グルコースと溶存酸素とのグルコース酸化酵素(GOD)触媒反応による溶存酸素濃度変化からグルコース濃度を測定するものであった。

本報告のグルコースセンサーは、小型化を目的として開発した新形式の酸素電極系を基本に、これにGODを固定化し、その上にグルコースの透過を制限する膜などを被覆したものであり、本報告では、この新型電極系およびグルコースセンサーの *in vitro* および *in vivo* 特性について述べる。

[方法] 新型の酸素電極系は、ガラス毛細管に封入した直径0.5 mmのチタン(Ti)線の先端断面を45°に研磨し、それを電解酸化して酸化チタン層を形成したものをカソードに用い、これの回りに銀板を巻付け、その表面を塩化銀化してアノードとしたものからなる。

グルコースセンサーは、この酸素電極系の酸化チタン表面を3-アミノプロピルトリエトキシシランによりシラン化処理し、これにGODを牛血清アルブミンとグルタルアルデヒドを用いて固定化した。調製したセンサーは、直径約2 mm長さ約3 cmであり、常法でグルコース濃度応答性を測定した。

[結果] 作成した酸素電極系の生理食塩水中での電位-電流曲線は-0.7~-0.9 V対銀/塩化銀電極でプラトーを示した

M. Kimura, K. Iimakura, S. Ikeda, K. Ito, K. Ohkura, H. Takagi, T. Kondo

ので、酸素センサーとしての印加電圧を-0.80 Vとした。溶液中の溶存酸素濃度を変えてその出力を計測したところ、溶存酸素濃度に比例した還元電流が得られ、酸素センサーとしての応答性はかなり良く、空気飽和で約100 nAの出力で、残余電流もほとんど流れなかった。従って、本電極系を使用して酸素電極方式により測定するグルコースセンサーを構成することができることがわかった。

GODを固定化したグルコースセンサーの37°C、空気飽和下での出力電流の減少量はグルコース濃度に比例し、0~30 mg/dlの範囲で直線応答し、95%応答時間は約1分以内であった。センサーの酵素膜の活性は一月以上にわたって安定に維持された。しかしこの応答範囲の低さは、溶存酸素量の絶対量の不足によるものであり、さらにこの上からグルコースの透過を制限するための酢酸セルロース(CA)を浸漬法で被せたグルコースセンサーを調製した。

CAの5%アセトン溶液を5回被覆したセンサーは、700 mg/dlまで直線性良好に応答したが、その直線応答範囲は被覆したアセチルセルロース膜の性状に大きく依存し、また応答時間はより高濃度まで応答するものほど長くかかり、このセンターでおよそ10分であった。

成犬を用いた動物実験で皮下に埋込んだ本センサーは、静脈からのグルコース投与試験に対し、速やかに応答したが、採血血糖値に比べ低い値を示し、グルコース透過制限膜の調製法などに、まだ改良の余地があった。

カーボン電極を用いたグルコースセンサ (1)

(松下電池・技研) ○森垣健一 小林茂雄 末次佐知子 小松きよみ 太田 琢
(松下電器・中研) 河栗真理子 南海史朗

[目的] グルコースオキシターゼ(GOD)等の酸化還元酵素と各種メディエータを組合せた電気化学的計測手法はすでに広く行なわれている。我々はディスパーザブルタイプのグルコースセンサを開発することを目的とし、電極材料として安価で量産性のある印刷方式のカーボン電極を検討し、電極の応答安定化、測定精度の向上を図った。

[方法] 電極部はポリエスチル基板上に銀導電層、カーボン電極、不要部分を被覆する絶縁層をスクリーン印刷により、順次形成した。測定極(1×1mm)、対極および参照極は、全てカーボン電極とした。メディエータとしては、フェリシアン化カリウム(Ferri)/フェロシアン化カリウム(Ferro)レドックス系を用いた。水溶性高分子層は、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリアクリレート、ポリビニルピロリドン(PVP)等の水溶液を、適当な濃度に調製し、電極上に滴下、乾燥して薄膜層を形成した。測定は、ポテンショナルスイープ法または定電圧バルス法により行なった。

[結果] 平滑白金電極と本法の印刷カーボン電極の0.02M Ferri/Ferro等モル溶液に対するアノーディックスイープを、Fig.1に示した。さらに、GOD(40mg/ml)を共存させ、その影響を検討した。白金電極の場合には、酵素タンパクの影響はわずかであるが、カーボン電極を用いた場合には、その影響が顕著に表われている。また、この電極を水洗後、再測定を行なっても、アノード波は復帰しないことから、酵素タンパクがカーボン電極表面上に吸着しているものと、考えられた。

次に、あらかじめ各種水溶性高分子層を表面に形成したカーボン電極について、同様の測定を行ない、結果の一部をFig.2に示した。水溶性高分子層の存在により、電極上の溶液はゲル状となり、応答は低下するが、CMCを用いた場合などでは酵素タンパクの影響はほとんど見られないことが分る。測定後水洗し、再測定を行なった場合、形成前とほぼ同等のアノード波が得られ、電極面への吸着がないものと考えられた。また、これらの水溶性高分子のうち、CMCを塗布した電極の30°C 6ヶ月保存後の測定を行なったが、顕著な変化は見られず、安定な応答が得られた。

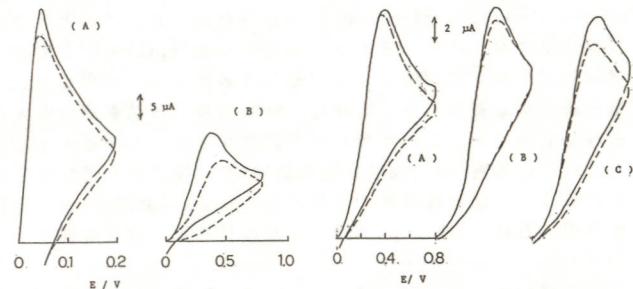


Fig.1. Cyclic voltammograms of 0.02M $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ / $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in the absence (—) and presence (---) of GOD. (A) Pt electrode, (B) Carbon electrode. Scan rate: 0.1V/s

* 河栗、南海、飯島 電化85年春季大会要旨集、p282(1985)

K.Morigaki, S.Kobayashi, S.Suetsugu, K.Komatsu, A.Ohta, M.Kawaguri, S.Nankai

カーボン電極を用いたグルコースセンサ (2)

B208

(松下電器・中研) ○ 河栗真理子 南海史朗 杉原宏和 飯島孝志
(松下電池・技研) 森垣健一 小林茂雄

〔目的〕 微量の血液を滴下するだけで、グルコース濃度を簡単に測定できるディスポーバルタイプのグルコースセンサを開発することを目的とした。グルコースオキシダーゼ(GOD)と水溶性高分子で被覆した印刷方式のカーボン電極を用いてグルコースに対する基本的な応答特性を調べ、さらに、血液サンプルの実測も試みた。

〔方法〕 スクリーン印刷したカーボン電極の表面にカルボキシメチルセルロース(CMC)0.5wt%水溶液とリン酸緩衝液(pH5.6)に溶解したGODを順次塗布し、厚さ1-2μmの薄膜層を形成した。この電極上に溝を形成し、その上に蒸発防止用カバーをつけて試験セルを構成した。メディエータとしてフェリシアン化カリウムを溶解したグルコース水溶液を試験液に用い、10μl滴下し、所定時間後に定電圧バルス法で測定した。

次に、上記の薄膜層の上にフェリシアン化カリウム微粒子からなるメディエータ層を形成してグルコースセンサを構成し、血液サンプルに対する応答性を検討した。

〔結果〕 試験セルにおいて、酵素の担持量を変えて応答を調べたところ、50μg(約1U)以上担持すれば反応の律速にならず、100μg担持すると、1分でほぼ反応が終了することがわかった。メディエータの濃度についても検討した結果、0.1M以上で速やかに反応が終了することを確認した。試験液を滴下して、2分後に600mVの定電圧をかけて測定すると、グルコース濃度が500mg/dlまで直線性のある応答が得られた。この結果より、フェリシアン化カリウムの担持量を決めてグルコースセンサを

M.Kawaguri, S.Nankai, H.Sugihara, T.Iijima, K.Morigaki, S.Kobayashi

構成し、応答を測定したところ、Fig.1に示すように同様の直線性が得られた。温度特性、妨害成分や酸素の影響について検討した結果も合わせて報告する。

血液に対する応答は5%以下のCV値が得られ、さらに、Fig.2に示すように従来分析法(過酸化水素電極方式)と良い相関を示した。以上より、本グルコースセンサは、ディスポーバルタイプとして有望と思われる。

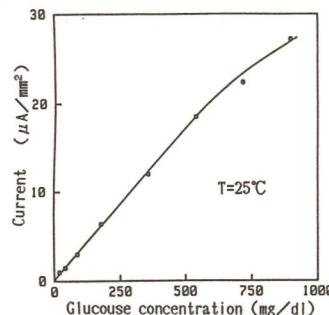


Fig.1 Relationship between current output and glucose concentration

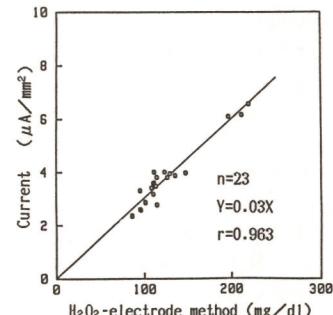


Fig.2 Correlation between this method and H₂O₂-electrode method for the determination of blood glucose

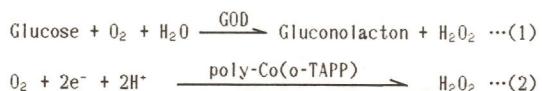
B209

カーボンファイバーを用いた超微小酵素センサー

山口秀一郎、内田直人、下村 猛、小山 昇 (テルモ㈱技術開発部、東京農工大工*)

1. 演者らは、先にグラファイト表面に電解重合法を用いて、ポリ(メソテトラ(オーアミノフェニル)ポルフィリン-コバルト錯体)膜を被覆した酸素センサーについて報告した。¹⁾ この酸素センサーでは、コバルト-ポルフィリン膜が酸素還元反応を触媒することを利用している。この酸素センサー原理を応用した超微小電極型の酵素センサーの開発を進めており、今回は超微小グルコースセンサーの特性について報告する。

2. Fig.1に超微小グルコースセンサーの感応部の構造を示す。電極基体としてカーボンファイバーのフィラメント(直径4~10μm)を用いた。Film(1)にはコバルト-メソテトラ(オーアミノフェニル)ポルフィリン錯体の電解重合膜(Γ : $2\sim 5 \times 10^{-9}$ mol/cm²、膜厚:1~5μm, poly-Co(o-TAPP)膜)を用い、Film(2)には、グルコースオキシダーゼ(GOD)を牛血漿アルブミン中に固定化したGOD膜(10~100μm)を用いた。Film(2)では酵素反応(Eq.(1))の進行に従って酸素が消費される、このときの酸素の濃度変化を、Film(1)の酸素還元触媒機能(Eq.(2))を利用したアンペロメトリ測定することによりグルコース濃度を求める。



3. Film(1)を被覆した電極での酸素還元反応に対するサイクリック・ボルタモグラムからは50mV/sec掃引速度においても、超微小円板電

極の特徴の一つである定常電流が観測された。電解電位を-0.6V vs. SSCEに固定してアンペロメトリーを行った結果、応答時間(95%)は1秒以内であることが分かった。超微小グルコースセンサーで得られた電流-グルコース濃度の典型的な関係をFig.2に示した。グルコース濃度が0~106mg/dlの範囲で良い直線関係が得られた。このときのグルコース濃度変化に対する応答時間は2秒以内であり、高速応答することが分かった。また、GOD固定量、膜厚、基質透過性等を制御することで直線領域の拡大が可能である。

1) 特願昭61-022509、本大会 B136

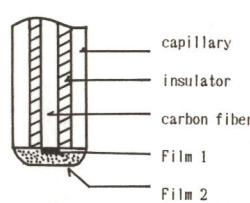


Fig.1 Schematic construction of an ultra-micro glucose sensor.

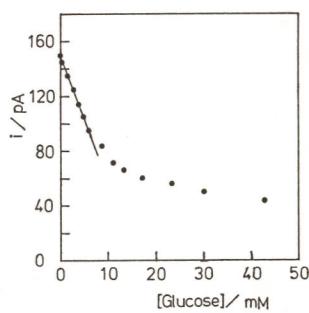


Fig.2 Typical calibration curve in 10 mM phosphate buffer solution pH 6.10 at 23.0 °C.

微小酵素センサシステムを用いる極微量グルコースのリアルタイム計測

(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、島田直樹、行足智明*、潮田博夫*、山内繁

1 我々は既に電気化学的手法に基づくミクロ酵素電極の作製法の開発に成功し、ミクロ化に伴う利点を紹介した^{1,2)}。本報では、ミクロ酵素電極をバイオセンシングデバイスとして展開することによって、新しい計測法が確立できることを報告する。

2 微小白金線(10 - 200 μm)、対極用の白金線(200 μm)、そして銀線(500 μm)を図1に示すように封入し、既述の方法¹⁾でグルコース酸化酵素を固定化した。銀線を銀・塩化銀電極としたのち、よく洗浄しセンシングデバイスとした。このデバイスに所定量のグルコース試料を滴下し、図1に示す測定システムで電位印加(0.6 V)に伴う過渡応答を記録することによって、本デバイスの特性を明らかにした。

3 デバイスの応答特性 グルコース試料(20 mM) 10 μLをデバイスに滴下して電位を印加したところ、図2に示す応答が得られた。すなわち最初に大きな容量性電流の発生および急速な減衰が観測され、その後電解電流のゆるやかな減衰がみられた。一方、ブランク試料(0.1Mリン酸緩衝液)およびフルクトース試料でも同様の過渡応答が観測されたものの、グルコース試料と比較すると電解電流に明確な差異が認められた。そこで、各種グルコース濃度の試料について電位印加後2 ms時のブランク試料との差を取ったところ、図3に示す測定曲線が得られた。

デバイス出力と液量との関係 グルコース試料(10 mM)の液量を1-20 μLの範囲で変えて本デバイスの応答を調べた。その結果、本ミクロ酵素デバイスは測定液量に左右されない特性を有することが示されるとともに、静止状態の微量試料の計測

にも有効であることが明らかとなった。

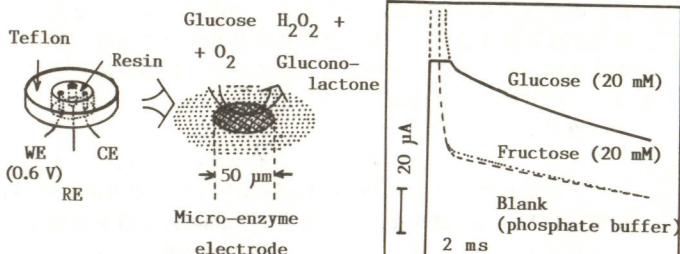


Fig.1 Illustration of micro-biosensing device

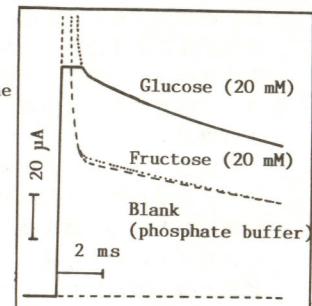


Fig.2 Typical responses of micro-biosensing device

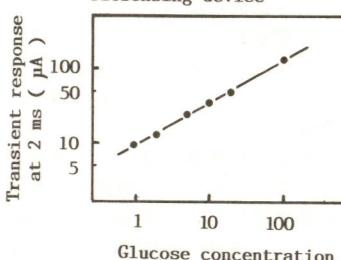


Fig.3 Relation of transient response to glucose concentn.

1) Y.Ikariyama, S.Yamauchi, T.Yukiashi, and H.Ushioda, Anal.Lett., 20, 1407 (1987).

2) Y.Ikariyama, S.Yamauchi, T.Yukiashi, and H.Ushioda, Anal.Lett., 20, 1791 (1987).

○Y.Ikariyama, N.Shimada, T.Yukiashi, H.Ushioda, and S.Yamauchi

IS-FETによる高速ポテンシオメトリー

新電元工業株 研究部 ○伊藤善孝・堤和夫・平井実

1. 目的 IS-FETはイオン感応膜とインピーダンス変換器を一体とした構造をしているが、IS-FETをインピーダンス変換器としてのみ用いたポテンシオメトリーを提案し種々の実験を行っている。ここでは、再現性のあるフロー方式において高速に応答するポテンシオメトリーを見い出したので報告する。

2. 方法 pHを一定とする条件下でIS-FETをインピーダンス変換器とするポテンシオメトリーで、作用電極を放電電極に接続することにより高速ポテンシオメトリーが構成できる(Fig.1)。この系で化学種が注入されると作用電極と溶液との境界相に帶電した電荷がピークに達した後、放電電極に向かって放電することで高速の電位応答が可能となる。実験はIS-FETと白金作用電極と放電電極(Ag-AgCl型参照電極)をthin-layer型セルに配置した(Fig.2)。リン酸塩緩衝液の流速は1mL/分でインジェクタ部に注入する過

酸化水素溶液は10 μlとして白金電極の電位応答を調べた。3. 結果 白金作用電極単独のポテンシオメトリーの場合、過酸化水素に対する電位応答は速い立ち上がりと数分の立ち下がり波形となる(Fig.3-a)。高速ポテンシオメトリーでの白金電極の応答曲線を(Fig.3-b)に示す。ピーク値は放電電極の直列抵抗値に依存し、応答速度は立ち上がり立ち下がり共に速く10秒以下である。

このことは、化学種の注入により作用電極上に帯電した電荷は、自己放電するのに長時間かかるが放電回路を付加することで高速の電位応答が可能であることを示している。また、本構成は測定の再現性の点でも優れている。

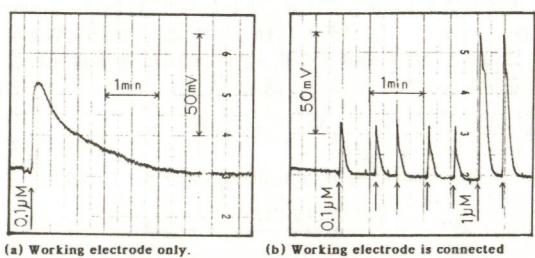


Fig.3 Typical output peaks of Pt electrode by the injected hydrogen peroxide.

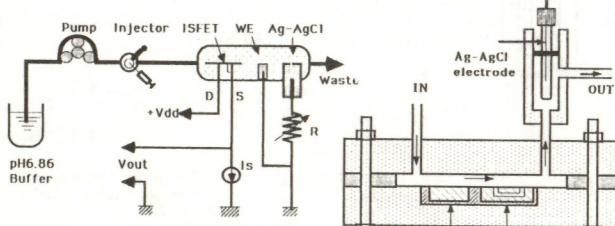


Fig.1. Schematic diagram of high-speed potentiometry.

Y.Itoh, K.Tsutsumi, M.Hirai

- 1) 伊藤 第32回応物予稿集 P776(1985)
2) 伊藤 ほか, 第5回化学センサ研究発表会予稿集 p3(1986)
3) 伊藤 ほか, 第6回化学センサ研究発表会予稿集 p87(1987)

ISFET グルコースセンサ応答の数値解析（I）

(日本電気中央研究所) 木村 純、中本信也、伊藤成史、齋藤 敦、栗山敏秀

1. はじめに 我々は半導体フォトリソグラフィー技術の一種であるリフトオフ法を用いて酵素膜のバーニングを開発しているが、既にサブミクロンオーダーで酵素膜の膜厚を制御することが可能になっている¹⁾。ここに得られる酵素膜は非常に緻密なものと考えられ、基質に対し極めて低い拡散係数を与える興味深い膜である。膜厚とセンサ出力の関係については、既にモデルを構築して検討を開始している²⁾。今回の報告ではモデルにいくつかの改良をしたので紹介する。

2. モデル 解析を行なったのは GOD を酵素としたグルコースセンサである。酵素反応は、グルコースと酸素を基質とした 2 基質反応である。反応のメカニズムとしては、以下の式に示すビンボンメカニズムが一般に支持されており³⁾、我々もこれを使用した。



E: GOD E': GOD-O S₁: グルコース S₂: O₂

P₁: グルコン酸 P₂: H₂O₂

この場合の酵素反応の速度式は次のようになる。

$$V = \frac{V_{max} [S_1] [S_2]}{K_m [S_2] + K_{m2} [S_1] + [S_1] [S_2]} \quad ③$$

V_{max}: 最大反応速度 K_m: ミハエリス定数

固定化酵素膜内では、グルコース、酸素、グルコン酸、バッファーイオン[AH⁺]の濃度について以下の偏微分方程式が成立する。

$$\frac{\partial [S_1]}{\partial t} = D_{S_1} \frac{\partial^2 [S_1]}{\partial x^2} - V \quad ④$$

$$\frac{\partial [P_1]}{\partial t} = D_{P_1} \frac{\partial^2 [P_1]}{\partial x^2} + V \quad ⑤$$

$$\frac{\partial [AH^+]}{\partial t} = D_{AH^+} \frac{\partial^2 [AH^+]}{\partial x^2} + V \quad ⑥$$

$$\frac{\partial [S_2]}{\partial t} = D_{S_2} \frac{\partial^2 [S_2]}{\partial x^2} - \frac{1}{2} V \quad ⑦$$

D: 拡散係数

J. KIMURA, S. NAKAMOTO, N. ITOH, A. SAITO, T. KURIYAMA

以上の式を解いて求められた AH⁺ の濃度から膜中の pH を次式により決定した。

$$pH = pK_a + \log \left\{ \frac{[AH^+]}{([Total_A] - [AH^+])} \right\} \quad ⑧$$

実験に使用した HEPES バッファーでは pKa = 7.55 (25°C) である。[Total_A] はバッファー濃度を示す。固定化酵素膜の時間的、空間的マトリックスを図 1 に示す。

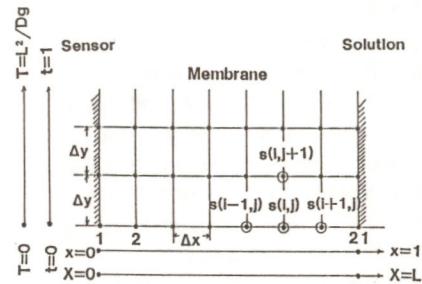


図 1 マトリックス

計算は差分法を用いて行なった。図中で X で示される膜厚 (L) を 20 分割した。L²/Dg を時定数 (T) と考えこれを一定の比率で進めながら出力の変化を計算した。また実際のグルコースセンサの特性評価はフローシステムで行なったが、酵素膜表面の基質濃度変化は次式で補正した。

$$[S_1] = [S_1] e^{\{1 - \exp(-t/k)\}} \quad ⑨$$

t: 時間 k: 時定数

1) S. Nakamoto et al., Proc. ICOM'87, TOKYO p.605(1987)

2) 木村ら 第6回化学センサ研究会予稿集 p.79(1987)

3) Caras, S. et al., J. Anal. Chem. 1985, 57, 1920 など

ISFET グルコースセンサ応答の数値解析（II）

(日本電気中央研究所) 齋藤 敦、木村 純、中本信也、伊藤成史、栗山敏秀

1. はじめに ISFET グルコースセンサの出力を予想するモデルを使った数値シミュレーションの結果と、実際のセンサ出力を比較し、センサ出力を予想するための最適な各パラメータ値を求めた。更にシミュレーションによってバッファー濃度の影響を調べた。

2. 方法 求めるべきパラメーターとしては、酵素膜中の Dg (グルコースの拡散係数) Do (酸素の拡散係数) Km_g (グルコースのミハエリス定数) Km_o (酸素のミハエリス定数) の 4 点がある。これらを同時に決定することには無理があるため 2 段階で求めた。まず、グルコース濃度が 100 mg/dl 以下の範囲では酸素濃度が比較的十分に存在すると仮定し、グルコースのみを基質とした 1 基質モデルを適応し D_g, Km_g を決定した。その後で、ここで求められた D_g, Km_g を 2 基質モデルに代入し D_o, Km_o を求めた。得られたこれらのパラメータを用いてシミュレーションを行ない、膜厚、バッファー濃度、溶存酸素濃度のセンサ応答に及ぼす影響について調べた。

3. 結果 ① 1 基質モデルをもとにシミュレーションを行ない、実際のセンサの応答曲線と比較した(図 1)。この結果求められたグルコースの拡散係数は、D_g = 2.5 × 10⁻⁹ cm²/sec と極めて低い値であった。② 次にシミュレーションによって求めた検量線を実際の検量線と比較、グルコースに対する Km 値、Km_g = 8 mM が求められた(図 2)。③ 上記で求められた D_g, Km_g を 2 基質シミュレーションに代入し求めた検量線を、実測値から求めた検量線と比較した(図 3)。この結果より D_o = 7.5 × 10⁻⁹ cm²/sec, Km_o = 0.10 mM で膜厚が 0.5 μm ~ 1.0 μm の範囲内でセンサ応答をほぼ予測することが可能であることが示された。④ 得られたパラメータをもとにバッファー濃度のセンサ出力に及ぼす影響についてシミュレーションを試みた。(図 4)

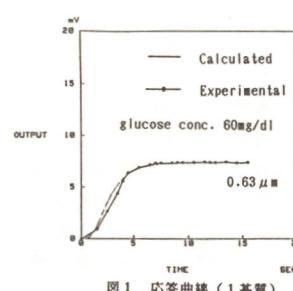


図 1 応答曲線 (1 基質)

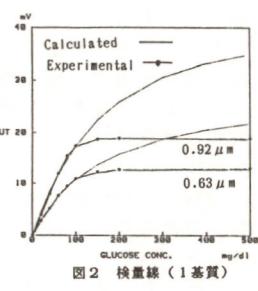


図 2 検量線 (1 基質)

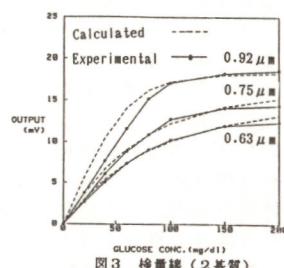


図 3 検量線 (2 基質)

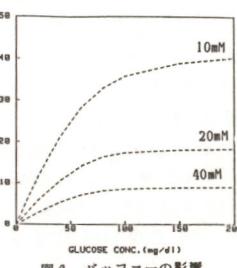


図 4 バッファーの影響

A. SAITO, J. KIMURA, S. NAKAMOTO, N. ITOH, T. KURIYAMA

ポリチラミン膜修飾電極を用いた酵素免疫センサ

B214 (熊本大・工, 化学及血清療法研究所) 谷口 功, 江口晴彦, ○辻 一郎, 安河内一夫, 宇野木正憲*

1. 電解重合高分子修飾電極は、機能性電極として注目されている。この電解重合高分子膜は、電解方法、電解条件等を変えることで物理的・電気化学的性質や構造の異なる膜を容易に作製できる。本研究では、チラミンの電解重合条件を制御することでポリチラミン修飾電極を用いた電流応答型高機能酵素免疫センサを作製した。

2. 高分子修飾電極は、Pt線 ($\phi=0.5, l=5 \text{ mm}$) 上に、チラミンを電解重合して得た。抗原・抗体体系として、human IgGとヤギ抗血清より得たanti-IgG、また、標識酵素としてグルコースオキシダーゼ (GOD) を用い、酵素反応で生成した過酸化水素を電極上で直接amperometricに検出した。測定は、グルコースを含むリン酸緩衝溶液 (pH 7.0) 中で行った。

3. アルカリ-メタノール (NaOH-MeOH) 溶液からポリチラミン修飾電極を作製し、この電極のアミノ基にペブチド縮合法でanti-IgGを結合させた。この免疫電極上で、IgGと GOD標識IgGとを競合的に免疫反応させた後、グルコース存在下で生成した H_2O_2 の電流応答からIgG量を評価した。 H_2O_2 に対する電流応答は非常に速く10秒以内で安定した (Fig. 1)。またTween-20等の界面活性剤を使用することでポリチラミン電極へのGOD標識IgGの非特異吸着をかなり抑制できた。この電極は、約100 ng/ml以上のIgGの検出が可能である (Fig. 2)。

一方、ポリチラミン膜を H_2SO_4 水溶液、NaOH水溶液から電解重合修飾し、同様の検討を加えたところ、① 酸性水溶液から得たポリチラミン膜は、他の膜に比べ膜表面の凹凸が激しく (表面

積增加) H_2O_2 に対する電流応答が10倍以上大きくなかった。しかし、GOD標識IgGの非特異吸着を完全に抑えることが困難になる。② アルカリ水溶液から得たポリチラミン膜は、アルカリ-メタノール溶液から得た膜とほぼ同等の応答を示す。そこで、酸性水溶液から得たポリチラミン膜の上にアルカリ-メタノール溶液からのポリチラミン膜を重合し、大きな表面積を保ちつつ非特異応答の小さなポリチラミン膜で表面を覆ったところ ng/ml レベルのIgGが検出できる高感度免疫センサが得られた。

以上、電着条件を変えることで電解重合高分子膜の性質の異なるポリチラミン膜を作製することができ、ポリチラミン膜を利用した免疫センサの高機能化が可能であることが明らかになった。

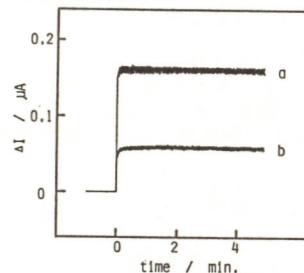


Fig. 1 Response curves of the anti-IgG immobilized PTy electrode on adding: (a) IgG-GOD, (b) 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ IgG + IgG-GOD.

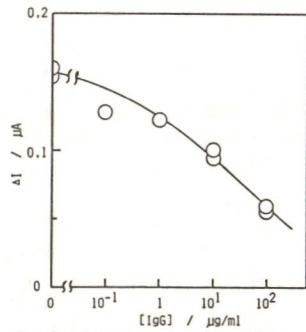


Fig. 2 Calibration curve of the IgG sensor

I. Taniguchi, H. Eguchi, I. Tsuji, K. Yasukouchi, M. Unoki

磁性細菌粒子を用いた免疫センサー

B215 (東京農工大・工) 橋本 幸二、中村 徳幸、松永 是*

1. 走磁性細菌の合成する磁気微粒子は粒径が約1000 Åと小さく形状も均一であり周囲を有機薄膜に覆われている等、優れた面が多い。演者らはこれまで走磁性細菌より分離した磁気微粒子に酵素¹⁾、抗体を固定化し、光ファイバーを組み合わせたグルコースセンサ及び微量な抗原の検出等に応用してきた。今回は磁性細菌粒子を抗体固定化担体として用い、新しいフルオロイムノアッセイ法を開発し迅速なマウスIgGの測定を行った。

2. 走磁性細菌は汚泥中で培養し、磁石で集菌した。磁気微粒子は、菌体を0.2%リゾチームと1時間反応させ細胞壁を溶かした後、5MNaOHで12時間処理することで分離した。次に磁気微粒子を覆う有機薄膜にグルタルアルデヒド処理を行い、直接FITC結合抗マウスIgGを固定化した。この磁気微粒子をGVB緩衝液に超音波分散させ、種々の濃度になるようにマウスIgGを添加し抗原抗体反応を行った。さらに、磁場をかけ磁気微粒子の凝集を促進させた。反応後、磁気微粒子は0.2% Tween20を含むGVB緩衝液 (ゼラチン 1%) に分散させた。測定は、抗原抗体反応で磁気微粒子が凝集することによる蛍光強度の減少を測定することを原理とした。蛍光強度は分光蛍光光度計で測定を行った。

3. 走磁性細菌から分離した磁気微粒子へのFITC結合抗マウスIgGの固定化量は263 $\mu\text{g}/\text{mg}$ で、比較に用いた人工のマグネタイト (1000 Å) の63 $\mu\text{g}/\text{mg}$ に比べ非常に高かった。この抗体固定化磁気微粒子を用い抗原抗体反応の最適条件の検討を行ったところ、温度37°C、pH 8.3の時、最も抗原抗体反応による磁気微粒子の蛍光強度減少値が大きくなかった。反応時、磁場をかけ磁気

微粒子を凝集させると反応時間が短縮された。また傾斜磁場よりも平行磁場の方が効果が大きかった。3 KGaussの磁場をかけた時、10分程度で反応が定常に達した。測定は蛍光強度が安定する15分後の値で評価した。さらに、非特異的な蛍光強度減少と抗原抗体反応による蛍光強度の減少値の差を明確にするために、蛍光測定時にゼラチンを加えた。その結果、ゼラチン濃度が1%の時、非特異的凝集による蛍光強度の減少値と抗原抗体反応による凝集に基づく蛍光強度の減少値の差が最も大きくなつた。以上得られた諸条件をもとにマウスIgGの測定を行つた。抗体固定化磁気微粒子100 μg を用いマウスIgGの濃度を変化させたところ、相対蛍光強度とマウスIgG濃度の関係は1.0-100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で良い直線性を示した (Fig.)。これに対し、マウスIgE、ヒトアルブミンの場合には非特異的な凝集のみで抗原抗体反応に基づく蛍光強度の減少は全く見られなかつた。このように、蛍光物質結合抗体を固定化した磁性細菌粒子を用い、磁気的に反応を促進させることで非常に微量な抗原の迅速な測定が可能であることが示された。

1) T. Matsunaga and S. Kamiya,
Appl. Microbiol. Biotechnol., 26, 328 (1987)

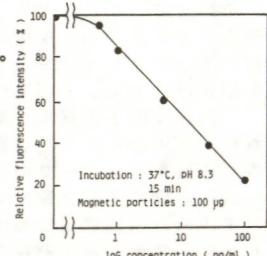


Fig. Calibration curve of mouse IgG using FITC conjugated anti-mouse IgG immobilized on magnetic particles.

K. Hashimoto, N. Nakamura, T. Matsunaga

(松下テクノリサーチ, 松下電器*) ○村上義樹 池田吉紀 平尾久仁雄 棚橋正和 岡田寿明*

1. 緒言

磁気テープ、フロッピーディスク等の塗布型磁気メディアの特性を決定する因子の中で、磁性塗料中の磁性粉の分散性は最も重要なものの一つである。しかし、磁性塗料状態での分散性を評価する方法については、まだ十分な検討がなされていない。本研究は、VSMによるサブミクロンの磁性粉を含む磁性塗料の分散性評価法について検討した。

2. 方法

弱磁場(0～100 Oe)を磁性塗料に印加した際の磁性塗料の磁化測定装置を作製した。図1に作製した装置のブロック図を示す。磁化測定の原理はVSMと同じで、印加磁場は空心コイルで発生させた。磁性塗料は、磁性粉が $\text{Co}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ でBET値 $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを各種樹脂および溶剤と混ぜ分散機で分散させたものを用いた。磁性塗料の磁化強度は、磁性粉の飽和磁化に対する比で基準化し、各試料の分散性の比較を行った。

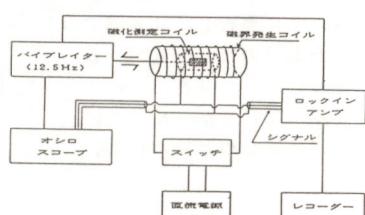


図1 磁化測定装置のブロック図

Y. Murakami, Y. Ikeda, K. Hirao, M. Tanahashi, K. Okada

3. 結果

図2に、磁性塗料に50 Oeの磁場を印加した時の、経過時間と塗料の磁化の関係を示す。試料は樹脂の種類を変えたもの3種を選んだ。50 Oe程度の弱磁場では、塗料中の磁性粉の磁気モーメントは、粒子内で反転することは出来ず、粒子が印加磁場方向に回転することになる。また、完全に一次粒子に分散している状態では100ボイズの高粘度中でも磁場を印加してから約5秒程度ですべて配向する理論結果が得られた。実験ではAのように磁場を印加してすぐに磁化強度が立ち上がり、強度の大きい値で一定値を示すものがあった。これは、分散の良いものと考える。一方B, Cのように磁場を印加して数分たっても除々に磁化強度が増大するものもあり、これらは、磁性粉の凝集体を意味していると考えられた。また、印加磁場強度に対する塗料の磁化の関係についての検討を行い、磁性粉の凝集状態に関する知見を得ることが出来た。

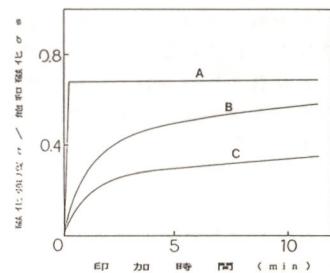


図2 50 Oe印加時の磁化強度

B306

VSMによる磁性塗料の分散性評価（II）

(松下テクノリサーチ, 松下電器*) ○池田吉紀 村上義樹 平尾久仁雄 棚橋正和 岡田寿明*

1. 緒言

磁気テープ用磁性塗料の分散性評価法には、塗料に弱磁場印加時の磁化強度を測定する塗料状態での磁性粉の分散性評価法と、従来からの評価法である塗料中の磁性粉への樹脂の吸着量、塗膜状態での分散性評価法とがあり、これらの相関性について検討した。

2. 方法

塗料状態での分散性評価法は、50 Oeの磁場印加1分後の塗料の磁化強度を測定することにより行なった。また、従来からの評価法は、塗料中の磁性粉への樹脂の吸着量測定、塗膜状態での光沢度測定・角形比測定・透過電子顕微鏡（以下TEMと略す）観察により行なった。尚、角形比測定の試料は、塗料をベースフィルムに塗布後 1.5 kOe の強磁場で配向・乾燥させたものを用いた。

3. 結果

図1に塗膜状態での角形比と塗料状態での弱磁場印加時の磁化強度との関係を示す。図1のA, B, Cは、樹脂の官能基がそれぞれ $-OH$, $-NO_2$, $-SO_3Na$ である。またA-1, A-2は、同じ樹脂溶媒系で分散条件を変えたものである。

磁化強度の強さは、 $-SO_3Na > -NO_2 > -OH$ の順であり官能基の違いによって磁性塗料の分散性に違いがあること、ならびに磁性粉に対する樹脂の吸着量が、 $A + B + C = 0.60 + 1.40 + 2.10 (\text{mg}/\text{m}^2)$ であり分散性の良

いものほど磁性粉に対する樹脂の吸着量が多いことが判った。また、同一の官能基をもつ樹脂溶媒系では、分散時間と共に磁化強度が強くなり、そしてTEM観察からも磁性粉の凝集体が少なくなっていることが判った。

図2に塗膜状態の光沢度と塗料状態の磁化強度との関係を示す。磁化強度と光沢度との相関性は、角形比ほどはなかった。これは光沢度の値が、塗膜表面の光の反射を表しているため、表面の凹凸が大きな因子になっており、溶剤の揮散などの乾燥条件に大きく影響され、

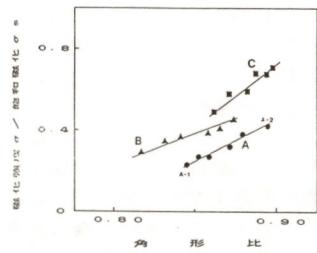


図1 磁化強度と角形比

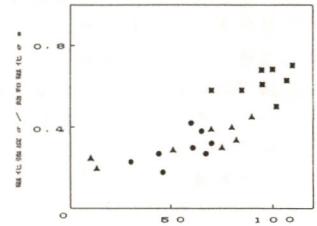


図2 磁化強度と光沢度

塗料の分散状態を正確に測定できていないためと考える。

以上、磁性塗料に弱磁場を印加して磁化強度を測定することにより、塗料の分散性を評価でき塗膜状態の角形比を推定できることが判った。

Y. Ikeda, Y. Murakami, K. Hirao, M. Tanahashi, K. Okada

架橋構造の異なる原料を用いたPPS膜の導電性

横浜国立大学工学部

上田 嶽， 中西和美

1. 目的

ポリパラフェニレンサルファイド(PPS)は、耐熱性、機械的特性に優れたエンジニアリングプラスチックである。またPPSはドープされていない状態で高い絶縁性のポリマーであるが、さまざまなアクセプターのドープによって、導電率が飛躍的に増大することが報告されている。しかしながら、PPSの架橋構造の違いの電気的性質に及ぼす影響にまで言及した研究はなされていない。本研究では、架橋構造の異なるPPSを出発原料として用い、それらから生成したPPS薄膜の電気的特性に及ぼす原料の架橋構造の違いの影響について、基礎的検討を行った。

2. 実験

原料PPSは、大日本インキ(株)製の直鎖型(V-1)、酸素架橋型(P-4)、並びに1・2・4トリクロルベンゼン架橋型(PR-09)を用いた。これらの原料は生成の過程でNaClを不純物として含むため、これを反復煮沸により完全に除去した後、薄膜生成に用いた。測定に用いたPPS薄膜は、それぞれのPPSパウダーを窒素雰囲気中において270°Cで加熱し、厚さ100μm以下に成形した。

これらの試料を用いて、赤外線吸収スペクトル、粉末X線回折、並びに導電特性の測定により比較検討した。

I. Ueda, K. Nakaniishi

3. 結果

赤外線吸収スペクトルからは、それぞれの原料PPSパウダーと生成薄膜の構造に変化がないことが確認された。また、直鎖型(V-1)、酸素架橋型(P-4)及びトリクロルベンゼン架橋型(PR-09)の赤外線吸収スペクトルによる顕著な違いは見られなかった。

Fig. 1にV-1、及びP-4薄膜の導電率の温度依存性を示す。明らかに活性化エネルギーに差が認められ、導電性に差異がある。この場合P-4が導電性が低いのは、酸素による架橋によって共役系が小さくなっているか、結晶性に差があるためと思われる。

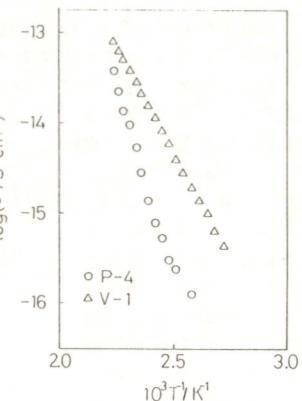


Fig. 1 导電率の温度依存性

SBN単結晶のフラックス法による育成

姫路工業大学 ○奥野 仁樹 坂本 千秋 藤井 知 杉江 他曾宏

1. 目的 SBN($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$)は、タンゲステン・ブロンズ型構造を有する強誘電性固溶体で、例えばSBN75($X=0.75$)の焦電係数は、 $\pi=0.31\mu\text{C}/\text{cm}^2/\text{°C}$ と非常に大きくなる¹⁾、焦電検出器への応用も可能である。その育成には一般に、チョクランスキーフ法(CZ法)が用いられるが、組成がコングルエント組成($X=0.61$)以外のとき、大きな結晶の育成は、非常に困難なものとなる²⁾。CZ法以外では、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Ba}_4\text{O}_7$ をフラックスとする高温溶液法が報告されている³⁾。本研究では、フラックスとしてより扱いやすいアルカリハライドを、原料として、コングルエント組成でないSBN50($X=0.5$)を用いSBN50単結晶育成を行った。

2. 実験方法 出発原料は、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 Nb_2O_5 を1:1:2のモル比で混合粉碎し、白金るつぼ中、1500°C、2時間で焼成により得た。その組成はX線粉末回折により $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ のSBNであることを確認した。これを粉碎、200メッシュ以下にし、所定量のアルカリハライドと混合後、白金るつぼに充填した。ここで用いたフラックスは、いずれも特級試薬のNaCl、KCl、LiCl、 CaCl_2 、 MgCl_2 、NaBr、KBr、KFの単独フラックスおよび、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1:1$)の混合フラックスである。原料とフラックスのモル比は0.02~0.05の範囲で用いた。これを、電気炉により所定の加熱スケジュールで加熱し所定温度で保持した後、キュリー温度以下である室温まで徐冷を行い、50°C以下の温水によりフラックスの除去を行った。得られた試料は、

X線粉末回折、電子線回折により同定し、偏光顕微鏡、位相差顕微鏡、および走査型電子顕微鏡(SEM)により形状観察を行った。

3. 結果 用いたフラックスの中で、X線粉末回折によりSBNが生成していると確認出来たものは、 NaCl 、 KCl 、 NaBr 、 KBr の単独フラックスおよび、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ 混合フラックスで、この場合、最大 $4.4 \times 2.1 \times 0.5\text{mm}$ に達する淡黄色の透明な板状晶が得られた。この結晶は、偏光顕微鏡で単結晶であることを確認した後、さらに電子線回折によりSBN単結晶であることを確認した。写真は、SEMによる、得られたSBN単結晶の写真である。写真から判るように、結晶の側面には、上の面上に平行にへき開面が見られる。結晶が大きくなると、この傾向は更にひどくなり、欠陥の多い結晶となる。そのため今回は、電気的諸定数を測定するまでには、至らなかつた。

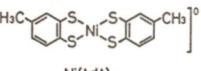
 $\text{SrCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2 \cdot \text{NaCl}$ 系混合フラックスにより得られたSBN単結晶

- 1) A.M.Glass, J.Appl.Phys., 40, 4699(1969).
- 2) R.R.Neurgaonkar et al, Mat.Res.Bull., 15, 1235(1980).
- 3) P.W.Whipps, J.Solid State Chem., 4, 281(1972).

1.目的: 導電性(半導性)、近赤外光吸収、可逆的レドックス反応等の特性を有するメタル-ビス(1,2-ジチオレン)錯体の薄膜化法とその薄膜特性について検討してきた。本報では電気化学的手法を用いた薄膜化法として¹⁾、電析法を中心に検討し、得られた薄膜の光-電気特性を報告する。

2.方法: ビス(トルエン-3,4-ジチオラート)ニッケル $[Ni(tdt)_2]$ (右式)のテトラブチルアンモニウム塩を常法に従い合成した。錯体の電析は、CH₃CN中、Ag/Ag⁺電極を基準電極とする定電位法により行なった。

3.結果: $[Ni(tdt)_2]^{+}$ の CH₂Cl₂ 中



でのサイクリックボルタモグラム(CV)には、-0.85、0.13 Vに、錯体の

価数がそれぞれ-2=1=0に対応する一電子の可逆な波が現われた。図1にCH₃CN中でのCVを示す。-2=1の範囲での掃引では[(a)]、一電子の可逆な波が現われたのに対し、0価になる電位まで掃引すると[(b)]、0→-1価の還元電流が観測されずまた-2=1の還元電流が増大した。この時、電位を0.13 V以上に保持すると、電極上に青緑色の析出物が観察された。この析出物は、元素分析、IR、電子スペク

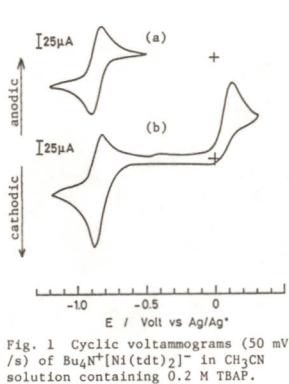


Fig. 1 Cyclic voltammograms (50 mV / s) of $Bu_4N^+[Ni(tdt)_2]^-$ in CH_3CN solution containing 0.2 M TBAP.

Masayoshi Watanabe, Ryoichi Ikezawa, Hironori Kamiyama, Kohei Sanui, and Naoya Ogata

トル測定の結果、0価錯体であることが確認された。電析膜のモルフォロジーは、電極電位に大きく影響された。0.8 Vで析出させた電析膜は、1 μmあるいはそれ以上の大きさの微結晶の堆積物であり光学的に不透明であった。これに対し

1.2 Vで析出させた膜の微結晶の大きさは0.1 μm程度に減少し、透明な薄膜を与えた。図2に

1.2 Vで電析した $[Ni(tdt)_2]^{+}$

薄膜の吸収スペクトルを溶液のスペクトルとともに示す。溶液の860 nm ($\epsilon = 3 \times 10^4$)に対応する強い吸収が電析膜にも見られた。

電析膜の室温における導電率は

$3 \times 10^{-9} S cm^{-1}$ あった。

AI/電析膜/Au型セルの電流-電圧特性は図3に示す様な

整流性を示し、870 nmの

単色光照射により光電

流の発生が観測された。

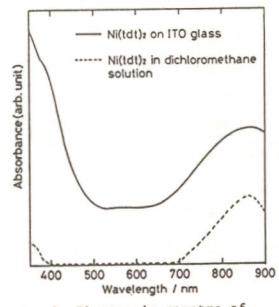


Fig. 2 Electronic spectra of $Ni(tdt)_2$ of electrodeposited film on ITO and CH_2Cl_2 solution.

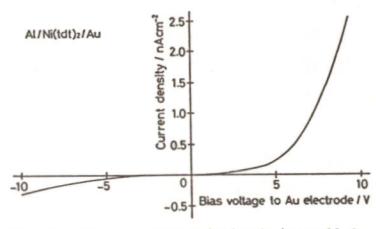


Fig. 3 J-V curve for Al/ $Ni(tdt)_2$ /Au cell in the dark.

- 1) M.Watanabe,
R.Ikezawa, K.Sanui,
and N.Ogata, Polym.
Prepr., Jpn., 36,
1910(1987).

ペロブスカイト型導電性セラミックス $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ の合成法と焼結性

(松下技研・横浜国大環境科学研究中心^{*}) 土屋宗次, 竹田武司, 関戸聰, 水崎純一郎, 桑山裕司, 田川博章

(1) はじめに 一般に機能性セラミックスは均質で高密度な焼結体として、できる限り低温でつくられることが望まれている。このためには焼結前の粉末を微粉化して粒径のそろったものをつくることが重要となる。例として、 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ を取り上げて、湿式混合法、共沈法、滴下熱分解法の3種の合成法の検討を行った。

(2) 実験 ①合成法 (i) 湿式混合法: 出発物質として、 La_2O_3 , $SrCO_3$, Co_3O_4 を用い、秤量後ボルミルを用いてエターネル中で粉碎混和する。(ii) 共沈法: 出発物質を秤量後、硝酸水溶液に溶解する。沈殿液をエターネル、しゃく離と水から作製して、硝酸水溶液を徐々に滴下する。生成した沈殿物をろ過後、乾燥処理を行う。

(iii) 滴下熱分解法: 前記の硝酸水溶液を500~600°Cに加熱して密閉気室に小滴にして滴下して熱分解する。②焼成 (i) 仮焼: 800~900°C, 2~10H (ii) 本焼: 仮焼後の粉末を粉碎後13mm²/1mm²のペレットを作製して1000~1300°Cで2H以上の処理を行う。

③評価: SEM観察、X線測定、織み及び密度の測定

(3) 結果 仮焼あるいは滴下熱分解後粉碎処理を行った粉末のSEM写真を右に示す。湿式混合法の粉末は粒径が4~5μmと1μm程度のものが混じっている。共沈法のものは粒径が0.3μm程度のものが均一につくられている。滴下熱分解法のものは粒径が0.1μm程度の小さなものが得られるが、凝集化しがちいためか、粒径が5μm程度までも2次粒子化している。X線測定結果をFig.1に示すが、滴下熱分解では600°C熱処理で、共沈法では800°C、湿式混合法では900°C処理でペロブスカイト

型構造になることがわかった。焼結密度としては、共沈法のものが1100°C, 2H処理で理論密度の90%以上のものが容易に得られるが、他の2法では1300°Cで長時間処理を行っても90%以上のものは得られにくかった。

(湿式混合法)

(共沈法)

(滴下熱分解法)

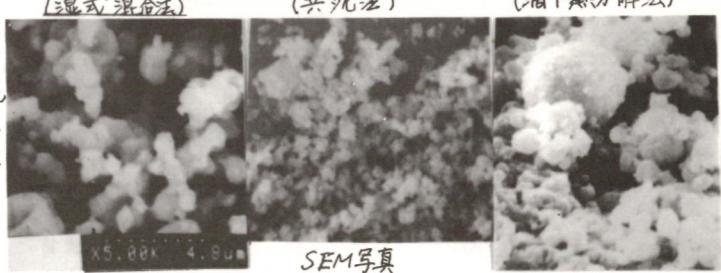
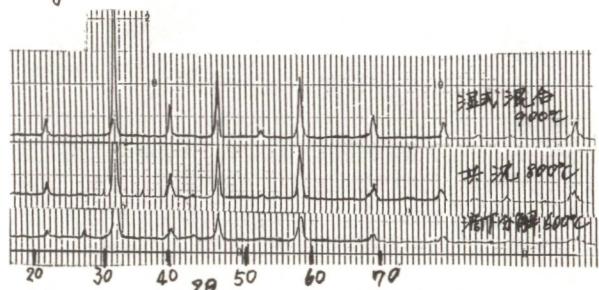


Fig. 1 X線回折パターン



ペロブスカイト型導電性セラミックス $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ の焼結性と電気的性質

(松下技研・横浜国大環境科学研究所) 土屋宗次, 竹田武司, 戸田聰, 水崎純一郎, 荒井佳英, 田川博章*

(1) はじめに ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ はセラミック材料、電極材料として注目されている。導電特性が前講演の3つの合成法によってつくられる焼結状態によりいかに影響をうけるかの検討を行った。

(2) 実験 ①導電率測定: 前講演のようにして作製したペレットを4端子法により測定を行った。②密度測定法: ペレットの直径、厚さ、重さを測定することにより求めた。

(3) 結果 3つの合成法によりつくられた焼結体の密度と導電率の関係を Fig.1 に示す。理論密度を 6.452 g/cm^3 、その際の導電率を $\sigma_0 = 2500 \text{ S/cm}$ として、気孔率と σ/σ_0 (σ : 焼結体の導電率) の関係をみると Fig.2 のようになる。写真にて共沈法と清下熱分解法で得られたものの 1300°C 处理を行った焼結体の断面を示す。写真より清下熱分解法の場合、粒成長は十分でないが大孔が残存しているのがわかる。また、この焼結過程で SEM により観察を行ってみると、3合成法により異なることがわかった。Fig.1 の結果をみると、導電率の変化は合成法による影響の焼結体の形状よりも焼結密度と一次的な関係にある。Fig.2 の関係について、気孔の形状と導電率の関係のモデルが提案されているが²⁾、我々は焼結体の形状よりのモデルを見て検討を行っている。

リューベン内、高橋、佐木、室井協、89 104 (1981)

2) H.J. Juretschke et al., J. Appl. Phys. 27 838 (1956)

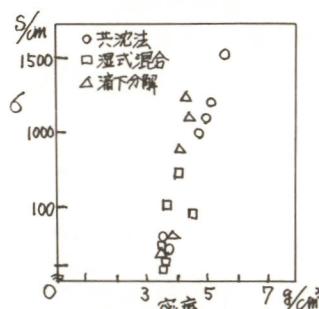


Fig. 1 焼結密度と導電率の関係

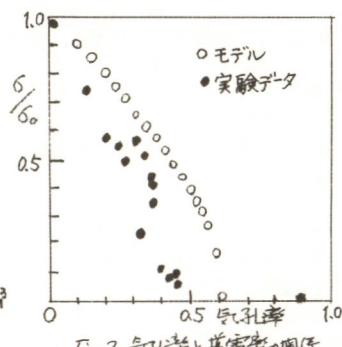
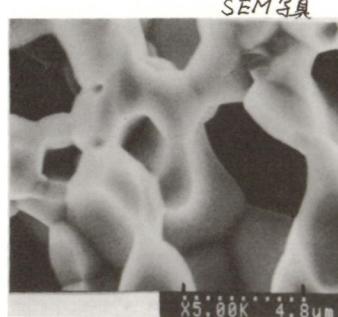
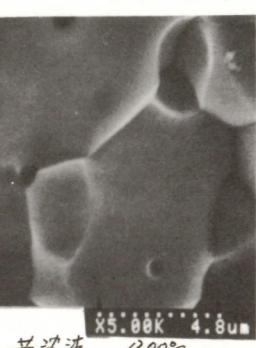


Fig. 2 気孔率と導電率の関係

清下熱分解法 1300°C 共沈法 1300°C

S.Tsuchiya, T.Takeda, S.Sekido, J.Miyasaki, Y.Arai, H.Tagawa

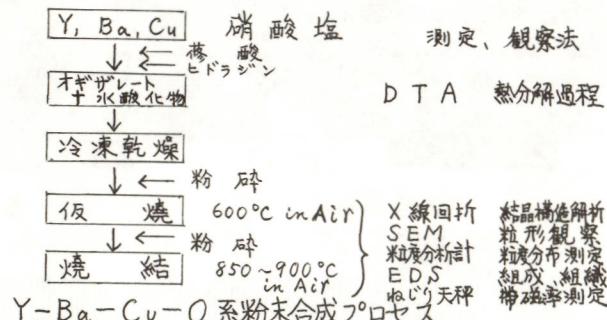
高温超伝導体 $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 系酸化物粉末の作製

名工試 ○平林宣洋 中川一兵 ナコバント土井道雄 名大工 松井尚之 伊藤進 堀木幹夫

1. 目的

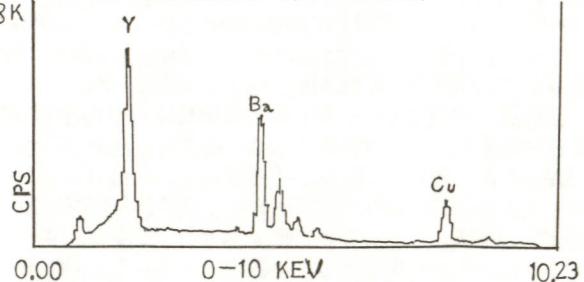
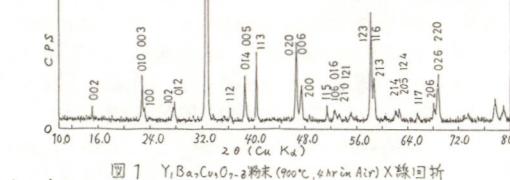
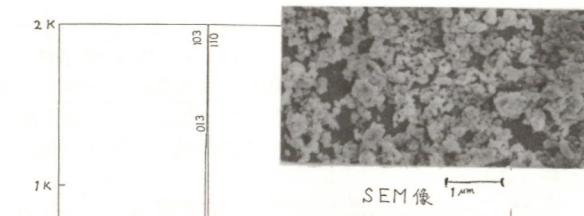
微細粒子粉末を作る方法の1つに共沈法が知られているが、本系の場合、3つの元素 (Y , Ba , Cu) の共沈条件が不揃いのため、組成の均一化、組成制御が難しいことがある。磷酸による共沈法にヒドロジン還元剤を用いる沈殿を加えた $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-\text{O}$ 系粉末合成法について検討し、粉末の粒度、結晶構造、組成、反磁性帶磁率などを調べた。

2. 方法



3. 結果

粒子径 $0.2\sim0.5 \mu\text{m}$ の粉末が得られ、適正熱処理温度は $850\sim950^\circ\text{C}$ 、 950°C 以上で相分離が顕著になり、不純物相の生成、粒成長がある。 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 粉末の格子定数は $a=3.729$, $b=3.894$, $c=11.681 \text{ \AA}$ であった。

図 2 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の EDS スペクトラム

Y. Hirabayashi I. Nakagawa M. Doi H. Matsui S. Ito M. Horiki

Y-Ba-Cu-O系粉末及び焼結体の電磁気的性質

名工試〇中川一兵 平林宣洋 ナコペイント工井道雄 名工 松井尚元 伊藤進 堀木幹夫

1. 目的

共沈法で合成したY-Ba-Cu-O系($Y_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}\cdot F$)の粉末の帶磁率、焼結体の電気抵抗率及び帶磁率(77~200K)の測定結果を述べる。

2. 方法

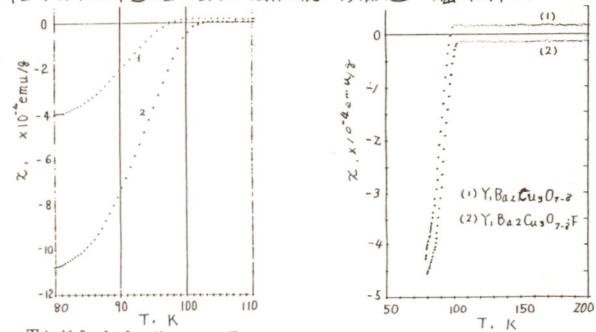
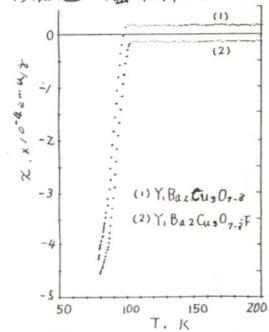
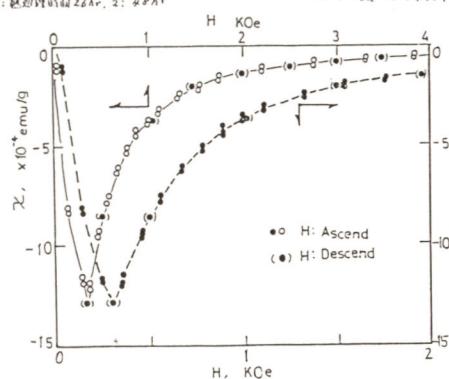
2.1 粉末測定試料 仮焼粉(600°C, ~4hr in Air)を入れ、電気炉で熱処理(900°C, 5hr, 26hr, 48hr in Air)した後、炉冷した粉末についてX線回折、ねじり天秤を用いた直流Faraday法で帶磁率を測定した。

2.2 焼結体測定試料 仮焼粉末を金型を用いてプレス成形し、電気炉で焼結(900°C, 5hr in Air)させた後、ダイヤモンドカッターで $3 \times 3 \times 2$ mm角柱試料にした。この試料について、管状炉で再熱処理(900°C, 5~30hr)した後、酸素気流中(約1気圧)300°Cで5時間アニーリングした。各ステップ毎に電気抵抗及び磁気測定を行い、抵抗率及び帶磁率を求めた。

3. 結果

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 粉末について、熱処理時間と帶磁率との関係を図1, 2、マイスナー効果(LNT)の測定結果を図3に示した。 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 焼結体の再熱処理時間10hr, 20hr, 30hr(積算値)+アニーリング後の比抵抗 ρ は各々1.6, 1.2, 0.7mΩcm(100K)、 T_c は各々9K, 95, 97K(onset)、帶磁率 χ は各々(-0.38, -0.42, -10)x10⁻⁴emu/gである。

Ippei NAKAGAWA, Yoshihiro HIRABAYASHI, Michio DOI, Hisayuki MATSUI, Susumu ITO, Mikio HORIKI

図1 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 粉末の χ vs. T図2 Y-Ba-Cu-O系粉末の χ vs. T図3 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 粉末の χ vs H (77K)

各種形状の超伝導体の作製

東京理科大学理工学部 ○小浦延幸, 藤本延和, 御厨裕司, 石田興太郎, 熊澤伸太郎

1. 目的 セラミックス超伝導体の一般的な作製法は、十分混合粉碎した原料の仮焼を行ない、それを再び十分粉碎の後プレスして本焼を行なっている。このプレス段階に電気泳動電着法を応用するなら、寸法精度よく、しかも色々な形状の超伝導体の作製が可能となるはずである。

2. 方法 仮焼(880°C)セラミックス超伝導体用材を十分に微粉碎し、その粉1.5gをアセトン特級試薬300ml中にヨウ素(0.2~10g/l)とともに加え、超音波洗浄器で十分懸濁させた後、陽極をPt線として、陰極試料上に析出させた。この泳動電着したサンプルの本焼は、3hで940°Cまで昇温し6h保持後、6hで450°Cまで下げて4h保持、そして4hで常温に下げる。なお、超伝導の判定はX線回折、LCRメーターによる自己誘導インダクタンス、デジボル(0.01μV感度)による抵抗測定により行なった。

3. 結果 仮焼と本焼の間に泳動電着を行なうこととしたが、まず線材について検討を行なった。はじめに電解時間と電着量の関係を求めたところ、45~50秒までは電着量が急上昇するが、それ以降上昇はごくゆるやかになることが分った。そこで電解時間は1分間、浴攪拌ありとして、浴電圧の影響を検討した。電着厚さ、電着量ともに(Fig. 1)、電圧とともにかなり急激に上昇し、700V、1分間では電着厚さは520μmに達した。

ついで、これらのサンプルの本焼を行なった。本焼後はがし取ったサンプル粉のX線回折パターンは、完全に超伝導を示す $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (x=0.1~0.2)の回折パターンとまったく一致する結果が得られた。そこで、マイスナー効果を検討するため、上

と同様のサンプルについて磁化率の測定を行なったところ、93Kから急激に反磁性を示し、超伝導体となっていることが確認された。そこでさらに、φ0.7mmのAg線上に150μmのサンプルをコーティングしたものについて、10mAの定電流で電気抵抗変化を測定した(Fig. 2)。約90Kまではほぼ下地のAgの電気抵抗変化を示しているが、それ以下ではコーティング物が超伝導を示すために電流はこの部分を流れ、抵抗は0を示した。なお、0.3μmのAgコーティングした Al_2O_3 セラミックス上に超伝導体をコーティングした物も、超伝導を示した。

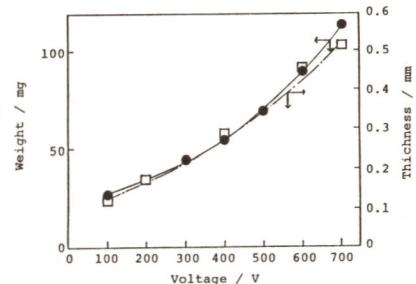
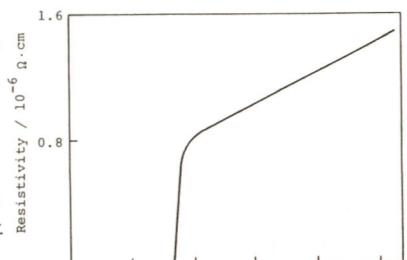
Fig.1 Relationship between the applied voltage and the amount and thickness of the deposit for the electrophoretic deposition. Time: 1min, Area: 1.9cm², Room temperature, φ0.7Ag wire, Electrolyte: Acetone + 0.2% I₂

Fig.2 Resistivity-temperature characteristic.

高温酸化物超伝導体開発の現状

BS 1

東京理科大学理工学部 笹木和雄

これまで発見された高温酸化物超伝導体は、表1に示したように、ペロブスカイトに関連した結晶構造で、そのBサイトを銅イオンが占めているという点では共通している。

表 1

超伝導体	T_c (K)	結晶構造	次元性
$(La_{1-x}M_x)_2CuO_4-y$		K_2NiF_4 型	2次元性
M = Sr	40K		
= Ba	30K		
= Ca	20K		
$Ba_2LnCu_3O_{7-\delta}$	80K	酸素欠損三層構造 ペロブスカイト	2次元性
Ln = Y, La, Nd Sm, Eu, Gd Dy, Ho, Yb Lu			
Bi-Sr-Ca-Cu-O	110K	完全に決定されて いないか、ペロブ スカイト構造の層 と Bi-0 層との交互に 積層されたもの	2次元性

Tl系が115Kの T_c を与えるとの報告がある。

従って高温酸化物超伝導体はペロブスカイトを基礎として考えると考え易い。

ペロブスカイト ABO_3 の結晶構造はBを取りかこむ正八面体が隣の八面体と酸素を共有する型で接続した構造、8個の正八面体のつくる隙間をAイオンが占有している。AサイトとBサイトではAサイトの方が隙間が大きいので、Aサイトはイオン半径の大きい陽イオン（アルカリ土類金属イオン、希土類イオン、アルカリ金属イオン、 Pb^{2+}, Bi^{3+} ）が占める。Bサイトイオンの代表的なものは、3d遷移金属イオン、 Ae^{3+} などである。ペロブスカイト構造はAO面とBO₂面とが交互に積層された構造である。もしAO面を一枚余分に挿入しに挿入しAO-BO₂-AO-AO-BO₂のように積層し、[110]方向にせん断すれば K_2NiF_4 型構造となる。また $Ba_2YCu_3O_7$ の構造では、BaとYがAサイトを占める。ただし、その配列は規則的でBa面とY面とがBa-Y-Baの繰り返しになる。また理想的なペロブスカイトにくらべ、酸素が2/9抜けているがY面上の酸素は完全に抜けている。高温になると、Cu(I)面の酸素が更に抜けると同時に、残った酸素の配列も不規則となる。 $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ 系の超伝導体には T_c が110K, 80Kのものがあるが、まだ単離されておらず、組成・構造も確定されていない。しかし、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 誘電体などとの類似から、構造としては、(Sr,Ca)とCuをそれぞれA、Bサイトに有するペロブスカイトの層と Bi_2O_2 の層とが交互に積層した構造になっていることは間違いないと思われる。以上、三つの型の超伝導体は、いずれもペロブスカイトに2次元性を持たせた構造になっている。

3d遷移金属イオンがBサイトを占め、そのトータルスピ

ンSが0でない場合には、遷移金属イオンの混合原子価状態が出現し、電子導電性が生ずる。このような導電性ペロブスカイトをつくると、図1のようになり、三つのグループに分類できる。第一のグループは $RuO_3, SrVO_3$ のように、導電率 σ が $10^5 S cm^{-1}$ 程度と高く、その温度係数 $d\sigma/dT$ が負でいわゆる金属導電性を示すものである。第二のグループは $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ のように、導電率は室温ではあまり大きくなく、 $d\sigma/dT$ は正でいわゆる半導体的性質を示すものである。第三のグループは第一のグループと第二のグループの中間に位置し、 σ が $10^2 \sim 10^{-3} S cm^{-1}$, $d\sigma/dT$ が0に近いものである。これまで見出された高温酸化物超伝導体はいずれも第三グループに分類されるものである。

ペロブスカイト型酸化物の導電性はBサイトを占める3d遷移金属イオンの種類とその混合原子価の平均値数によって変化する。超伝導の見出された3d遷移金属イオンの中では銅イオンの中では銅イオンがこれまで最も高い臨界温度を持つ超伝導体を与えている。銅イオンの一部を他の遷移金属イオンで置換すると、導電率は低下し、 T_c は低くなる。銅イオンの平均値数は、酸素処理及びAサイトイオンを異種原子価イオンによって置換することによって制御される。 $(La_{1-x}Sr_x)CuO_4$ では銅の平均値数2.16, $Ba_2YCu_3O_7$ では2.29で最高の T_c を持つ。また、これらの酸化物の常伝導相でのキャリー濃度は $10^{21}/cm^3$ の桁で、易動度は $1 cm^2 V^{-1} S^{-1}$ の桁である。

超伝導セラミックスにおける材料、装置の課題

早稲田大学 理工学部 材料工学科 一ノ瀬 昇

1.はじめに

超伝導セラミックスが発見されて一周年を迎えた。90Kという臨界温度(T_c)の高さから液体窒素温度で超伝導現象を利用することができます。産業界に及ぼすインパクトは計り知れないものがあると、この一年間、基礎研究、応用研究の両面から精力的な研究開発が進められてきた。この1月には金材研で Bi-Sr-Ca-Cu-O系の新しい材料の発見もなされ、超伝導セラミックスの奥行きの深さを考えさせる。この一年、物性の研究がいろいろの面から進められ超伝導機構の解明は着実に進んでいると考えられるが、材料的には従来の超伝導材料に比較するとさほど進歩しているとは思えない状態にある。超伝導材料のデバイス化を考えると、線材化し電流を流さねばならない。ここに合成法の難しさがある。以下、超伝導セラミックスにおける材料、装置の課題について述べる。

2.超伝導セラミックスの特徴

高温超伝導セラミックスとして現在見つかっているものは、 T_c が40K近くの $(La, Sr)_2 CuO_4$ 系¹⁾、90Kの $YBa_2 Cu_3 \cdot O_{7-\delta}$ 系²⁾と最近見つかった100Kの $BiSrCaCu_2 O_x$ 系³⁾の三種類である。その中で具体的に実用化が進められているのは90Kの $YBa_2 Cu_3 O_{7-\delta}$ 系である。

従来の超伝導材料に比較して特徴的な点は、(1) T_c が90-100Kと極めて高いこと、(2) 上部臨界磁場 H_{c2} が50T以上と高いこと、(3) 結晶の異方性に基づいて臨界磁場が結晶軸の向きによって大きく異なること、(4) 電子対の相関距離を示すコヒーレント長が6~30Åと異方性があって、しかも短いこと、(5) 電気抵抗にも異方性があること、(6) 酸化物であり機械的特性が弱いこと、(7) 臨界電流の歪み効果が大きいこと、(8) 超伝導特性が酸素濃度に強く依存すること、等である。

超伝導セラミックスの物性値はいろいろと報告されているが、どれが真の値かはっきりしないものが多い。それは、この材料が物質的にも材料的にも未知であって、今後、解明は進むであろうが、ここしばらくは大きな変化は望めないであろう。

3. 臨界電流密度

実用線材で重要なことは、高い磁場下で臨界電流密度 J_c が大きいことである。磁場中で超伝導体に電流を流すと磁束と電流との相互作用で磁束にローレンツ力がかかる。その力によって磁束が動くと超電力を生ずる。起電力ができる

と電気的損失を生じて超伝導電流を流すことができなくなる。したがって、高電流密度の超伝導電流を高い磁場まで流すためには磁束を動かさなくするため、磁束をピンニングするためのピンニングセンターを超伝導体中に導入すればよいことになる。従来の超伝導体の場合、合金系では析出物や格子欠陥を、金属間化合物では結晶粒を小さくして結晶粒界を用いている。

ピンニングセンターの大きさは、コヒーレント長に依存する量なので、超伝導セラミックスのように6~30Åと短いと、結晶粒界の制御もこの程度で行わなくてはならないのでかなり難しい技術となる。

現在、線材化技術としては、(1) 粉末法による線材加工法、(2) 金属シース線法、(3) 押出し成型法、(4) 溶融法、(5) 薄膜化による線材作製法、等がある。バルクでは、銀シース線を用い、加工後に銀シースを除去して熱処理することによって 11,000A/cm²という今までの最高の電流密度が報告されている。また、薄膜では $J_c \sim 10^6 A/cm^2$ のものも得られており、開発当初に比べればかなりのレベルまで向上してきている。

4.おわりに

超伝導セラミックスの研究はまだ始まったばかりである。まだまだ新しい材料が出てくる可能性もある。超伝導技術は1911年から、超伝導材料技術、構造材、冷却技術、超伝導マグネット技術、超伝導電磁現象の理論的研究が一体となって地道に発展してきたものである。超伝導技術は常に連続的に成長している。それに比べて超伝導材料技術はどちらかというと不連続的である。材料が変われば加工性、合成法が極端に変わってしまう。新しい材料技術の創製と超伝導技術の変革が行われてはじめて新しい超伝導技術が生まれる。超伝導セラミックスの研究は長い目で見ながら、従来の超伝導材料の開発と同時に進めていく必要があろう。

【文献】

- 1) J.G.Bednorz et al.: Z.Phys. B64 189 (1986).
- 2) M.K.Wu et al.: Phys.Rev.Lett. 58 911 (1987).
- 3) H.Maeda et al.: Jpn.J.Appl.Phys. 27 L209 (1988).

東京工業大学・工業材料研究所 鯉沼秀臣

酸化物高温超伝導体の実用化は、線材への加工や臨界電流密度に困難な問題を抱えているエネルギー分野より、高J。単結晶膜もすでに作製されているエレクトロニクス分野において先に実現されると考えられる。しかし液体窒素温度での使用を想定した高集積化超伝導デバイスの開発には、未だ多くの研究開発課題を残している。特にエレクトロニクス応用の基本となるジヨセフソン接合素子の作製に向けた、薄膜形成とその微細加工技術の開発は、最も重要な問題と言えよう。

1. 超伝導エレクトロニクスデバイス

超伝導エレクトロニクスにおける素子は、基本的にジヨセフソン効果を利用する。ジヨセフソン素子は、2つの超伝導体を相互作用させる接合構造を有し、トンネル型とブリッジ型に大別できる。素子の動作特性や高集積化の観点から、絶縁膜を2枚の超伝導膜でサンドイッチした構造のトンネル型の開発が目標となる。酸化物超伝導体のコヒーレンス長は1~数nmとされ、絶縁膜の厚みをこの程度に制御する必要がある。すなわちトンネル型ジヨセフソン素子の作製には、非常に平坦な超伝導膜の上に、10A程度の絶縁膜を均一に形成し、さらに超伝導膜をas-grownに積層し、界面特性を保持する技術が第一に要求される。また素子の微細化、高集積化を図るために微細加工プロセスの開発も重要である。

2. 薄膜化技術

2-1 低温製膜のニーズ

40K級のLaSrCuO(LSCO)系、90K級のBaYCuO₃、120K級のBiSrCaCuOのいずれも、バルクの超伝導体は、850°C以上の高温熱処理によって高T_c化する。しかし基板という異物の上に形成される膜では、高温プロセスは以下のような問題を生じる。

(1) 熱膨張率の違いによるクラックやひずみの発生
(物理的相互作用)

(2) 基板材料との反応(化学的相互作用)

前者については、代表的な超伝導酸化物と基板材料の熱膨張を測定し、クラックの発生や構造変化との関連を比較検討する。後者については、超伝導体と基板物質の粉末を混合し、熱処理前後の交流帯磁率の相対変化を見ることによって、反応の定量的評価を試みる。

2-2 低温プロセスの方法

平坦でかつ高T_cの超伝導膜を、低温(<500°C)でas-grownに成長させるには次のような問題を設定し、その解を得る方法や条件を考えていく必要がある。

- (1) 低温結晶化
- (2) 表面マイグレーションの促進
- (3) 酸素不定比量の制御
- (4) 超伝導膜の選択的加熱

各種製膜条件における結晶化温度の正確な測定と低溫化因子の探索、バロブスカイトをベースにする超構造発生の原因解明と膜における加速、酸素の活性化、レーザーによる膜表面の局所的加熱などが、具体的な研究の対象となろう。

(1)~(3)に関連する方法の一例として、スパッタリング膜の形成におけるUV照射効果を図1に示す。

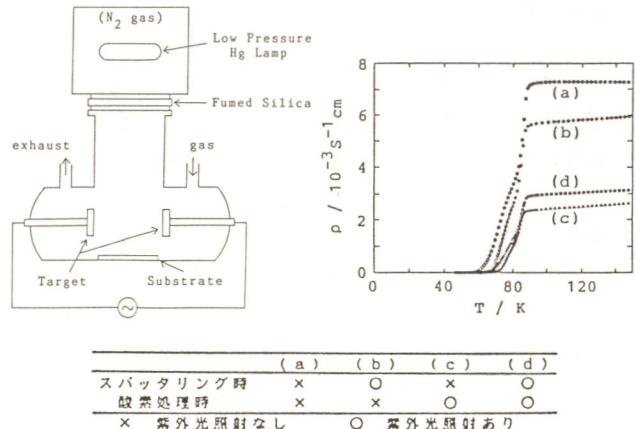


図 1

3. マイクロプロセッシング

高いJ_cを除くと、薄膜の物性はバルクに対して基本的な差ではなく、同様の因子(組成、酸素量、結晶構造など)に支配されていると考えられる。90K級のLnBCO(Ln:Y、ランタニド)では、物性支配因子とその制御法は、表1のように示されよう。水による劣化が問題となる超伝導体の微細加工には、イオンやレーザーのビームによるドライプロセスの開発が注目される。高エネルギービームの照射は、表1に示す制御プロセスを特定の場所に引き起こし、僅かな組成や構造の変化に敏感なセラミックス薄膜を、局所的に超伝導化あるいは非超伝導化することが期待できる。あるいは膜そのものを、熱的、光化学的にエッティングし、特定のパターンを形成することもできる。

酸素イオン打込みや、レーザー照射によるBYCO超伝導膜の高抵抗化パターンの形成と、それを利用したSQUIDの作製、電気炉アニールによる超伝導の回復などの研究例を紹介する。

目下は流動的な新超伝導体の探索が一段落するにつれ、デバイス応用を目指した薄膜化とマイクロプロセッシング技術へと研究の流れは変わって行くであろう。最近では、膜に特有の超伝導も見出されてきている。薄膜研究は単にデバイス応用ばかりでなく、新物質の探索にも有用になる可能性が大きい。

表 1

物性を支配する因子、現象	制御技術
組成変化 —金属原子比 —金属成分の置換 —酸素量 —不純物	イオン注入 アニール —温度 —雰囲気 —クエンチ条件 ドーピング
相分離(非超伝導相析出) 相転移(斜方→正方) 粒界、粒径	アニール
基板 —材質 —結晶性、面方位 —格子定数 —熱膨張率	アニール —熱反応、拡散 —エビ成長 —クラック

超電導セラミックスの電力・エネルギー機器応用への課題

三洋電機㈱ 機能材料研究所

武岡明夫，善里順信，桑野幸徳

1.はじめに

1986年秋に酸化物超電導体が発見されて以来、常温超電導を目指して世界中で盛んに研究されている。酸化物超電導体は、セラミックス特有の脆いという加工上の弱点を持つものの、液体窒素以上の温度で扱えることは極めて有利な条件である。超電導の電力・エネルギー機器への応用は、液体ヘリウムの束縛から解放され、従来の設計、コストを一変する可能性があり、将来の展開が期待される。

2.酸化物超電導線材の開発状況

酸化物超電導線材として現在最も研究が進んでいる材料は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO系)である。このYサイトは他のランタニド元素に置き替ても臨界温度の諸特性はあまり変化しない。線材化を目指した薄膜化の研究も精力的になされており、現段階では次のような基本的性質が明らかになっている。

(1) 臨界電流密度(J_c)

一般的な焼結体の J_c の値は $1 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ のオーダーしか得られていない。材料の強い異方性、粒界部の各種接合抵抗、弱い磁束ビンディング効果等が原因とされている。しかし、磁気特性からみた理論値、また薄膜では 10^5 A/cm^2 以上の値が報告されている。図1に現在報告されている J_c 値の磁場特性を示す。

(2) 上部臨界磁場(H_{c2})

従来の金属系に比べ高い値(120~200T)と考えられているが一方強い異方性と温度依存性を示す。77Kでは30T程度で、強磁場発生が期待できる。

(3) コヒーレンス長さ(ξ)

接合を考える場合、重要なパラメータで、ab面内で10数Å、c軸方向では数Åと報告されている。

最近では、YBCO系以外にBi-Sr-Ca-Cu-O系やTl-Ca-Ba-Cu-O系が発見されている。 T_c が高いだけでなく、YBCO系の欠点であった酸素欠損の影響があまり問題となっていない点が注目される。

3.超電導線材の製造方法

超電導材の線材化の方法として、原料酸化物の混合体や、より緻密な共沈粉を金属シース中で焼結する方法¹⁾が当初から試作され、また溶融法も検討されている。溶融法は、焼結法に比べ高密度化し易い反面、incongruent meltにより非超電導相が発生するのが難点であった。最近、この問題を生じない「プラズマ溶融急冷法」(PMQ法)が開発された。²⁾ PMQ法は、原料酸化物をプラズマの超高温で急速に溶融後、急冷して非平衡で均一な固溶体を作製し、これを熱処理により結晶化させ安定な超電導体を作製する方法である。作製時間が従来法に比べ極めて短く、高密度で超電導相の比率の高い超電導材が得

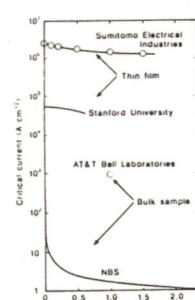


図1. YBCO薄膜、バルクの J_c の磁場依存性

られ、また溶融状態での形状加工も可能であるなどの点が注目される。図2に通常の粉末固相法と、PMQ法による超電導体の製造工程を、図3に各々の試料の金属顕微鏡写真を示す。

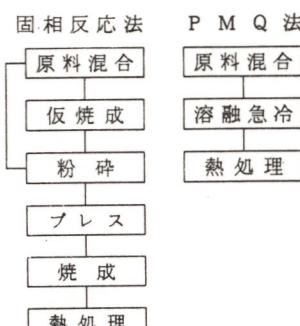


図2. 固相反応法とPMQ法の比較

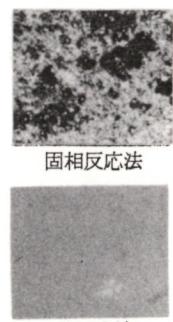


図3. 金属顕微鏡写真

4.超電導エネルギー貯蔵(SMES)へのアプローチ

SMESは、その特徴である高い貯蔵効率(>90%)、極めて良い負荷追従特性を有するため、SMESの適正規模とされる500万kWhの商用プラントの実現を目指して実用化研究が進んでいます。ここでは小規模SMESとして家庭用に設置する場合を試算しました。³⁾ 平均家庭の電力消費量(10kWh/日)を太陽電池で発電、SMESで貯蔵すると想定し、SMESの貯蔵効率を90%、太陽電池の変換効率を10%とすると、必要な太陽電池の受光面積は19.1m²となり、通常の屋根で十分な広さである。

表1に10kWh相当のSMESの仕様を示す。SMES製造上の技術的な問題は無いが、建設費用は数億円を要し、電力単価は約10万円/Wで、蓄電池によるシステムより2桁も大きく、大幅なコストダウンが必要である。実用化に向けて、以下の開発が必要となる。

①冷却システムが不要になる常温超電導線材

②超電導線のコストダウン

③安価な高耐力支持材

5.おわりに

酸化物超電導体の開発は今始まったばかりである。これからさらに常温超電導物質に向けての探索が続けられ、将来冷却器を必要としない超電導応用の時代が到来することを期待する。

参考文献

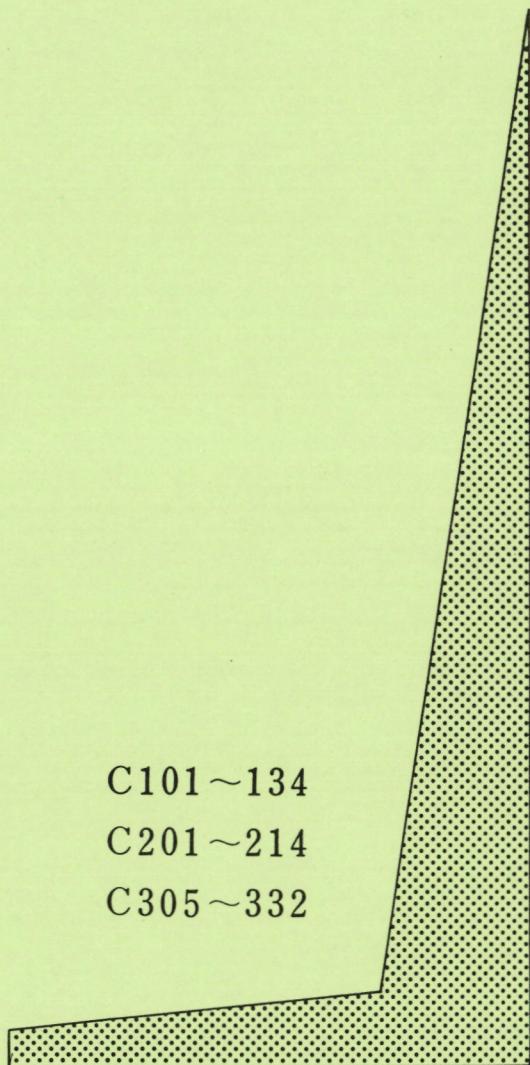
- 1) Y. Yosisato, T. Yokoo, T. Ikemachi and Y. Kuwano, セラミックス論文誌, 4月 (1988)
- 2) 神野他, 第36回日本応用物理学会講演会, 30a-X, 7~9
- 3) 村上他, 昭和62年度秋季低温工学会予稿集, B3-6

C 会 場

C101～134

C201～214

C305～332



酸化膜被覆白金シリサイド電極（I）－光電子放出法による表面酸化膜の障壁の高さの決定－

電気通信大学 小野 洋、森崎 弘、矢澤一彦

1. 目的

白金シリサイド表面に形成される薄い酸化膜 ($\sim 20\text{Å}$) によって電子移動反応速度を下げる、溶液中の化学種の拡散律速を防ぐことができ、その結果、イオンのエネルギー分布状態密度が決定できることは前回報告した¹⁾。電流- 電圧特性から状態密度を算出するには酸化膜の膜厚と障壁の高さを知る必要がある。膜厚については、独立に容量測定から約 20Å という値が得られたが、障壁の高さについては数eVの値を仮定して計算を行ってきた。今回、障壁の高さを光電子放出法によって決定したのでその結果を報告する。

2. 実験

試料電極の製作方法は次の通りである。n-Si上に電子ビーム蒸着法でPtを蒸着し、酸素ガス雰囲気中で熱処理を行った。さらに王水処理で表面上の残留Ptを除去し試料電極とした。溶液には $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ 、対極にはPt、参照電極にはSCEを用いた。試料電極に十分カソーディックな電圧 ($\sim -1.2\text{V}$ vs. SCE程度) を印加した状態で試料表面にモノクロ光を照射した。照射する光の波長を変化させ、その際にセルを流れる電流をロックインアンプを用いて検出した。図1に光電子放出による測定系の概略を示す。

3. 結果

図2に光電子放出によって測定した、量子効率の平方根と照射光エネルギーの関係を示した。測定に用いられた試料は、Si表面のPt膜厚が約 500Å で、 500°C 30分 50mtorr O_2 中で熱処理された。

H. Ono, H. Morisaki, K. Yazawa

酸化膜被覆白金シリサイド電極（II）－ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ イオンの状態密度の決定－

電気通信大学 森崎 弘、平沼 健、小野 洋、矢澤一彦

1. 目的

酸化膜トンネル電極の電流- 電圧特性の解析により、溶液中の化学種のエネルギー状態を決定する研究を進めている。これまでに状態分布を決定できた酸化還元種は、 $\text{Fe}(\text{CN})_{3-}/4-$ 、 $\text{Fe}(\text{EDTA})^{-2-}$ 、等である。これらの錯イオンではマーカス・ゲリッシャーの理論式と良い一致を示し、得られた再配置エネルギーは他の方法で決定されたものと比較的良好一致した。ここでは、水溶液中でアクラ錯体を形成すると考えられる $\text{Fe}^{2+}/3+$ の状態分布の決定を試みた。

2. 実験

電極の製作には種々の方法を試みているが、現在採用しているものは以下の通りである。Si基板上にPtを電子ビーム蒸着後赤外線加熱炉で加熱処理を行う。処理条件は、フォーミングガス ($10\%\text{H}_2/\text{N}_2$, 1torr.) 中で 200°C 30分の多段階処理を行い、その後 O_2 ガス (50mtorr) で 500°C 30分熱処理を行う。電極付けをし、モールドをした後、 $60\sim70^\circ\text{C}$ の王水中で10分間処理した。電流- 電位特性の測定及びその後の計算処理にはパソコンを利用した。

3. 結果

支持電解質として $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ を含む水溶液中の $1.0\text{M Fe}^{2+}/3+$ の状態分布の決定を試みた。測定されたアノード電流密度の電位依存性と、その微係数の電位依存性を図1に示す。この結果より Fe^{3+} イオンの状態密度分布を決定した結果を図2に示す。ここで、酸化膜厚として 20Å 、障壁の高さとして 3.1eV

理されたものである。実験結果より量子効率の平方根と照射光エネルギーの間には良い直線関係が認められ、また、直線とx軸との交点から、Pt/Si表面の酸化膜の障壁の高さはおよそ 3.1eV であることがわかった。一方、溶液中で電極表面にイオンの吸着などがある試料では、この障壁の高さは 3.1eV より低い値を示した。

1) 森崎他、電化第54回大会講演要旨集 p. 45

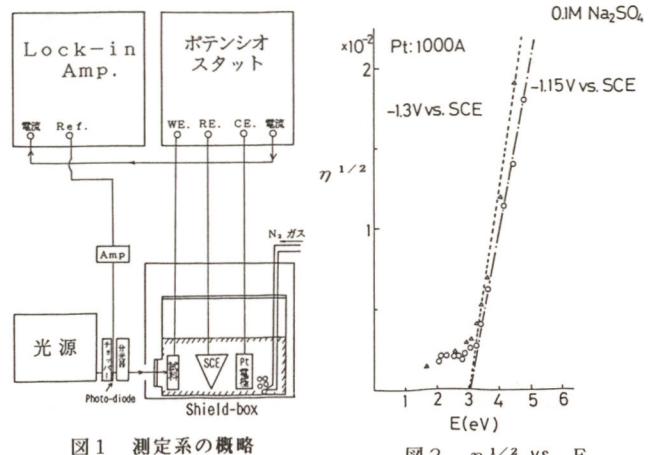


図1 測定系の概略

図2 $\eta^{1/2}$ vs. E

H. Morisaki, T. Hiranuma, H. Ono, K. Yazawa

eVを仮定した。

重要な点は、この場合、マーカス・ゲリッシャーの理論が成立立たず、ピークの位置から決定した再配置エネルギーは 1.24eV であるのに対し、分布の幅から決定された λ' は 0.5eV と、より鋭い分布となっていることである。

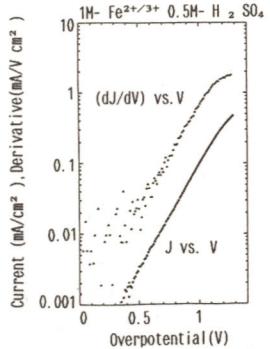


図1

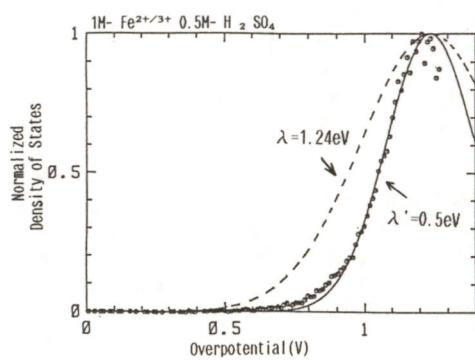


図2

電気通信大学 森崎 弘, 西川 明, 小野 洋, 矢沢 一彦

1. 目的

酸化膜トンネル電極の電流-電位特性の解析により、溶液中の化学種のエネルギー状態を決定することができる。これまでに水溶液中で水和した酸化還元種、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{EDTA})^{2-}/\text{Fe}(\text{EDTA})^{3-}$ 等の状態分布を決定することができた。ここでは、各種の非水溶媒中で溶媒和した酸化還元種 $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2^-$ の状態分布の決定を試み、再配置エネルギーに及ぼす溶媒の影響を調べた。

2. 実験

電極の製作方法はすでに報告した通りである。酸化還元種には $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+/\text{Fe}(\text{Cp})_2^-$ を、支持電解質にはTBAPを用い、濃度は適宜変えた。溶媒は市販品をそのまま使った。対向電極はPtメッシュ、参照電極はaq. SCEとした。

3. 結果

これまでに、測定を試みた非水溶媒は、DMSO、DMA、メタノール、アセトン、アセトニトリルである。このうち、アセトンを溶媒として用いた時には、電流が不安定で、状態分布の計算に耐えるような再現性のある結果は得られなかった。この電流振動の原因については、今の所不明である。

図1に、アセトニトリル中での $\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$ の状態分布の測定例を示す。状態分布のピークは再配置エネルギー 0.5eV を与えるが、低エネルギー側にふくらみを持っており、もう一つのピークの存在を示唆している。 $\lambda = 0.5\text{eV}$ のガウス分布(点線)と測定結果の差を図中に破線で示す。約0.17eV付近にピークを

H. Morisaki, A. Nishikawa, H. Ono, K. Yazawa.

持つガウス分布状の状態密度が得られる。同様のふくらみを持った状態密度分布は、アセトニトリルの場合ほど顕著ではないが、メタノール中での測定結果に認められた。

λ の値は、DMSOやDMA 中では1eV 以上の大さな値となった。入の溶媒依存性は、溶媒の比誘電率よりドナー数(DN)と相関があるようであるが、定量的な議論にはもう少し実験結果を積み重ねていく必要がある。

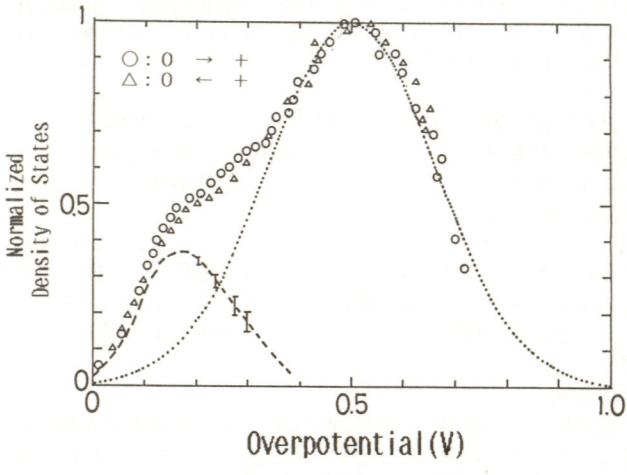


図 1

大阪大学 基礎工学部 *中戸義禮 西浦信二 坪村 宏

〔序〕半導体電極を用いる湿式光電池において、半導体電極に金属をごく微小(数nm程度)なアイランド状に付けると、電極は安定化され、また、連続な金属膜で被覆した場合と異なり、非常に高い開回路電圧(Voc)を発生することを理論および実験の両面から、最近、我々は、明らかにした¹⁻²⁾。この結果は、従来の Schottky, Bardeen等の金属-半導体接合の理論では説明できない金属薄膜の不連続性に基づく新しい効果によるものであって学問的に大変興味深く、また、効率の高い太陽電池の新しい製造法を切り開く可能性のあるものとして応用面からも重要である。この理論によれば、これまで研究してきた湿式太陽電池のみでなく、同様な金属アイランドを付け、その上に半透明な金属膜を付けた固体太陽電池でも、同じ原理で高いVocが発生することが期待されるが、今回、これを実証したので報告する。

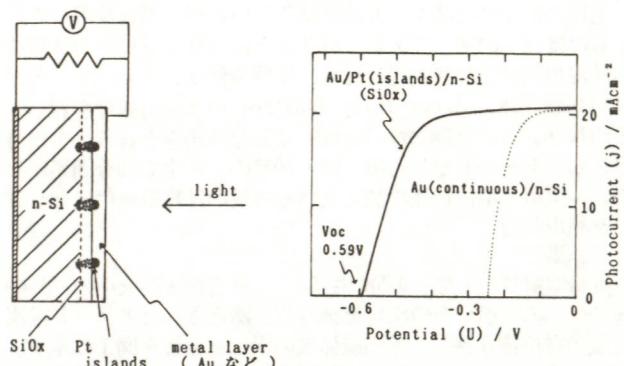
〔実験〕CZ単結晶n-Si(100)ウェハー(0.8-1.2Ω cm)を洗浄後、濃硝酸(90℃)に10分間浸して表面に薄い酸化膜を形成し、この上に塩化白金酸のエタノール溶液を塗布し、水素気流中において320℃で12分間熱処理して白金アイランドを付けた。

次に、この上にAuなどの金属を真空蒸着して固体太陽電池とした(図1)。

〔結果〕図2に、HF-エッチしたn-SiにAuを真空蒸着して作ったAu/n-Si接合固体太陽電池の光電流(j)-電位(U)曲線(点線)とAu/Pt(islands)-SiO_x/n-Si接合固体太陽電池(図1参照)の曲線(実線)とを示す。後者の固体太陽電池のVocは前者のものよりもずっと大きく、0.59Vにまで達した。また、図1の固体太陽電池のVocは、金属膜をAuからCu, Cr, Inとかえたとき、その仕事関数の減少にはほぼ対応して減少することも確認した。

これらの結果は、今回の固体太陽電池(図1)の高いVocが、先に明らかにした湿式太陽電池の場合と同じ機構で発生していることを意味しており、本方法が固体太陽電池の開発にも有効であることを示している。0.59VというVoc(図2)は、通常のp-n接合Si固体太陽電池のものに匹敵する大きな値であり、また、今回の固体太陽電池はp-n接合の作製のための高温処理を必要としないため低コストで作製できる特長があり、今後、有力な方法となることが期待される。

文献 1) Y. Nakato and H. Tsubomura : J. Photochem. 29 (1985) 257. 2) Y. Nakato, K. Ueda, H. Yano and H. Tsubomura : J. Phys. Chem., 92 (1988) April.

図 1 固体太陽電池の模式図
図 2 光電流(j)-電位(U)曲線
光源: タングステンランプ

Y. Nakato, S. Nishiura, H. Tsubomura

アモルファスシリコン電極の種々の界面の性質と水の光分解への応用

大阪大学 基礎工学部 松村道雄、坂井裕一、福山恵一、中戸義禮、坪村 宏

1 アモルファスシリコン(a-Si)太陽電池は物性の異なる種々の薄膜を積層した構造を持ち、その光起電力(V_{oc})はそれらの接合界面でのエネルギー構造によって大きな影響を受ける。¹⁾たとえば、n層/金属の接触部分には逆バリアーが存在し、n層が薄くかつ金属の仕事関数が大きい場合には、その逆バリアーによりV_{oc}が低下する。同様のことは透明導電膜/p層界面やタンデム型電池のp/n界面においても見られる。V_{oc}の低下を防ぐためには、これらの界面に適当な金属酸化物を挟むことが有効であることもわかった。こうした方法を水分解用湿式光電池の電極に応用することにより、水分解の効率向上が期待される。

2 a-Si膜は水素希釈シランガス(10%)を用い、高周波プラズマCVD法によって作製した。水の光分解用の電極は、p型単結晶Si基板上にa-Siをn,p,i,n,p,i,nの順で堆積し、さらにその上に水素発生触媒として白金を1.5 nm真空蒸着して作製した。金属酸化物を挟む効果を調べるために、真中のn/p界面に約2 nm厚のTiO_x層を挿入した電極も作製した。溶液は0.5M硫酸水溶液、酸素発生極にはRuO₂極を用いた。光源は擬似太陽光(AM 1, 100 mWcm⁻²)を用いた。

3 タンデム型a-Si電極の特性を図1に実線で示した。水素発生光電流は+1.84 V vs SCEから起り、Pt上でそれよりも2.08 V正にシフトした。またRuO₂極上の酸素発生電流の立ち上がりと比べても正側から水素発生電流が流れ始めているため、両者の電極を使うと外部バイアスなしで水を光分解できる。実際、両者を直接つないで0.5M硫酸中で光照射すると2.38 mAcm⁻²の光電流が流れ、2.93%という高い変換効率で水が水素と酸素に分解された。

真中のp/n界面にTiO_x層を挟むことの効果を図2に示した。この

実験では、TiO_xの効果を生じやすくするために、両側のp, n層を通常の半分の厚さ(5 nm)にした。TiO_xを挟んでいないものでは、リークによる暗電流が

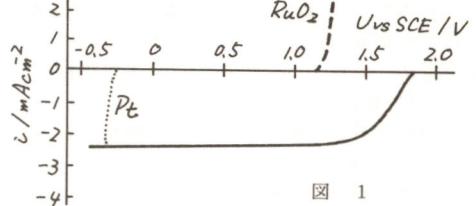


図 1

生じ、光起電力の発生も小さかつた。それに対して、TiO_xを挟んだものではリークを生ずるものはほとんどなく、水素発生光電流も+1.67

V vs SCEから生じるようになり特性が大きく改善された。電極の特性はまだ良くないが、作製条件の最適化により改善が期待できる。

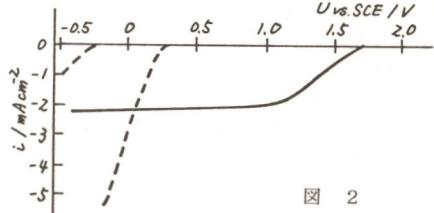


図 2

1)坪村ほか, J. Appl. Phys., 62, 3424 (1987);

Jpn. J. Appl. Phys., 印刷中; J. Appl. Phys., 印刷中.

M. Matsumura, Y. Sakai, K. Fukuyama, Y. Nakato, and H. Tsubomura

多層薄膜から作製した超微細電極の電気化学的性質

(分子研) 平本昌宏、橋本和仁、東正志、坂田忠良

1. 目的 半導体・金属・絶縁体などの種々の物質の組合せから成る多層薄膜を作製し、その断面をイオンエッチングなどの方法で切り出して利用すれば、ナノメートルオーダーの超微細構造を自由に設計・作製できる。本研究では、そのような多層薄膜の切断面を電気化学反応用の電極として用いた結果、いくつかの新しい電気化学的性質を見いだしたので報告する。

2. 方法 図1に金属と絶縁体から成る多層薄膜超微細電極の模式図を示す。この電極は、まず金属とSiO₂を連続して基板のSiO₂上に高周波スパッタリング、プラズマCVDを用いて堆積して多層薄膜を作り、次いで、その多層薄膜の一部分をAr⁺イオンエッチングまたは化学エッティングで除去し、断面を露出させて作製する。金属や絶縁体の代わりに半導体を用いても同様の多層薄膜超微細電極を作ることができる。

3. 結果

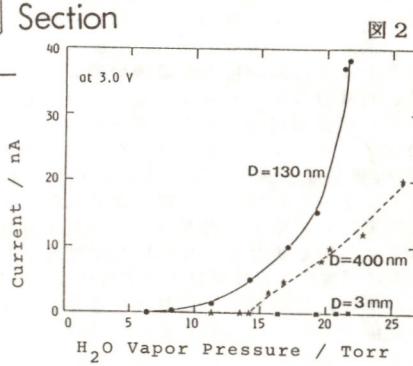
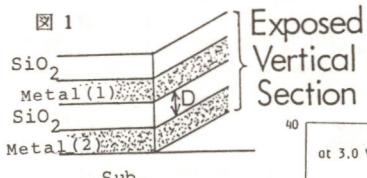
(1) ガスの電気化学、低温の電気化学への応用

図1のタイプの多層薄膜超微細電極は2つの金属電極間の距離(D)が非常に短いため、両金属間に電圧を印加することによって、電解質のない条件下、特に気相中で電気化学反応を行うことができる。超微細電極(D=130 nm)は水蒸気・酢酸・ギ酸・アンモニアなどのガス雰囲気下、数ボルト以下の電圧印加で電流応答を示す。図2に水蒸気に対する電流応答の水蒸気圧依存性を示した。金属電極間距離(D)が小さい程大きな応答を示し、電極を微細化した効果が明瞭にあらわれている。なお、この電極は-50°Cから-30°Cに冷却すると、二酸化炭素に

も電流応答を示す。金属の片方を酸化チタンなどの半導体におきかえた、光に応答するタイプの超微細電極も現在研究中である。

(2) 溶液中の化学種検知への応用

図1のタイプの多層薄膜超微細電極は、溶液中では電極反応生成物の検出に利用することができる。例えば、金属極(1)でFe(CN)₆⁴⁻を酸化している時に、金属極(2)の電位を独立に掃引すると酸化生成物[Fe(CN)₆³⁻]の還元波を検知できる。この電極では、2つの金属極間の距離(D)が非常に短いため、寿命の短い電極反応中間体をも検出できる可能性がある。



M. Hiramoto, K. Hashimoto, M. Azuma, T. Sakata

岐阜大学工学部

・ 杉浦 隆, 肥田 正信, 箕浦 秀樹, 上野 康定

1. 目的 n型半導体電極をTl⁺イオンを含む溶液に挿入し光照射するとアノード反応としてTl₂O₃の析出が起こる。本研究では半導体電極としてCdSe電極を用い、光照射下あるいは暗状態下で析出するTl₂O₃の析出場所を走査型電子顕微鏡により観察することにより電極反応サイトの選択性について検討した。

2. 方法 多結晶CdSe電極は、緻密な焼結体を得るためにCdSe粉末(99.9%)をあらかじめ600°C、60分間予備焼成した後、それを粉碎、加圧成形して1000°C、60分間熱処理し電極とした。単結晶CdSe電極は、それぞれ(0002), (0002̄), (1010), (1120)面を持つものを使用した。Tl₂O₃析出処理は、0.1~1M NaOH, 0.05M Tl₂SO₄水溶液中で行った。析出状態の観察はSEMにより行った。

3. 結果 多結晶CdSe電極のTl₂SO₄水溶液中での分極特性をFig.1に示す。光電流は約-0.5V(vs. SCE, 以下同じ)から立ち上がり、さらに約+0.2Vからアノード暗電流の急激な立ち上がりがみられた。その後、カソード分極すると約-0.2Vに還元電流のピークがみられた。この還元電流ピークはアノード電流の流れない+0.2Vまでの暗状態下での分極の場合には見られないこと

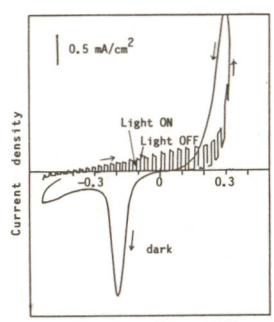


Fig. 1 Current-potential curves for polycrystalline CdSe electrode in 0.1M NaOH, 0.05M Tl₂SO₄.

T. Sugiura, M. Hida, H. Minoura, Y. Ueno

TiO₂をビラー化した粘土修飾電極の光電気化学特性

(阪大工) ○新葉 智、米山 宏

1 最近、半導体超微粒子の光化学、光電気化学特性に関する研究が盛んに行なわれているが、我々はその中でTiO₂を取り上げ、TiO₂超微粒子を粘土層間に取り込んだもの(TiO₂/粘土)を電極基体に塗布してTiO₂/粘土修飾電極とし、その光電気化学特性をTiO₂単結晶電極と比較検討した。

2 本研究で用いたTiO₂/粘土はチタンテトライソプロポキシドを加水分解し、粘土懸濁液を加えて50°Cで約3時間攪拌して調製した。さらにこのTiO₂/粘土を水中に懸濁させて電極基体(グラッシャーカーボン)上に塗布して乾燥させ修飾電極とした。光電気化学特性はおもにサイクリックボルタメトリーの結果から評価した。

3 TiO₂/粘土は、その層間が約15Åであり、取り込まれたTiO₂が超微粒子状態で存在していることから、半導体の量子サイズ効果が期待される。TiO₂/粘土修飾電極では0.1M Na₂SO₄水溶液中で水の光増感電解酸化に基づく光電流が観測された(図1)。光電流が小さいのは粘土のシリケート層が絶縁層として働くことによっている。0.8V vs. SCEでの光電流の作用スペクトルをTiO₂/粘土懸濁液の吸収スペクトルと共に図2に示す。光電流スペクトルはブルーシフトして約360nmから観測されその波長域値からバンドギャップが3.44eVと計算される。吸収スペクトルと光電流スペクトルとの対応性は比較的良好。

TiO₂単結晶(ルチル型)では良く知られているようにバンドギャップは3.0eVで、光電流は約400nmから短波長で観測されるのでTiO₂/粘土修飾電極では、量子サイズ効果が現われていることが明らかとなった。TiO₂単結晶電極ではギ酸やアルコールなどが電流2倍効果によって酸化されることが知られている。これがTiO₂超微粒子で観測されるかどうかを調べた。試剤としてギ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、メタノールを取り上げ

から、析出したTi₂O₃の還元溶解によるものと考えられる。Fig.2は、光電気化学エッチングパターンにより各結晶粒の配向性のわかった多結晶CdSe電極上に¹³Tl₂O₃を析出させた後のSEM像である。暗状態下で析出した(A)では、エッチングにより溶解した粒界上にTi₂O₃が析出しているのがわかる。光照射下で析出した(B)では、粒界ではなく各結晶粒表面に析出しており、その粒径も小さい。また、階段状の溶解パターンを示す(0002)に相当する配向性を持つ(a)の結晶粒では、他の結晶粒(b), (c)に比べて析出量が非常に少ないのでわかる。析出サイトの選択性について単結晶電極の場合とあわせて報告する。

1) 杉浦隆, 箕浦秀樹, 上野康定, 電気化学, 54, 612(1986)

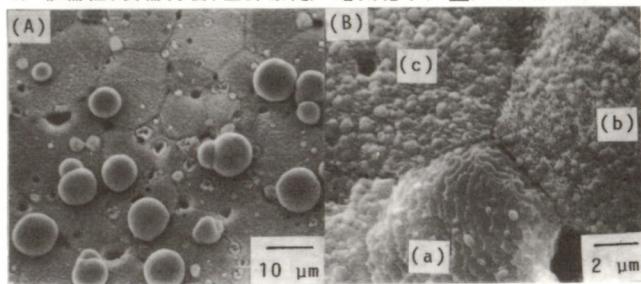


Fig. 2 SEM photographs of photoelectrochemically etched polycrystalline CdSe electrodes after electrodeposition of Tl₂O₃. (A) in the dark (B) under illumination, (a):(0002) (b):(0002̄) (c): // C axis

0.1M Na₂SO₄水溶液中でのTiO₂/粘土修飾電極での光電流-電位曲線を調べたところ、単結晶に類似してこれらの試剤が存在すると光電流は増加することが認められた。表1にそれぞれの0.8V vs. SCEにおける光電流の値を示した。これよりTiO₂/粘土修飾電極がTiO₂単結晶電極と類似の特性を示すことが認められた。

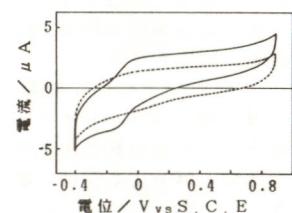


Fig. 1 (a) Cyclic voltammogram of TiO₂/粘土修飾電極 in 0.1M Na₂SO₄ water solution

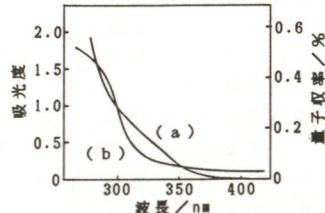


Fig. 2 (a) Absorption spectrum of TiO₂/粘土修飾電極
(b) Absorption spectrum of TiO₂/粘土懸濁液

表1 電流二倍効果

	TiO ₂ /粘土修飾電極		TiO ₂ 単結晶電極	
	光電流(μA)	光電流増加率	光電流(μA)	光電流増加率
支持電解質のみ	1.2	—	900	—
酒石酸ナトリウム	1.6	1.3	1300	1.4
ギ酸ナトリウム	1.8	1.6	1400	1.6
メタノール	1.4	1.2	1000	1.1

S. Nippa, H. Yoneyama

(理研, 岐阜大工)。金子正夫, 岡田徳男, 箕浦秀樹, 杉浦隆,
上野康定

1. アルシアンブルー(PB)膜2枚からなる二次電池を構成してその特性を調べ、これとCdS膜を組み合わせて光充電・暗放電が可能な光蓄電素子とした。

2. 右に示したような多層膜の二次電池と光蓄電素子を構成した。PB($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 錯体)は10mMペルリングリーン(BG, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 錯体)水溶液よりITO電極状に電解還元法で薄膜化した¹⁾。隔膜には、 K^+ を含む電解質水溶液を吸着させたNafion膜を用いた。光蓄電素子のCdS膜にはスプレー法で調製した多結晶膜を用いた²⁾。放電用電極はCdSの一部をエッチングするか、あるいはCdS/PB上に柳形電極を蒸着することにより設けた。

3. PB(組成, $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_3$)は酸化でBG(BG/PB, $E_{\text{h}} = 0.875 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)になり、還元で $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のアルシアンホワイト(PW, PB/PW, $E_{\text{h}} = 0.185 \text{ V vs. Ag/AgCl}$)になる。PBを両極活性物質に用いたPB膜二次電池(充放電反応をスキーム1に示す。)の起電力として、2つのレドックス電位の差690mVが得られ、繰り返し充放電が可能である。電極上PBの80%以上が有効に充放電反応に関与した。

CdS膜とPB膜から成る光蓄電素子(構成は後にFig.2に示す。)では、Fig.1に示すように光充電・暗放電が可能であった。光充電後の開放起電力は350mV、光充電/暗放電効率は30~35%で、光

MASAO KANEKO, TOKUO OKADA, HIDEKI MINOURA, TAKASI SUGIURA, YASUSADA UENO

充電/暗放電が繰り返し可能であった。光充電・暗放電の反応スキームをFig.2に示した。PB充放電に伴う反応は、二次電池と同じである。このように可視光の化学エネルギーへの変換・貯蔵がCdS膜とPB膜から成る光蓄電素子で可能となった。

二次電池: ITO/PB/Nafion/PB/ITO
光蓄電池: ITO/n-CdS/PB/Nafion/PB/ITO

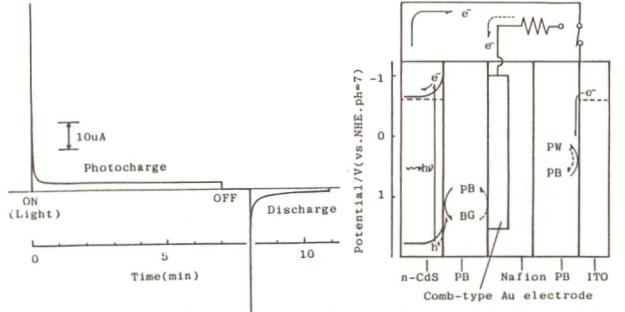


Fig. 1 Photocharge and dark discharge at the photochargeable cell:
ITO/CdS/PB/Au/Nafion/PB/ITO.

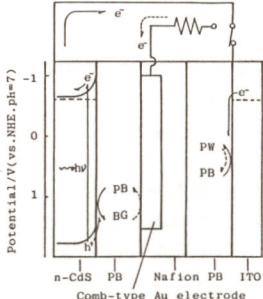


Fig. 2 Photochargeable cell comprising multilayer membranes:
ITO/CdS/PB/Au/Nafion/PB/ITO.
— Photocharge - - - Discharge

1) K. Itaya, V. D. Neff, Acc. Chem. Res., 19(1986)162. 2) M. Tuiki, H. Minoura, T. Nakamura, Y. Ueno, J. Appl. Electrochem., 8(1978) 523.

ポリアニオンドープ電解酸化重合高分子／色素系光電変換素子

1. われわれ¹⁾が報告した Au/電解酸化重合膜/色素/Al 光電変換素子はドーパントの拡散が原因となって劣化しやすく、また素子の機械的強度も弱いという欠点があった。そこで、今回はポリアニオノンをドーパントとする電解酸化重合膜を用いた素子を作製し、その影響を検討した。

2. 電解酸化重合のモノマーとして N-メチルピロール (NMP, 東京化成工業(株), 特級品) をそのまま用いた。溶媒にはアセトニトリル (MeCN, 和光純薬工業(株), 特級品) と純水の混合溶媒を、支持電解質にはポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa, Aldrich 製) をそのまま用いた。色素としてローダミン B (RB, 東京化成工業(株), TCI-ACEイオン会合性試薬) をそのまま使用した。既報¹⁾に従って電解酸化重合したのち、RB と Al を順次、真空蒸着により積層しサンドイッチ型の素子を作製した。電気的測定は既報¹⁾に準じて行った。

3. Au/PMeP(PSS⁻ doped)/RB/Al 光電変換素子の暗時の典型的な電流-電圧曲線の一例を Fig. 1 に示す。Au 電極に正の電圧を印加した時が順方向となる整流性を示した。白色光を照射した時の光起電力特性は表 1 に示すように、 ClO_4^- ドープしたものと大差は見られず、光強度 $I_T = 7.5 \text{ mW cm}^{-2}$ において、短絡光电流 (J_{sc}) $1.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ 、開放端光起電圧 (V_{oc}) 600 mV 、曲線因子 (F.F.) 0.15 、電極の透過率を考慮した光電変換効率 (η') $2.2 \times 10^{-3} \%$ をえた。しかしながら、これらの素子を室温、空気下で保存したとき、Fig. 2 に示すように PSS⁻ ドープのものは Al 電極の劣化がかなり抑えられること、ならびに

電解酸化重合膜の機械的強度が大幅に高められることが示唆された。

表 1 素子の光起電力特性

電解酸化重合膜	I_T mW cm^{-2}	J_{sc} $\mu\text{A cm}^{-2}$	V_{oc} mV	F.F.	η' $\times 10^{-3} \%$
PMeP(ClO_4^- doped)	7.0	2.2	540	0.13	2.2
PMeP(PSS ⁻ doped)	7.5	1.8	600	0.15	2.2

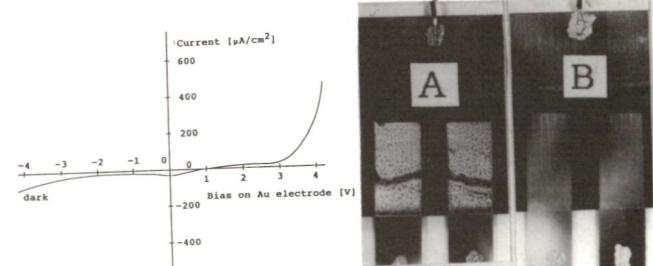


図 1 Au/PMeP(PSS⁻ doped)/RB/Al の暗時の電流-電圧曲線の一例

図 2 素子の Al 電極の劣化
A, ClO_4^- doped; B, PSS doped

1) 上原 赫, 高岸憲二, 山野慎司, 小畠康弘, 田中 誠, 日化 1987, 2236.

導電性高分子膜/水溶液界面における金属イオンの光電析反応

東京工業大学工学部 ○篠原寛明・山下康次郎・相澤益男

1. 演者らは、半導性高分子膜の溶液との接触界面における光電気化学機能に注目して研究を行ってきた。すでにポリ(3-メチルチオフェン)膜をZnCl₂、CdCl₂などの金属塩を含む水溶液中に浸漬し、半導性状態に電位制御し、光照射することによって膜表面に金属イオンを選元析出しえることを報告した。本報では、ポリ(3-メチルチオフェン)膜の光照射部に析出する金属の確認や状態観察によりこの光電析現象を明らかにするとともに、光电流作用スペクトルと吸収スペクトルの測定などによりその反応機構を考察した。さらに膜上に光電析させた金属を電解酸化によって可逆的に溶解できることを明らかにした。

2. 0.1M 3-メチルチオフェン、0.1M Bu₄NClO₄/CH₃CN溶液中において1.8V vs. Ag/AgClで電解酸化重合を行うことにより、白金電極(1cm×1cm)上にポリ(3-メチルチオフェン)膜を合成した。0.1M CdCl₂水溶液中にポリ(3-メチルチオフェン)膜電極を浸漬し、電位設定によりp型半導性に保持した。光电流の測定は常法に従った。膜にマスクを通して光照射した後、およびさらに電解酸化を行った後、試料電極を真空乾燥し、その膜表面をSEM、XMAで観察、分析した。

3. CdCl₂水溶液中、-0.6V vs. Ag/AgClに電位設定したポリ(3-メチルチオフェン)膜電極にマスクを通して1.5時間光照射を行った。膜の光照射部には塊状の析出物の生成が認められた。XMAによりCdであることが確かめられた。これに対し光なし閉部にはCdの析出は認められなかった。図1に暗明境界領域のXMAによるCdの線分析の結果を示す。図2には、ポリ(3-メチルチオフェン)膜電極の光电流作用スペクトルとPt蒸着ガラス電極上に合成後、-0.6V vs. Ag/AgClに設定し、中性状態としたポリ(3-メチルチオフェン)膜の吸収スペクトルを示す。両者は

○Hiroaki Shihohara・Kojiro Yamashita・Masuo Aizawa

よく対応することから、半導性のポリ(3-メチルチオフェン)の光励起によつて光還元電流が生じるとともに、Cd²⁺の還元析出反応が引き起こされることが明らかとなつた。光照射によって膜上に析出したCdは、電極を0.5V vs. Ag/AgClに1.5時間保持した後にはほとんど酸化溶解し得ることが、SEM観察ならびにXMAによる分析によつて示された。光照射によつて生じる還元電気量と金属析出膜の-0.6Vから0.5V vs. Ag/AgClへの電位ステップにともなう酸化溶解電気量とはほぼ対応することから光電析した金属を可逆的に酸化溶解し得ることも明らかとなつた。

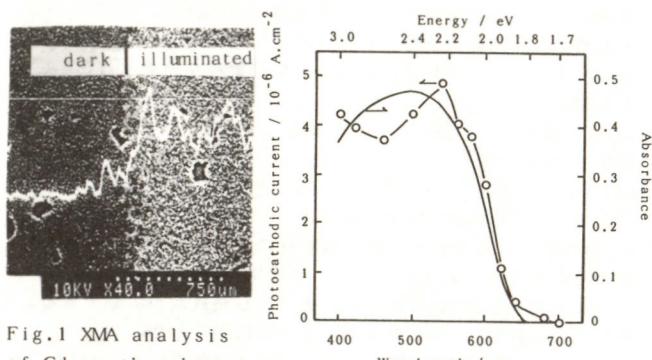


Fig.1 XMA analysis of Cd on the photo-

illuminated poly(3-methylthiophene) film.

Fig.2 Photocurrent action spectrum and absorption spectrum of the film.

PHOTO-SINKING OF TiO₂ POWDERS

東大工・K.パテル, 山形定, 藤嶋昭

INTRODUCTION : The surface modification drastically changes the properties of a semiconductor. In our present study, we treated the surfaces of TiO₂ and also those of ZnO, SiO₂, Al₂O₃, SrTiO₃ with silane. The silane treated surface becomes hydrophobic so these powders float on water. Upon band gap illumination the highly reactive holes decompose the silane layer and the powder sinks. The amount of the powder photo-sunk reveals photocatalytic activity. We are interested that whether the photo-sinking method can be applied to separate these powders according to their photocatalytic activity.

EXPERIMENTAL : The dry powder (500 mg) is treated with 10 ml silanizing solution (SiCH₃Cl₃ in benzene). The unreacted silane is washed with benzene. The powder (floated) converted to hydrophobic is weighed. The powder is illuminated by a xenon lamp and the photo-sunk powder weighed. The photocatalytic activity of each powder is measured by the oxidation of alcohol. The surface area of each powder is measured by BET method before the surface treatment.

RESULTS & DISCUSSION : Figure.1 shows the amount of the powder converted to hydrophobic at different silane concentration. It is clear from the figure that the minimum concentration required to convert the powder completely hydrophobic (Cmin.) is quite different for different powders SiO₂ & Al₂O₃ requiring the lowest and TiO₂ (P-25) the highest. However, for the other brands of TiO₂ Cmin. is nearly same. Figure.2 shows that the relation between the Cmin. and the surface area is linear. It is quite reasonable that the number of -OH groups undergoing reaction is high for the

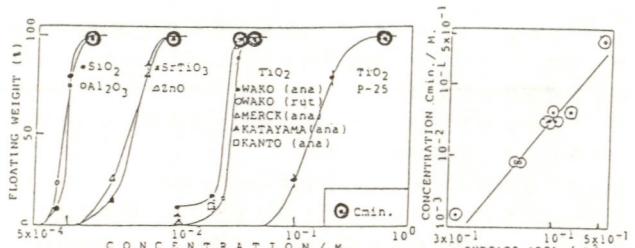


FIG.1. Change in hydrophobicity at silane cocen.

FIG.2. Relation between surface area & Cmin.

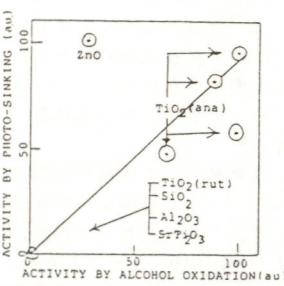


FIG.3. Comparison of activity.

powders having higher surface area. Figure.3 shows correlation in the measured photocatalytic activity between photo-sinking and alcohol oxidation. However, there are exceptions, e.g. ZnO & TiO₂ (P-25). ZnO is seen the most active by photo-sinking due to big particle size. The TiO₂ particles (except P-25) have intermediate particle size therefore the amount of photo-sunk powder is relatively less. The particle size of TiO₂ (P-25) is small therefore the amount of photo-sunk powder is too less. From a mixture of an active & a passive powder we separated active powder by photo-sinking method, for example, TiO₂ (ana) from TiO₂ (rut), TiO₂ from SiO₂, and so on.

K. Patel, S. Yamagata & A. Fujishima

光電気化学的手法による塗膜の劣化特性の評価

東京大学工学部 土山正明, 馬場涼, 藤嶋昭

1. 目的 TiO_2 などの光化学活性な物質を顔料として用いた塗膜には、顔料の光触媒作用により、ヨーキングと呼ばれる光劣化が見られる。塗膜の光劣化特性の評価は、従来、数年間の屋外暴露試験により行われている。本研究では、塗料用樹脂を被覆した TiO_2 電極をモデル系として、塗膜の光劣化特性を光電気化学的手法によることで検討した。

2. 実験方法 透明導電ガラス上に熱分解法により作製した、 TiO_2 塗膜を樹脂により被覆したものと電極として用いた。樹脂は、塗料用として代表的な、エポキシーメラミン(E-M)系、メラミンアルキド(M-A)系、アクリル(Ac)系の3種を使用した。これは、日本ペイント(株)より提供されたものである。光源には、500W起高圧水銀灯を用いた。

3. 結果と考察 電極電位を +1.0V (vs SCE) に設定し、光電流の経時変化を調べた結果、いずれの樹脂を被覆した場合にも光電流は徐々に減少始め、時間に伴い増加しやがて定常となつた。これは、樹脂膜の酸化的構造破壊ないし電極表面で発生する酸素による塗膜剥離のために电解液が塗膜を貫入し、通常の水の光触感的酸化反応が進行するものと考えられる。各樹脂の膜厚と光電流が定常になるまでの時間との関係は、Fig.1のようになつた。Ac系では他の2種に比べ長時間を要しているのがわかる。また、光照射に伴いE-M系では、他の2種に比べ電極表面の白濁度がより大きくなることから、構造破壊されやすいことが推定される。これらの結果は、ヨーキングがE-M系で起きやすく、Ac系で起きにくいとする屋外暴露試験で報告

M. TSUCHIYAMA, R. BABA, A. FUJISHIMA

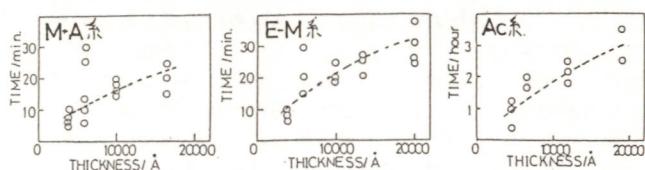


Fig.1 各樹脂の膜厚と光電流が定常になるまでの時間の関係
されている結果と一致する。

次に、光照射下の試料電極系のインピーダンス測定を行つた。Fig.2は、Ac系の測定結果の一例である。試料電極への光照射に伴い、低周波数側のインピーダンスが大きく減少しているのがわかる。これは、Fig.3に示した光電極系の等価回路モデルで、 R_2 成分が減少するとして説明できる。この時間変化は、約40分間に応ずるが、この間に光電流は定常値に達していない。発表では、 C_2 成分まで含め、光電流応答をさらにインピーダンス応答について更に検討を加える。

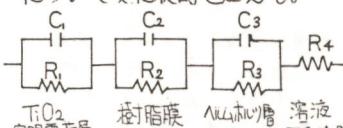


Fig.3 樹脂コートした光電極の等価回路モデル

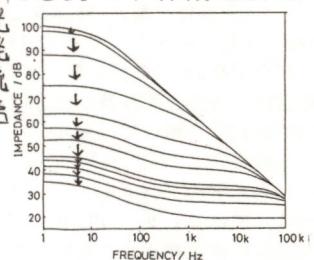


Fig.2 Ac系樹脂コートした光電極の等価回路モデル
のインピーダンスの経時変化

THE EFFECT OF CORROSION INHIBITORS ON THE OXIDATION OF COPPER IN
AQUEOUS ELECTROLYTES - A PHOTOELECTROCHEMICAL STUDY

A. Aruchamy and A. Fujishima

In basic electrolytes anodic oxidation of copper leads to a duplex layer containing Cu_2O and CuO which are photoactive semiconductors. In this work the effect of corrosion inhibitors on the oxidation of copper in aqueous electrolytes has been investigated by photoelectrochemical (PEC) measurements.

Benzotriazole(BTA,I), Tolyltriazole(TTA,II) and 6-aniline 1,3,5-diazine 2,4-dithiol(III) were used as inhibitors. A conventional three electrode set-up was employed for the electrochemical studies.

The above mentioned inhibitors function as anodic inhibitors. In the case of BTA in NaOH the anodic peak of $Cu - Cu^+$ (A(I)) is almost absent and that of $Cu - Cu^{2+}$ (A(II)) is significantly reduced. The cathodic photocurrents are correspondingly small(Figs.1 and 2). The potential of cathodic photocurrent onset is not affected by the inhibitor. Small photoanodic currents noticed during the anodic scan in pure NaOH (Fig.1) are also observed in presence of inhibitors. It is considered that the anodic photocurrents are due to Cu_2O layer which remains unreduced on the electrode at cathodic potentials or that formed in the anodic scan. At pH=9 the current-voltage behav-

iour Cu electrode in presence of BTA is qualitatively similar to the same in NaOH. The photocurrent onset potentials shift to more positive values both in the anodic and cathodic scans as expected by the pH dependent flat-band potentials of oxides. The inhibitor III was found to be less effective than the other two compounds. On the other hand, photoanodic currents are more pronounced with III(Fig.3).

1. A.Aruchamy, G.Zhou, and A.Fujishima, J.Electroanal. Chem., in press.

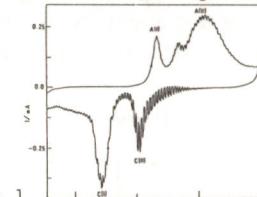


Fig.1

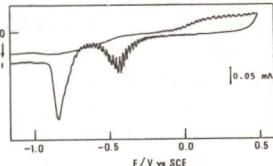


Fig.2

Figures: Current-voltage curves of Cu(99.9%) electrodes under chopped white light illumination in
Fig.1: 0.1M NaOH
Fig.2: 0.1M NaOH+10 mM BTA
Fig.3: 0.1M NaOH+4 mM 6-aniline 1,3,5-diazine 2,4-dithiol(scan rate: 10 mV/sec).

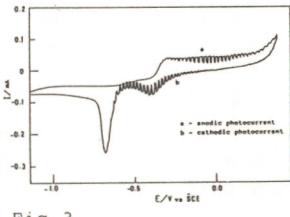


Fig.3

酸化ヒタングステンの光電極挙動への添加物効果

C119

神戸大学工学部 ○永田員也 清水雅裕 出来成人 金治幸雄

1. 目的 水電解におけるn型半導体電極の特性を改良する方法としてドーピングが種々検討されている。しかしTiO₂系化合物については広く検討されているが、WO₃についてはまだ詳細な検討がなされていない。そこで本報告では、パラタングステン酸アンモニウム(APT)熱分解多結晶WO₃にMoO₃又は金属Wを添加した電極について、電気化学測定及び光吸収スペクトル測定を行うことにより光電極挙動及び光吸収特性を検討した。

2. 方法 試料電極は、APT、WO₃、MoO₃、W粉末(いずれの試薬も日本新金属製)を所定量(添加濃度; MoO₃/WO₃モル比=0~1.0×10⁻¹、W/WO₃=0~4.4×10⁻²)混合し加圧成型後、N₂気流下、800°C、2時間熱分解して調製した。電気化学測定は、0.5mol/dm³ H₂SO₄を電解液とし、30°C、参照電極:SCE、対極:Pt、光源:超高压水銀灯(ウシオ電機製USH-102D型)、ボテンシオスタット(北斗電工製PS-5000型)、クーロメーター(北斗電工製HF-201)、ユニバーサルブリッジ(YHP製4265B)、定電圧定電流源(高砂製作所製GP0200-1)を用いて行った。UV-VIS吸収スペクトルの測定は、分光光度計及び積分球(日本分光工業製UVIDEK-660型、TIS-341型)を用いて行った。

3. 結果

3.1. 光学的バンドギャップ 光吸収係数のフォトエネルギー依存性は $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$ で近似される。光吸収スペクトルの測定結果にこの式を適用し E_g を決定した。その結果 $E_g = 2.6\text{eV}$ で、不純物添加による顕著な影響は認められなかった。この E_g 値はバンドーバンド間接遷移によるバンドギャップに対

応していると考えられる。

3.2. 分極挙動 MoO₃/WO₃、W/WO₃ いずれの電極系においても光応答性を示し、1V付近から光照射時に気体発生が確認された。これら電極系においてTafelプロットを行った。その結果 MoO₃/WO₃電極の場合 Tafel slope が 0.6~0.8V/decade(a)と 5V/decade(b)の2本の直線となった。(a)では半導体表面でのO₂発生反応が律速で、(b)では光照射によるキャリア生成及び拡散が律速段階であると考えられる。W/WO₃電極も同様の分極挙動を示した。

3.3. 不純物添加効果 MoO₃/WO₃、W/WO₃電極に対する光電流の不純物添加濃度依存性を図1に示した。光電流はモル比5.0×10⁻³で最大となりそれ以後減少した。これは微分容量測定(Mott-Schottkyプロット)、光电流減衰測定、交流電気伝導度測定の結果よりドナー濃度変化に対応しており、不純物添加により新たなサイトの生成によるものと考えられる。

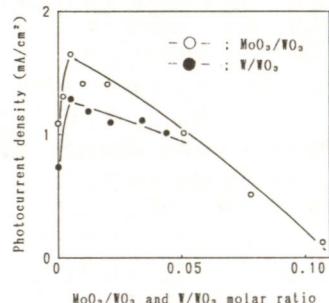


Fig. 1. Plots of photocurrent vs. MoO₃/WO₃, W/WO₃, content.

Kazuya NAGATA, Masahiro SHIMIZU, Shigehito DEKI, Yukio KANAJI

C120

閉回路系パルスレーザー法による半導体電極の光電流特性 (阪大・産研) ○藤井政俊 川合知二 河合七雄

1. はじめに

半導体光電極においてその反応素過程を明らかにすることは、光電極特性の向上のためのみならず、半導体バルクの光特性や溶液との電子移動過程を解明する上においてもたいへん興味深いものである。パルスレーザーを光源とし閉回路系で測定した半導体電極の光電流値の時間変化と1パルス当たりの光電流に寄与したキャリアー数の、光強度・バイアス依存性より得られた結果について報告する。

2. 実験

光電流の測定に用いた回路系を図1に示す。バイアスは半導体と対極であるPt板との間にかけ、光電流変化は 50 Ω の抵抗を介してシンクロスコープ(Tektronix 485: 350 MHz)で測定した。光源は窒素レーザー(NDC: 5 nsec, 5 mJ)を用い、光強度はフィルターによって調節した(全光照射: 光子数 6×10^{14})。用いた半導体は TiO₂(001) 単結晶であり、還元剤はおもにエタノール、支持電解質としては LiClなどを用いた。

3. 結果

光電流の時間変化はこれ

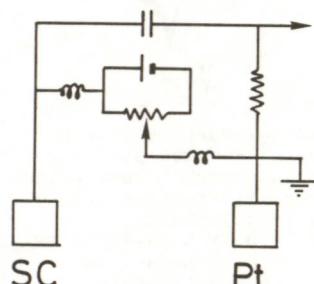


Fig. 1

まで報告されているように、ほぼ指数関数的に減少したものとなり、回路定数に従って起こる減衰を示している。ただし、光照射直後 (~ 500 nsec)においては、光電流変化が単調でなく、光電流発生過程に起因した情報を含んでいると思われる。早い時間領域(20 nsec/div)における光学研磨したTiO₂電極の光電流の時間変化を図2に示す。立ち上がりの変化は、半値半幅 1.5 nsec のガウス関数の積分関数に近似でき、レーザーのパルス幅 5 nsec に対応している。一方、光学研磨していない電極では、研磨してある電極に比べ、長い半値半幅(3.5 nsec)を示し、これは、表面準位による容量成分の増加のせいと思われる。また、入射光強度依存を調べた結果、特に速い時間領域において違いがみられた(図2)。これらを、光吸収過程と併せて検討する。

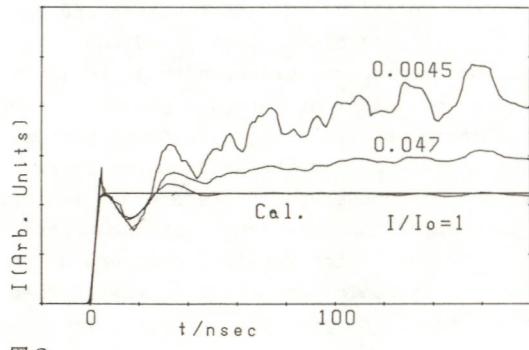


Fig. 2

ふじいまさとし、かわいともじ、かわいしちお

SiCの光電気化学反応 (II)

C121

(Photoelectrochemical reactions at SiC (II))

(東大・工) A. マニヴァナン、藤嶋 昭

Introduction:

Recently we investigated the current-doubling reactions at n- and p-SiC's(crystals) by alcohol and persulfate, respectively. Former reaction showed no current multiplication and thereby explaining the relatively negative conduction band edge of n-SiC in comparison to the semiconductors of similar band gap. Latter one showed current-doubling about 60% showing that the reduction of persulfate is a double band process in SiC. In order to get more information about the semiconductor as well as the electrode reactions we extended our study to see the electroluminescence (EL) properties during persulfate reduction. Since the band gap of this material varies in between 2.3 and 3.3 eV depending on the crystal structures referred to as polytypes, EL studies are of important in the field of making light emitting diodes.

Experimental:

Single crystals of n- and p-SiC single crystals were used as the electrode materials. Usual pyrex cell with a quartz window was fit in the sample position of a fluorescence spectrophotometer for EL measurements. A potentiostat was used for biasing the electrodes. All potentials refer to saturated calomel electrode.

Results and discussion:

In the previous studies, we reported the first observation of EL at SiC/aq. electrolyte interface during the reduction of persulfate. EL spectra obtained for the two types of crystals used have been found to differ considerably, indicating the presence of different recombination pathways. From the observation of cathodic currents at n-SiC (in dark) and p-SiC (in light)/persulfate, it is clear

that the holes are injected into the valence band. Therefore, the luminescence observed for both types of crystals can be easily explained by injection of holes into the valence band and subsequent radiative recombination of the highly energetic holes with the electrons from the conduction band. Figs. 1 and 2 show the spectral distribution of the emitted light at -5V and -10V vs. SCE applied biases for n- and p-SiC's, respectively. p-SiC shows a maximum at 415 nm which is close to the band gap energy (~ 3 eV). Light emission considerably lower than band gap, with an emission maximum at 565 nm was observed at n-SiC. The difference in the spectra is possibly due to the radiative recombination via the dopant levels in the case of n-SiC. An inversion layer is formed under sufficiently cathodic bias at p-SiC so that electrons can tunnel from the bulk of the valence band to the conduction band at the surface for reduction.

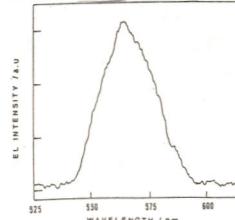


Figure 1.

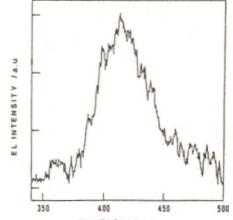


Figure 2.

1. A. Manivannan and A. Fujishima, (submitted, J. Lum.,)
2. A. Manivannan, G.V. Subba Rao and A. Fujishima, (submitted to Ber. Bunsenges. phys. chem.)

A. Manivannan, A. Fujishima

C122

北海道大学 理学部 Per Carlsson, ○魚崎浩平、喜多英明

1. InSeは層状化合物半導体であり、劈開面とそれに垂直な面では反応性に大きな違いがある。また劈開面におけるステップは電子-正孔の再結合中心となるため、光電気化学プロセスの効率低下の原因となる。ここでは表面のモホロジーと反応性の関係を検討する上で強力な研究手段であると考えられるレーザースポット走査法をとりあげ、オプティカルファイバーを用いる新しい概念の装置を作製し、InSe電極上での光電気化学的水素発生反応について検討した結果について報告する。

2. 図1に装置の概略を示した。光源としてHe-Neレーザーを用い、チョッパーで断続光とした後、内径4 μのシングルモードのオプティカルファイバー(a)とセルフォックマイクロレンズ(b)で電極表面にスポット(直径4.15 μ)を作った。照射系を取り付けたX-Yテーブル(1)をステップモーター(2)で動かし、平面走査を行なった。また照射光用ファイバーの周囲にオプティカルファイバーの束(c)を設け反射光を集光し、PMTに導き光電流と反射光の同時測定を可能にした。なお反射光用ファイバーを通してXeランプからの光で電極表面を照射し、白色光照射のスポット光電流におよぼす効果も調べた。スポット光照射による光電流およびPMT出力はロックイン

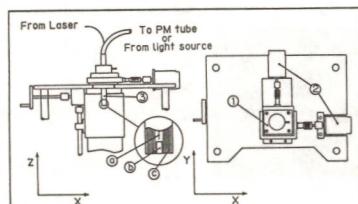


図1 レーザースポット走査装置のブロックダイアグラム

アンプで増幅した。装置の制御とデータの収集はパーソナルコンピュータで行なった。

3. 図2は光電流の位置依存性である。光電流の減少はステップの存在に対応している。しかし光電流の減少は幅300 μmもの領域でみられ、ステップの大きさに比べて非常に大きい。これは表面反応速度が遅いために少数キャリヤーが拡散し、ステップで再結合するためかなり離れた場所で生成した電子-正孔対にまでステップの存在の影響が及ぶためである。表面を白金で処理すると光電流が増加し、またステップの効果がより局在化した。これは表面反応速度の増加により少数キャリヤーの平面方向の拡散距離が減少したことによる。図3は光電流と反射光強度の位置依存性である。白金の存在部で反射光強度と光電流が大きくなることが明確にわかる。

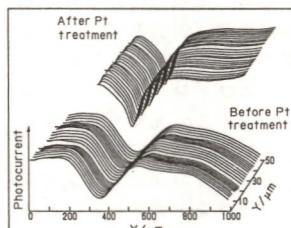


図2 光電流の位置依存性

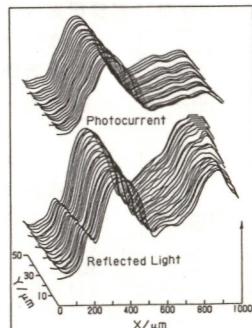


図3 光電流と反射光強度の位置依存性

Per Carlsson, K. Uosaki, H. Kita

半導体電極表面の走査型トンネル顕微鏡による観察

北海道大学理学部 ○魚崎浩平 喜多英明

1. 半導体電極の反応性は電極の表面構造によって大きく左右される。また、反応にともなって表面構造がどのように変化するかも半導体電極の挙動を理解する上で非常に重要な情報である。本研究では固体表面の構造を簡便かつ高い分解能で観察できる手段である走査型トンネル顕微鏡（STM）を用いて空気中および水中で半導体表面を観察した結果について報告する。

2. 用いた走査型トンネル顕微鏡はDigital Instruments社製のNanoScope Iであり、直径0.025mmのPt(80%) - Ir(20%)あるいはW探針を取り付けた円筒型ピエゾに電圧を印加することにより、XおよびY方向の走査とトンネル電流を一定に保つためのZ方向の変化を行なわせた。XおよびY + Z信号をストレージオシロスコープ（菊水電子、COS5020-ST）に出力した。水中での測定においては先端以外の部分をガラスあるいはエポキシ樹脂でコートした探針を用いた。またこの場合オーミックコンタクトをとった半導体を真鍮上にInで融着し、テフロン製のセル中保持して実験を行なった。フーラディ電流が5nA以下になるようにバイアス電圧を制御した。

3. 半導体のキャリヤー密度が低いと探針を半導体表面に近づけても指定のトンネル電流が流れず、ついには探針が表面に衝突してしまい測定は不可能であった。ここではキャリヤー密度 $5.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のp-InPおよび $1.09 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のp-GaAs単結晶についての結果を報告する。図1は鏡面仕上げのp-InPのSTM像である。この場合キャリヤー密度が比較的小さいためかなり大きなバイアスをかけないと安定な像が得られなかった。100Å

K. Uosaki, H. Kita

程度の段差があり、また全体にかなり荒れた表面であることがわかる。図2は鏡面仕上げのp-GaAsのSTM像である。この場合はキャリヤー密度が高いために金属の場合とほぼ同じ条件で測定が可能であった。数100Åもの深い溝や比較的浅い溝が見られる。図3は純水中でのp-GaAsの狭い走査範囲でのSTM像である。10Å程度のステップなどがみられる。場所によっては非常にノイズが高く、安定な像が得られなかつた。その原因は現在検討中である。

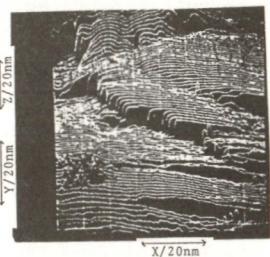


図1 p-InPのSTM像
 $V_t=5.79\text{V}; I_t=2.42\text{nA}$

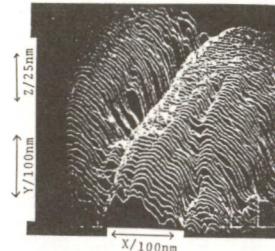


図2 p-GaAsのSTM像
 $V_t=-83\text{mV}; I_t=0.75\text{nA}$

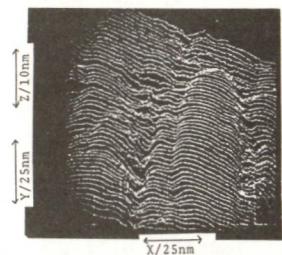


図3 p-GaAsの純水中でのSTM像
 $V_t=-0.76\text{mV}; I_t=5.69\text{nA}$

STMによる酸化物半導体の表面電子状態の測定（II）

(東大・工)

・酒巻健司・伊藤公紀・藤嶋昭・合志陽一

1. 潜在能力の極めて高いSTMは、表面原子配列の観測ばかりか、その応用にむけて現在活発な研究が試みられている。我々は、固-気、固-液界面での表面その場観察や探針-トンネルギヤップ-試料間に外部から電場、光等の擾動を加えることを狙いとして、STMの設計、開発、応用をはかっている。ここでは、開発したSTMによる大気中での表面観測例およびトンネル分光モードを活用した半導体の表面電子状態について報告する。

2. 簡便性、剛体度の高さを基本的原則として製作したトンネルユニットを図1に示した。粗動機構は、マイクロメータと光学顕微鏡による手動部とピエゾ素子の外部制御部からなり、フィードバック操作させながら容易にトンネル電流が隨時観測できる。W探針は電解研磨後、スパッタリングしたものを採用した。除振は、明立精機製AVT大型、卓上防振台および金属メモリマット積層をもち、その全体的除振特性についても評価している。画像、制御系は、現時点ではアナログ操作による一画面1秒以下の高速画像化、およびデジタル形式による任意の点でのトンネル分光モードを有している。電気的回路として、溶液中での測定もふまえて試料側を一点アースにとり、バイアスは、探針側を基準、電流は、探針から検出している。

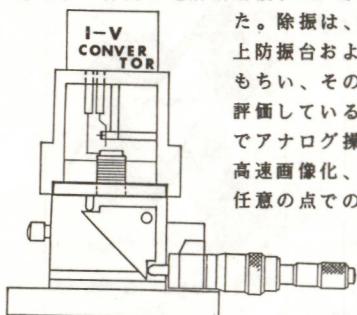


図1 開発したユニット

3-1. 大気中のHOPGのSTM像 開発したSTM装置系の分解能を検証するために、規則正しく原子配列したHOPGを観測した。図2はその一例である。ピエゾ素子の感度(15Å/V)に対応するHOPGの原子像（さらに鮮明な像をえるために現在検討中）をすでにえている。

3-2. 半導体の表面電子状態の観測 すでに、我々はSTM分光により種々の半導体の表面電子状態について報告している。¹⁾ 今回は、データ処理に12bit, 4Kwordのデジタイザ、ならびにアベレージャを導入し、精度向上を図った。図3, 4にn-TiO₂の結果を示した。

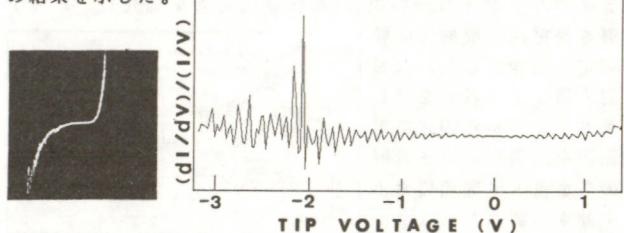
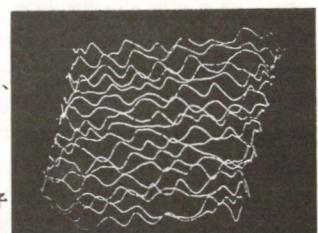


図3. I-V特性、図4. 電子状態密度のエネルギー-相関
1) Review of Polarography., Vol.33, 53(1987).

K.SAKAMAKI, K.ITOH, A.FUJISHIMSA, Y.GOHSHI

半導体／励起色素間の電子移動の特徴とその理論的考察

(分子研) 坂田 忠良、橋本 和仁、平本 昌宏

1. 半導体の表面あるいは界面における電子移動は光触媒、光電極反応基礎である。最近、我々のグループではこの問題について、特に発光寿命、過渡光電流・光起電力などの測定からそのダイナミクスの研究を行い、いくつかの新しい知見を得つつある。この報告では、半導体／励起色素の系（色素増感系）の電子移動について、分子-分子系にはみられない新しい特徴について 1) エネルギーギャップ則、2) 活性化エネルギーの起源の 2 点について、主として理論的考察を行いたい。

A. エネルギーギャップ則

励起色素から半導体への電子移動速度は定的には半導体の伝導帯エッジのエネルギー位置と相関がある。例として、図 1 にルテニウム錯体と酸化物半導体の場合について示す[1]。ここでエネルギーギャップとして色素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（実際にはフラットバンドポテンシャル E_{fb} をつかい、 $-e E_{fb}$ で近似した）の差、

$$\Delta E = -e(E_{ox^*} - E_{fb}) \quad (1)$$

を用いた。この図の結果は分子-分子間での電子移動のエネルギーギャップ則とは明らかに異なっている。特に分子間での電子移動の際にみられる異常領域が無い。

このような実験事実は以下のモデルで良く説明できる。即ちアセブターライドとして伝導帯の連続準位を考える。その時、電子移動速度は一般的に以下の式により表せる。

$$k_{et} = (2\pi/\hbar)V^2 \int D(E) \rho(E) dE \quad (2)$$

ここで $D(E)$ と $\rho(E)$ はそれぞれ吸着分子の励起状態の電子分布関数と半導体の伝導帯のエネルギー準位密度の分布関数。高温近似では、

$$D(E) = (4\pi\lambda kT)^{-1/2} \exp\{-(E - \Delta E + \lambda)^2/4\lambda kT\} \quad (3)$$

また、真空中では再配向エネルギー (λ) は小さいと考えられる。入を

Tadayoshi SAKATA, Kazuhito HASHIMOTO and Masahiro HIRAMOTO

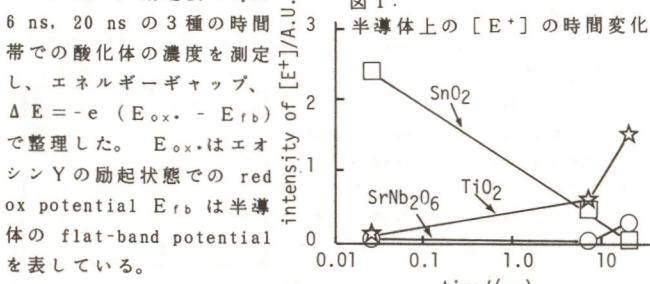
in press

ピコ秒、ナノ秒時間分解ラマン分光法による色素から半導体への光誘起電子移動の半導体依存性の研究

分子科学研、AT&T ベル研 橋本和仁、Louis E. Brus

1. 筆者らは半導体表面吸着分子からの発光の時間減衰の測定により、分子の discrete なエネルギー準位と半導体の連続準位間での電子移動に特徴的なエネルギーギャップ依存性を観測した。(1,2) しかし、これらの電子移動速度は「半導体上の吸着分子の蛍光消光は電子移動に起因する」との仮定の下で得られている。そこで本講演では、電子移動を直接的に観測するために時間分解ラマン分光法を応用し、得られた結果について報告する。この方法により、更に逆電子移動過程（再結合過程）の速度に関する情報も得ることができた。

2. 吸着分子としてエオシン Y (E)，基板として W_0_3 , In_2O_3 , SnO_2 , $BaSnO_3$, Nb_2O_5 , $TiO_2(r)$, ZnO , $TiO_2(a)$, $SrTiO_3$, $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrNb_2O_6$, ZrO_2 , Al_2O_3 の粉末を用いた。電子移動により生成したエオシン Y の酸化体 (E^+) の共鳴ラマンスペクトルをピコ秒、ナノ秒レーザーを光源として用いて測定した。更に、励起後 25ps, 6ns, 20ns の 3 種の時間



Hashimoto Kazuhito, Louis E. Brus

無視すると (3) 式は次のようになる。

$$D(E) = \delta(E - \Delta E) \quad (4)$$

一方、半導体の伝導帯のエネルギー準位密度の分布関数は自由電子モデルで考え次式で表す。

$$\rho(E) = (1/4)\pi^2(2m)^{3/2}\sqrt{E}(5)$$

(4)、(5) 式を (2) 式に代入して分子の孤立準位から半導体の連続準位への電子移動速度を表す次式をえる。

$$\log(k_{et}) = (1/2)\log(\Delta E) + C \quad (6)$$

但し C は定数項で $C = \log\{V^2(2\pi\hbar^2)^{-1}(2m)^{3/2}\}$ で表される。

B. 活性化エネルギーの新しい起源

分子-分子の間の電子移動においては、フランク-コンドン (FC) 項から電子移動にたいする活性化エネルギーが出て来る。しかし連続状態への電子移動を考えるとき FC 項に含まれる電子移動速度の活性化エネルギーは消失することが予想される。実際、いくつかの半導体色素増感系において、電子移動速度が温度に依存しないことが分かってきた。一方、 TiO_2 /ルテニウム錯体には、0.01eV程度の小さな活性化エネルギーがある。これらの、活性化エネルギーの有無は表面吸着色素の熱振動による交換エネルギーの温度変化より出て来ると考えると、統一的に説明できることが分かった。その新しい理論の詳細を報告する。

参考文献

1) K. Hashimoto, M. Hiramoto, A. B. P. Lever and T. Sakata, J. Phys. Chem.

in press

3. 時間分解ラマンスペクトルの測定からこれらの

半導体表面上で E^+ が生成していることが確認された。

一方、この電子移動過程は以下の素過程で表される。

$$E \xrightarrow{hv} E^+ \text{ (光励起)}$$

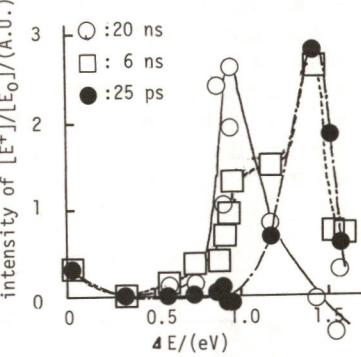
$$E^+ \xrightarrow{K_{et}} E^- \text{ (失活過程)}$$

$$E^+ \xrightarrow{K_{et}} E^+ + e^- \text{ (電子移動)}$$

$$E^+ + e^- \xrightarrow{K_{et}} E^- \text{ (再結合)}$$

$$E^+ \xrightarrow{\text{ラマン散乱}}$$

$[E^+]$ の時間変化は、速度定数 ($k + k_{et} - k_{bt}$) の ri se を持ち k_{bt} で decay す

図 2. 光励起後ある時間帯での $[E^+]$ の半導体依存性

ると予想される。図 1 に例として 3 種の半導体上での光励起後 25 ps, 6 ns, 20 ns の $[E^+]$ を示した。 SnO_2 上では 25 ps 以内に電子移動が起こり、1 ns のオーダーで再結合が進行するのに対し、 TiO_2 , $SrNb_2O_6$ 上ではそれぞれ 1 ns, 10 ns のオーダーで電子移動が起き再結合は 20 ns よりも充分に遅いと考えられる。図 2 に各時間後の $[E^+]$ の半導体依存性を示した。これは光誘起電子移動と逆電子移動の両過程を含んだエネルギーギャップ依存性である。

1) K. Hashimoto, M. Hiramoto, T. Sakata, J. P. C., in press.

2) K. Hashimoto, M. Hiramoto, T. Sakata, C. P. L., submitted.

分子内エキサイブルックス系化合物の電子移動化学発光

(東北大工) ○板谷謹悟、松田直樹

1. 目的 ; アセチル-ト-ナを同一分子内に含む分子内エキサイブルックス系化合物の光励起挙動は、又賀等によって詳細な研究がなされている。¹⁾ 一方演者等は過去に、これらの化合物系の電子移動化學発光(Electron Transfer Chemiluminescence; ECL)過程を検討し、エキサイブルックスがECLに極めて重要な状態である事を示した。²⁾ ここでは、電子移動過程によって放出される自由イニシエーションに注目した、より詳細な検討を行った。

2. 実験

演者らが検討の対象とした化合物をFig.1に示した。アセチル-ト-環はそれぞれ、アントラセン(An), フェニルアントラセン(Ph-An), ピリジン(Py)である。ト-環としては、生成するカチオンラジカルの安定性を考慮して、シメチルアミン(DMA), トリ-ルアミン(TPTA), アニシールアミン(TPAA)が連結されている。TMPDをラジカルを置き換えるとして用いた系のECLも行った。溶媒はアセトニトリル(AN)又はAN/ヘンゼン混合溶媒を用いた。

支持塩はTBAPである。

3. 結果 ; 3-1 An-DMAの系。一例としてAn-DMAのCV及びECLスペクトルをFig.2に示した。An-DMAのそれぞれの環がほぼ独立に、酸化・還元反応を行っている事が判る。Fig.1に示した化合物は、総て

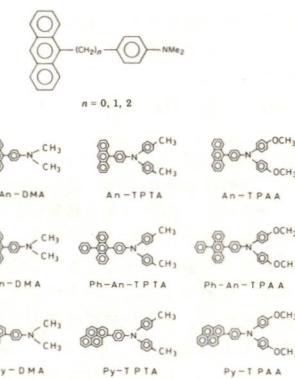


Figure 1. Structures and abbreviations of compounds examined.

同様に考へる事が出来る。アントラセン及びフェニルアントラセンラジカルを生成すると非常に強い発光が起こり、その反応機構は

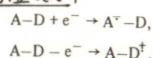
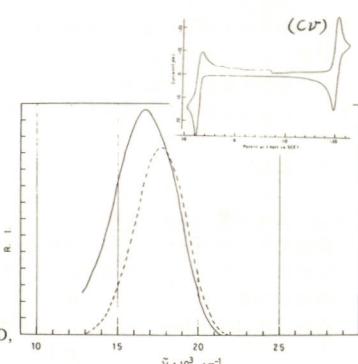
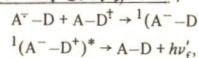
電極反応:**溶液内電子移動反応**:

Fig.2 ECL spectrum of $n=0$ obtained with a pulse duration of 0.1 s. — observed spectrum; — corrected spectrum.

の様な電子移動反応による直接的エキサイブルックス生成と考えられる。3-2 An-DMA/TMPD系。An-DMAのラジカルをTMPDに置き換えると電子移動反応によって放出されるエキサイブルックスは0.62eV小さくなる。しかし、発光の量子収量は、この系においても極めて高いことが判明した。Fig.1に示した種々の化合物とTMPD間の電子移動化學発光の詳細は検討中である。

- 文献**
- 1) T. Okada, et al., Chem. Phys. Letters, 14, 563 (1972). J. Am. Chem. Soc., 103, 4715 (1981).
 - 2) K. Itaya, et al., Chem. Phys. Letters, 51, 447 (1977). J. Phys. Chem., 84, 2368 (1980).

ITAYA Kingo, MATSUDA Naoki

半導体及び金属電極上における反応選択性のメカニズム—オキシ酸の酸化について—

(明星大理工・分子研)[○] 原田久志・坂田忠良・上田豊甫

(はじめに) オキシ酸である、グリコール酸・乳酸・2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸を出発物質として半導体光触媒反応を行ふと、生成物が半導体に依存した。すなわち Pt/TiO₂ では脱炭酸反応が起こりアルデヒドが生成するのに対して Pt/CdS では脱炭酸は起こらず、ケト酸が生成した。これらのオキシ酸の内乳酸について、TiO₂ 及び CdS 電極上での反応生成物を検討したところ、粉末光触媒の場合と同様な依存性が観察された。又、TiO₂ 電極では強アルカリ電解液中で主生成物がアルデヒドからケト酸に変わることも分かった。強アルカリ電解液での反応選択性の変化は他の電極に於いても観察され、それをまとめると表1の様に3つのタイプに分類される事が分かった。

表1 各電極上に於ける乳酸の光電極反応及び電極反応生成物

	I	II	III	
	CdS ^a	TiO ₂ ^a	Pt	GC
酸性	P	A	A	A
アルカリ性	P	P	P	A

^a: 光電極 P: CH₃COCOOH, A: CH₃CHO

今回、これらの内 Pt 及びグラッシーカーボン (GC と略す) 電極について各 pH で電流-電位曲線を測定、又生成物分析結果と合わせて考察する事により、半導体及び金属電極上に於ける反応選択性のメカニズムを検討した。

(結果及び考察) 図の i-V 曲線から GC の場合、常に乳酸の酸化が優先して起こるのに対して、Pt の場合、高 pH では水の酸化が優先して起こることが分かった。

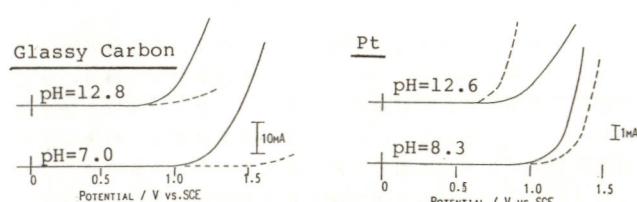


図 GC 及び Pt 電極の i-V 曲線。0.1M K₂SO₄ に乳酸を加えた場合 (—) 、加えない場合 (---) 。

各 pH に於ける生成物分析の結果によれば、アセトアルデヒドは GC の全 pH 領域で、又、Pt では酸性及び中性領域で主生成物となっていた。このことから、乳酸が優先的に電解反応する場合はアセトアルデヒドが生成し、水が優先的に反応する場合は、ピルビン酸が主生成物となることが分かった。つまり水は OH⁻ が酸化されることにより生じた。OH ラジカルが乳酸の α 炭素の H を攻撃し、

不均化又はもう一段酸化されてピルビン酸になったものと思われる。

ピルビン酸生成に OH ラジカルが関与していることを確認する為にフェントン反応を試みたところ、表2の様にピルビン酸が主生成物となることが分かった。

表2 各 pH における乳酸のフェントン反応生成物

pH	生成物 (μmol)	CH ₃ COCOOH	CH ₃ CHO
2	220	13	
4	216	15	
6	214	46	
8	210	48	

Hisashi HARADA, Tadayoshi SAKATA, and Toyotoshi UEDA

NO₂⁻のTiO₂上の光触媒酸化の反応機構

(千葉大工) 堀 善夫 *坂東 章 鈴木 伸

1. 雨水中でのNO₂⁻からNO₃⁻への酸化が、大気浮遊粉塵中に含まれる半導体物質による不均一光触媒反応によって、促進される可能性を検討してきた。その結果、TiO₂, ZnOなどの半導体物質において、光触媒効果が見出された。本稿では、TiO₂上の反応機構の検討の結果について述べる。

2. 光触媒反応は、石英窓(45mmφ)付きのバイレックス反応管にTiO₂粉末200mgを懸濁させた水溶液200mlを入れ、精製したN₂+O₂ガスをバブルさせながら、400W Hg灯を照射して行わせた。NO₂⁻, NO₃⁻の分析は、イオンクロマトグラフで行なった。

電気化学測定は、電極として、TiO₂(アナターゼ、99.99%)のブタノール+TiCl₄スラリーをTi板(20mm×13mm)に塗布(1.9mg)し、350°Cで25分間焼成したもの用いた。電解セルは、電解液40mlを含むH型のもので、電解液は、~1000μM NaNO₂, 0.2M NaClO₄, 10mMリン酸系緩衝液を含む。NO₂⁻, NO₃⁻の分析は、それぞれNEDA法, Cd-Cu還元NEDA法で行なった。

3. 100 μM程度の濃度のNO₂⁻は、O₂により光触媒的にNO₃⁻に酸化された。反応はNO₂⁻について、0次反応と見なせることがわかった。

TiO₂の光触媒反応機構を調べるために、TiO₂薄膜電極を用いたボルタンメトリーを行なった結果、TiO₂上のNO₂⁻の酸化は、NO₂⁻がアノード光電流で酸化され、O₂がカソード暗電流で還元される局部電池機構で進行していることがわかった。

そこで、TiO₂薄膜電極のアノード光電流をパラメーターとして、定電流电解を行ない、NO₂⁻酸化速度の濃度依存を調べた(図1)

Hori Y., Bandoh A., Suzuki S.

点)。その結果、NO₂⁻濃度が高い領域では、酸化速度が濃度によらず一定であった。このことは、NO₂⁻の光触媒酸化が0次反応で進行する事実と一致する。以上のことから、NO₂⁻の酸化は半導体表面での直接酸化で進行するのではなく、H₂Oのアノード酸化によって生じたOHが反応に関与するものと思われる。そこで、

•OH, •O₂physが、Salvadorらの機構*により生じ、•O₂physがNO₂⁻をNO₃⁻に酸化するというモデル(図2)を数值的に検討した。測定値に最もよく適合するパラメーターを求め、それにより酸化速度の濃度依存を計算した。この理論曲線(図1の実線)と測定値がよく一致することから、反応モデルは妥当であると結論される。

* P. Salvador and C. Gutierrez, J. Phys. Chem., 88, 3696 (1984)

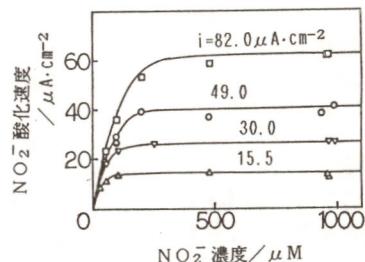


図1 NO₂⁻酸化速度の濃度依存性

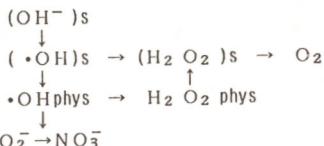


図2 NO₂⁻のTiO₂上のアノード光酸化モデル

酸化チタンの結晶形による光触媒活性の相違

(北大触媒研究所) ○佐藤真理・門脇 通

はじめに TiO₂にはルチル、アナタース、ブルッカイトの3種の結晶形があり、禁制帯幅はそれぞれ、3.0, 3.2, 3.2 eVであるとされている。禁制帯幅の違いは伝導帯位置の違いとなるため、光誘起電子の関与する反応では光触媒活性に差が出ることが期待され、実際、ルチルとアナタースの活性が異なる反応例はいくつか報告されている。しかしながら、結晶形の違いが現われない反応もいくつかあることも見いだされている。本報では結晶形の相違が光触媒活性に反映したりしなかったりする原因について検討する。

実験 反応はCOおよびエタンの光酸化、犠牲還元剤あるいは犠牲酸化剤を用いた光水素、酸素発生反応を行なった。液相反応用の反応器はバイレックス製の試験管型のものを用い、光水素発生反応の場合、20vol%のアルコールなどの水溶液5mlに試料50mgと塩化白金酸(Pt換算0.5wt%相当)を加え、凍結-排気を2回繰り返して脱気したのち光照射を開始した。光酸素発生反応の場合には、50mmole硝酸銀水溶液5mlを用いた。光源には500W超高圧水銀灯、反応生成物の分析には質量分析計を用いた。

結果と考察 光酸化反応については活性は表面積(粒径)のみに依存し、結晶形にはよらないと結論された。これは光酸化活性がおもに正孔の酸化力に依存していること、表面の配位不飽和なサイトが正孔の捕獲中心として機能しているためと考えられる。光酸素発生反応については一般にルチルの方がアナタースよりも活性が高かったが、還元処理などを行なうとその差はかなり少なくなった。この反応は伝導帯から銀イオンへの電子移行が律速であると考えられているが、銀イオンの還元電位が伝導帯よりもかなり正側にあり、不可逆性が高いいた

S. Sato, T. Kadokawa

め、伝導帯位置の違いが現われないものと考えられる。

アルコール水溶液からの光水素発生速度は、長鎖アルコールほど遅くなつたが、結晶形による活性の差異は、イソプロパノールを除き、見られなかつた。一方、ギ酸水溶液の場合にはルチルの活性はアナタースの約半分であった(図1)。酢酸の場合(光コルベ反応)にはさらに差が大きくなることがすでに知られている。還元剤をジメチルエーテル、アセトアルデヒド、アセトン、Na₂S₂O₇と変えるとその差は次第に大きくなり、Na₂S₂O₇ではアナタースの中でも特定の試料のみがわずかな活性を示し、その試料は水の光分解にも活性が高かつた。このような活性の差異は反応の可逆性によって現われるものと考えられる。すなわち、アルコール類は正孔と直接反応するために不可逆性が高く、電子は必然的に水素発生に使われるのに対して、アセトンなどでは水の酸化生成物(OHラジカルなど)と反応しているため、可逆的であり伝導帯位置の差が活性の差として現われるものと考えられる。

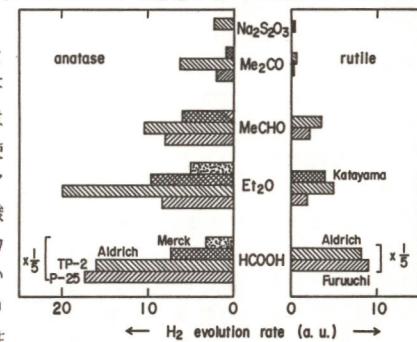


図1 還元剤による光水素発生速度の相違。
左、アナタース；右、ルチル。

光触起半導体上での多価アルコールの反応

名古屋工業大学・東京大学工学部* ○加藤民彦・佛殿保男・藤嶋昭*

1. 目的

光触起半導体上における一価アルコールの反応については、光電極系では電流二倍効果に関するもの、また光触媒系では伝導帶電子による水素発生に関する多くの報告がある。それらから、水溶液系では1級アルコールからアルデヒド、2級アルコールからケトンの生成が主反応と見られる。本研究は TiO_2 粉末の光触媒反応における二価および三価アルコールからの生成物の選択性について検討することを目的とする。

2. 方 法

TiO_2 粉末(メルク社アナタース型)20mgを、エチレンジリコール、プロピレンジリコール、グリセリン各1mol dm^{-3} 水溶液5mlに懸濁させた。 TiO_2 粉末にPtブラック粉末1%を付着したPt担持 TiO_2 粉末も併用した。溶液にアルゴンを飽和した場合、空気飽和の場合、酸素飽和の場合などの反応生成物を調べた。 TiO_2 光触起のため500W超高压水銀灯の360±30nm波長光を照射した。生成物の分析はガスクロ法を用いた。

3. 結 果

水溶液に懸濁した TiO_2 粉末を光触起して、エチレンジリコール、プロピレンジリコール、グリセリンなどそれらの反応生成物を調べた結果を表1に示す。Pt担持しない TiO_2 粉末の光触媒反応で、1級アルコールのエチレンジリコールからは1級水素の脱水素反応によると考えられる生成物2種を観測した。1級と2級両方のアルコールであるプロピレンジリコールおよびグリセリンからは2級水素の脱水素反応によると考えられる生

表1 TiO_2 粉末光触媒反応での多価アルコールからの生成物

反応物	生成物/ μmol		
エチレンジリコール	グリコールアルデヒド	アセトアルデヒド	
アルゴン下	2 (10)	0 (1)	
空気下	6 (13)	0 (0)	
酸素下	29 (779)	2 (5)	
プロピレンジリコール	ヒドロキシエタン	アセトン	アセトアルデヒド
アルゴン下	2 (5)	0 (1)	2 (3)
空気下	8 (7)	0 (1)	8 (8)
酸素下	19 (102)	0 (1)	18 (13)
グリセリン	ジヒドロキシエタン	ヒドロキシエタン	グリコールアルデヒド
アルゴン下	1 (1)	1 (1)	2 (1)
空気下	1 (2)	1 (1)	5 (4)
酸素下	7 (22)	1 (1)	10 (10)

光照射: 5時間, 生成物(): Pt担持 TiO_2 粉末使用の場合

成物2種を観測した。これらは溶液の溶存酸素量の増加に伴って増加することが観測された。またプロピレンジリコールおよびグリセリンからはC-C結合の開裂によると考えられる生成物も観測された。Pt担持 TiO_2 粉末を用いた場合、酸素飽和下のエチレンジリコールからのグリコールアルデヒドの生成量が非常に増加することを観測した。またプロピレンジリコールからのヒドロキシルアセトンおよびグリセリンからのジヒドロキシアセトンの生成量も増加することを観測した。

Tamihiko Kato, Yasuo Butsugan, Akira Fujishima

光触媒に関する研究(3) 二酸化チタン粉末の物性と光触媒活性の関係

神奈川大工・東大工*

○小早川紘一, 勝俣龍起, 佐藤祐一, 藤嶋昭*

1. 活性(=量子収率, =反応速度)の高い光触媒を開発するためには、粉末の物性と光触媒活性の関係を知ることが重要である。前報^{1,2}において、5種類の光触媒反応に対する12種類の市販の TiO_2 粉末の光触媒活性について報告したが、本報告では、その結果と TiO_2 の粉末物性との関係を考察した。

2. 光触媒活性は、各反応について反応速度を求め、それれ、もっとも速い場合を100とする相対速度で示した。

3. 結果の一例として、二つの光触媒反応に対する試料 TiO_2 粉末の活性の関係を図1に示した。粉末A, B, Cは二つの反応に対し、いずれも高い活性を示した。粉末Dは $Cr_2O_7^{2-}$ -イオンの還元には低い活性を示したが、リグニンの酸化に対して、もっとも高い活性を示した。上記2種以外の反応に対しても、粉末A, B, CおよびDは高い活性を示した。これらは塩素法で造られた TiO_2 粉末であり、光触媒活性が全体的に低かった他の粉末は硫酸法による粉末(多くはアナタース型)であった。

表面水酸基量が多い TiO_2 粉末は光触媒活性が低いと報告^{2,3}されているので、試料の表面水酸基量を測定してみた。NaOH溶液から吸着する Na^+ イオンの量から評価する方法を試みたが、十分な結果が得られなかった。そこで、pH滴定法³による定性的な評価をした。滴定例を図2に示す。滴定曲線から、塩素法による TiO_2 粉末は硫酸法による粉末より表面水酸基量が少ないことが判り、これが塩素法による粉末が全体的に高い光触媒活性を示した理由と考えられる。

塩素法で造られた粉末は、A, B, Cがルチル型、Dがアナ

タース型であった。図1に一例を示したように、Dは溶液中に存在する有機化合物の酸化(他の例としては2,4-ヘキサジエン二酸と酢酸イオン)に対して高い活性を示した。他方、ルチル型は水の酸化に対して強い活性を示すという結果が得られた。その際の還元反応は、溶存酸素よりも還元されやすい Ag^+ および $Cr_2O_7^{2-}$ イオンの還元であった。

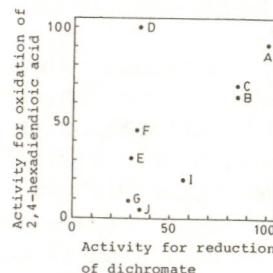


Fig.1 Relation between photocatalytic activities of TiO_2 powders for different reactions

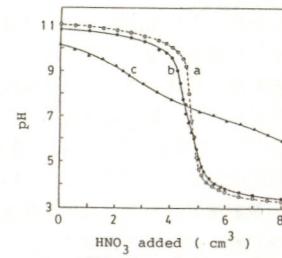


Fig.2 Titration curves for KOH solutions ($10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, 50\text{ cm}^3$) by HNO_3 solution ($10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

1) 小早川紘一他, 日化第55秋季年会講演予稿集2002(1987).

2) Y.Oosawa, et al., J.Chem.Soc.Chem.Commun., 1984, 1629

3) B.Ohtani, et al., J.Phys.Chem., 91, 3550(1981).

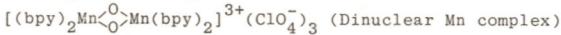
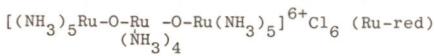
多核錯体触媒膜修飾CdSによる水の可視光分解

C133

(理化学研究所) ○金子正夫, 姚 光俊, 岡田徳男, 吉良 真

1. 光エネルギーの化学的変換系の代表例として知られる水の可視光分解においては、酸素発生側が未解決課題である。演者らは液接合型n-CdSを電荷リレー系(Ru(bpy)₃²⁺)と酸化触媒(RuO₂)を含む高分子膜で被覆、安定化することにより、水の可視光分解を可能にした¹⁾。さらに活性の高い水の酸化触媒を開発するために、多核錯体を中心にして研究した結果、RuやMnの多核錯体が高活性であることを明らかにした²⁾。これらの酸化触媒を含む高分子膜でn-CdSを被覆、安定化することにより、水の可視光分解を行ったので報告する。

2. 錯体は次のRu三核型及びMn二核型を用いた。



CdS単結晶上にナフィオン溶液(5wt%)を100μl/cm²の割合でキャスト、乾燥して膜化し、錯体0.1mM水溶液に浸漬して膜中に吸着した。0.5MKNO₃と0.01MHNO₃の水溶液中、Pt対極とAg参照極を用いた三極式で、密閉セル中アルゴン下で500nm単色光を照射し、発生気体はガスクロマトグラムで調べた。

3. 始めに、ナフィオン膜中に吸着した錯体が水の電気化学的酸化触媒になることをグラファイト電極を用いて確かめた。修飾CdS系で光照射にともない安定な光電流を生ずるとともに、

かねこまさお、やおぐあんじゅん、おかだとくお、きらあきら

Table 1. Water photolysis with n-CdS photoanode coated with a Nafion film containing adsorbed Ru-red.

Run	Reaction time (h)	Gases evolved H ₂ (μl)	O ₂ (μl)	H ₂ /O ₂	Efficiency ^a Photocurrent/A ^b (%)	Photolysis ^c
1	4.0	7.4	3.8	1.9	25	64
2	7.9	14.0	7.5	1.9	21	71

Electrode area, 4.7 mm²(run 1); 3.2 mm²(run 2)

Applied potential, 0.46 V (run 1); 0.36 V (run 2) (vs. NHE)

*a) Based on the total irradiated 496 nm monochromatic light

*b) Water cleavage efficiency based on photocurrent

*c) Total photolysis efficiency based on irradiated light

CdS上及び対極白金上に気泡の発生が観察された。この気体はそれぞれ酸素及び水素であった。Ru-redを用いた時の結果を表1に示した。全単色光当たりの水分解効率は16%であった。図1に反応スキームを示した。

1) Kaneko, Okada, Teratani, Taya, Electrochim. Acta, 32, 1405(1987). 2)

Ramaraj, Kira, Kaneko, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 83, 1539(1987); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 825(1986).

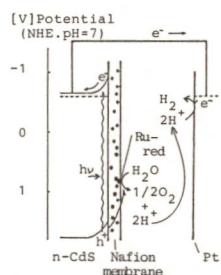


Fig.1 Waterphotolysis at the modified n-CdS

C134

発光測定に基づく白金担持CdS光触媒の動作原理の考察

大阪大学基礎工学部、琉球大学理学部* 宇地原敏夫*、松村道雄、坪村 宏

1. 我々は、CdSのグリーンエミッションはバンド構造に非常に敏感であり、CdS粉末のバンドベンディングの目安となることを見い出した。¹⁾ 今回は、白金担持CdS(Pt/CdS)のグリーンエミッションを種々の条件下で測定し、光触媒の動作状態におけるバンドベンディングと反応性との関連を考察する。

2. Pt/CdS光触媒はCdS粉末と白金黒をメノウ乳鉢中で混ぜた後、窒素雰囲気中750°Cで1時間熱処理して調製した。発光の測定は、Pt/CdS粉末をpH 8.0に調整した1M亜硫酸ナトリウム溶液と共にバイレックスガラス管に脱気封入して行った。亜硫酸ナトリウム溶液からの水素発生反応は100mLナス型フラスコ中で、脱気後スターラーで攪拌しながら、500W水銀灯の光を照射して行った。CdS電極の発光および光電流の電位依存性の測定には対極に白金電極、参照極にSCEを用い、電位はボテンショスタットでコントロールした。

3. CdS光触媒による亜硫酸ナトリウム水溶液からの水素発生は白金が担持されていないと非常に効率が悪いが、少量の白金の担持によって著しい活性の増大を示した(図1a)。一方、同じ溶液中でのCdS粉末のグリーンエミッションは少量の白金によって著しく弱められた(図1b)。このような効果は、白金担持によって電子-正孔の分離効率が高くなる結果、反応効率が上昇するとともに再結合過程である発光が弱められたとして説明される。

白金が担持されていないCdSに光照射する場合は、CdSの水素発生に対する活性が低いために電子がコンダクションバンド

にたまりバンドはフラットになると考えられる。その結果、発光は強められ、光触媒反応はほとんど起こらないことになる。一方、白金が担持された場合は電子はCdSと白金との間のバリアーを越えて白金へ移動し、水素発生を起こすためCdS中の電子の蓄積は起こらず、光照射下でもバンドベンディングが保たれることになる。それにより光触媒反応の効率は向上し、発光が消光されると考えられる。

CdS電極の発光は電極電位に依存しており、これとCdS光触媒の発光に及ぼす白金の効果を比較することによって光触媒の動作時のFermiレベル位置を見積った。このようにして決定されたFermiレベル位置は、CdS電極の光電流-電位曲線と光触媒反応の量子収率から見積られたFermiレベルと、白金担持量が1%以下ではよい一致を示した。

白金担持量が多くなり過ぎると、白金による光のロスが起るだけでなく、電子-正孔の分離にも不都合に働くこともわかった。

1) 宇地原、松村、坪村、日化第56春季年会(1988)、3 II G05

T. Uchihara, M. Matsumura, H. Tsubomura

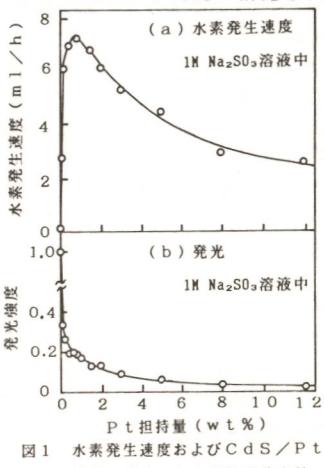


Fig.1 水素発生速度およびCdS/Pt粉末の発光のPt担持量依存性

ハロゲンイオンを含む水銀の電解発光

東京理科大学 理学部 橋 孝二 * 島田 恵理子 松本 祐一 , 理化学研究所 岸野 元彰 野村 興雄

〔目的〕 塩化ナトリウム水溶液などハロゲンイオンを含む水溶液中で、水銀アノードを用いて電気分解を行うと、水銀表面に皮膜が生じ発光することが知られている。¹⁾しかし、皮膜の生成ならびに発光の機構は必ずしも明らかではない。本研究では、定電流および定電位法を用い皮膜成長に伴う電位と電流（又は電気量）の変化を追跡し、それらと発光強度の変化との関係をみた。さらに発光スペクトルのハロゲン濃度および種類による違いを調べ、発光機構の検討を試みた。

〔方法〕 水銀は空気酸化後5%硝酸溶液で洗浄し、2回真空蒸留して精製したものを用いた。電解セルは、中央に表面積約1cm²の水銀溜め（アノード）をもち、周りに白金ネット（対極）を配置できるようにしたテフロン製一体構造のものである。電解液は1~3M-NaClおよびNaBr水溶液であり、照合電極には飽和カロメル電極を使用した。定電流源には12Vバッテリー2個を用い、電流規制用抵抗として5~50kΩを使用した。水銀表面の発光スペクトルは、460~700nmの波長範囲についてタイムスキャンならびに波長スキャンにより測定した。この測定には日立F-3000形分光蛍光度計を使用した。

〔結果〕 NaCl水溶液を用いて電解した場合の各波長での最大強度を、460~700nmについてプロットしたものが図1である。同時に、図1には全発光量（時間積分）もプロットした。図2は波長スキャンであり、570~600nmにピークをもつプロードなスペクトルである。スペクトルに対する電解液濃度の影響は、1~3Mの範囲ではほとんどなかった。また、発光は水銀アノードの電極電位が約8V(v.s. SCE)に達したときに始まることがわかった（定電流法による）。この時点で流れた電気量は約90mCであり、これらは

どの波長の発光に対してもほぼ一定であった。発光に先だって水銀表面にHg₂C₁₂のみが生成したと考えると、90mCの値からHg₂C₁₂皮膜は約900層となった。Hg₂C₁₂分子は共有結合が主であり、絶縁性であるという仮定のもとで、膜にかかる電位勾配は約3×10⁵V/cmと計算される。発光途中で電流を切ると光が直ちに消滅し、引き続き電流を流すと再び発光する。しかし、電解が進むにつれ発光は弱まる。これは、皮膜が厚くなるためここにかかる電位勾配が低下するためと考えられる。発光はHg₂C₁₂あるいはその生成過程におけるHgとC₁₂からなる中間体の励起に由来するものと推定される。

1) 岡本 剛, 日本化学会誌, 54, 699 (1933)

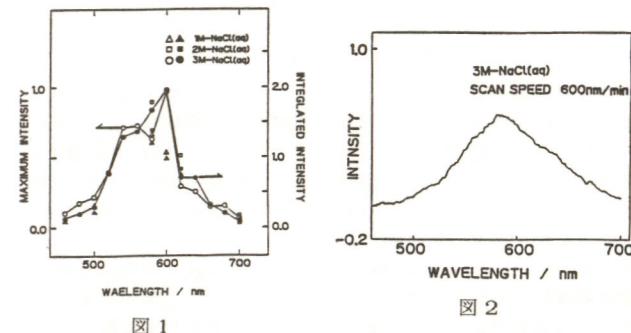


図1

図2

K.Tachibana E.shimada Y.Matsumoto M.Kishino O.Nomura

p-GaAs電極の陰分極下のフォトミネッセンス特性

北海道大学理学部 ○重松保行 魚崎浩平 喜多英明

1. 貴金属による表面処理を行うとp-InPでは大幅に光電気化学的水素発生反応の特性が向上するがp-GaAsでは光电流の減少がみられる。この効果はエネルギーギャップ内に再結合中心として働く表面準位が導入されるというモデルで説明できる。今回、エッチング処理及びPt処理したp-GaAs電極について種々の励起光波長でフォトミネッセンス(PL)測定を行い、電位分布と表面再結合速度とを同時に決定し、p-GaAs電極の水素発生反応並びにPt処理の役割について定量的な考察を行った。

2. p-GaAs単結晶(Zn²⁺: 4.66×10¹⁸cm⁻³)を電極として使用した。電気化学-PL測定は窓を持った通常の2極室型セルを用い、1M NaOH中で行った。励起光源としてチョッパーで変調した500W Xeランプを使用し、干渉フィルターを通して目的の波長とした。発光はスペクトルのピーク波長(870nm)に固定したモノクロメータを通してPMTで検出し、フォトンカウンターより計数した。

3. 図1は励起光波長が400、500、550及び700nmのときのPL強度の電位依存性である。エッチング処理した電極では大きなヒステリシスがみられるが、Pt処理により殆どヒステリシスが消失している。また励起光波長を短くすると侵入深さが小さくなることから発光強度は小さく、電位依存性は大きくなる。実測のPL強度の励起光波長(侵入深さ)依存性と理論式

$$I_L = K(1 - R_e)N \exp[-(\alpha_e + \alpha_p)v] \frac{\alpha_e L_p}{(\alpha_e L_p)^2 - 1} \left[\frac{s_{rv} + \alpha_e L_p}{(s_{rv} + 1)(\alpha_p L_p + 1)} - \frac{1}{(\alpha_e + \alpha_p)L_p} \right]$$

とのフィッティング(図2)によって表面再結合速度と空間電荷

層の厚みを見積もった。表面再結合速度の電位依存性は図3に示すとおりであり、Pt処理により明らかに表面再結合速度は増大した。この事実は先に提案した定性的モデルと一致している。また空間電荷層の厚みの電位依存性にみられるヒステリシスはフラットバンド電位のシフトにより説明できる。

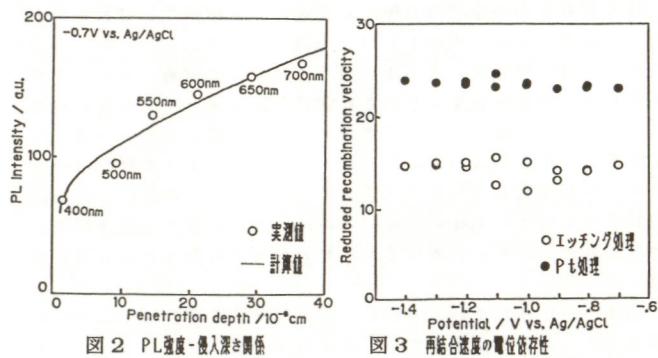


図2 PL強度-侵入深さ関係

図3 再結合速度の電位依存性

Yasuyuki Shigematsu, Kohei Uosaki, Hideaki Kita

光ファイバ電極におけるルミノールの電気化学発光

(東京工業大学工学部, TDK㈱*, 国立リハビリテーションセンター研究所**)

田中 俊, 碇山義人**, 篠原寛明, 相澤益男

1. 目的 ルミノールの電気化学発光は、主としてアルカリ性溶液中において研究されてきた。演者らは光ファイバーの先端を透明電極とした光ファイバ電極(図1)を考案し、この電極を用いることによって、ルミノールが中性緩衝液中でも比較的強い電気化学発光を示すことを明らかにできた。

2. 方法 半井化学のルミノール(5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedione)を、0.1Mリン酸緩衝液(pH 7.0)に溶解した。

光ファイバ電極は、直径2.5mmの樹脂製光ファイバー(Eska, 三菱レイヨン)の端面に白金薄膜(膜厚200Å程度)をスパッタし光透過性の作用電極とした。対極としては白金線を端面から3mmの位置に巻き付けた。

前記のルミノール試料2mℓ中に光ファイバ電極の先端を浸し、作用極に図2に示すような2電位ステップパルスを印加した。この時発生した光信号はフォトンカウント(C767, 浜松ホトニクス)で計測した。

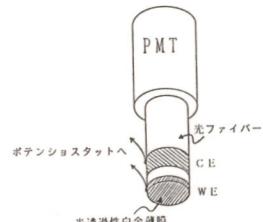


図1. 光ファイバ電極

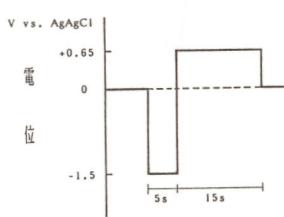


図2. 印加電位パルス

Tanaka Masaru, Ikariyama Yoshihito, Shinohara Hiroaki, Aizawa Masuo

計測値はコンピューター(PC9801VX2, 日本電気)に取り込みデータ処理を行なった。

3. 結果 脱気、攪拌を行なわない系における、発光量のルミノール濃度依存性を図3に示す。ルミノール濃度が 10^{-8} ~ 10^{-3} Mの範囲で発光量はほぼ直線的に増大した。

さらに、この発光におよぼす酸素の効果を図4に示す。中性緩衝溶液中においても、発光は酸素濃度に依存して変化することが示された。

さらに、微分パルスボルタンメトリによって正の電位(+0.5V)に認められる酸化ピークはルミノール濃度に依存して変化した。

以上の諸効果にもとづきルミノールの電気化学発光の機構を推察した。

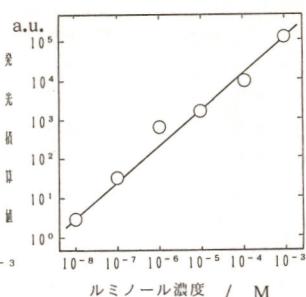


図3. 発光量のルミノール濃度依存性

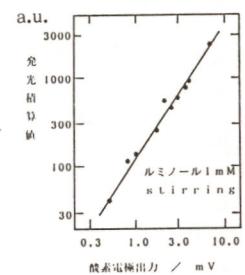


図4. 発光量と酸素の関係

光電着塗装を応用したパターン形成(II): 仕上り性能を支配する因子

(東大工, 日本ペイント*) ○馬場涼, 真部高明, 神田和典*, 石田裕*, 藤嶋昭

序 光電着塗装法を応用して半導体薄膜上に任意の微細パターンが形成できる事については既に報告した。¹⁾ 今回は、光電着塗膜の膜厚やパターン分解能などの仕上り性能を支配する種々の因子について検討を加えた。

方法 用いた電着塗料は、アクリル系およびエポキシ系のアニオニ型電着塗料クリヤーである。光電着塗装によるパターンングは、主にアーチード分極下のTiO₂薄膜電極上で行った。検討した因子は、樹脂クリヤーの諸特性、浴電導度、浴温、照射光強度、光電着時間、基板電極の電気化学特性などである。

結果と考察 用いた12種の電着塗料クリヤーは、樹脂のガラス転移点(T_g ; -6~36°C)、電導度(400~5000μS/cm)、樹脂粒径(50~200nm)、酸価(40~60)、中和率(50~100%)および中和剤、クーロン析出効率(10~30mg/C)などを制御して設計したものである。これらの試料クリヤーの中で、導電率が高く T_g の高いサンプル(以下S-1と呼ぶ)を用いた場合には厚くしかも解像度の良い光電着パターンが得られた。

[T_g の検討] 光電着時の浴温が T_g 以上の場合には、析出樹脂粒子のフローが容易となりツキ回り性が向上するため、得られるパターンの解像度の劣化および膜厚の減少が予想された。しかし、 T_g を変えて設計したアクリル系の試料を用いた結果では、浴温と T_g の明確な影響についての知見は得られなかった。

[浴電導度の影響] 次に、浴の電導度の影響を調べるために種々の電解質をさらに添加して光電着膜の仕上り性能を検討した。電解質としてNaClO₄やNaIを添加した場合には、浴の電導度

が増加することは確認できたが、光電着時の光電流応答のスペクトラムはほとんど変わらなかつた。しかし、光電着時間に対する光電流の減衰挙動は無添加の場合より小さく、また得られた光電着膜はかなり荒れていた。図1は、S-1系の試料で電導度を低く設計したS-1'を用いて光電着を行つた時の光電流変化をNaClO₄の添加の有無で比較したものであり、電解質添加時に光電流の経時減衰が小さくなるのが解る。

[照射光の影響] 光電着塗膜形成の機構は、光アーチでの酸素発生に伴うpH変化による樹脂官能基の逆解離によるものと考えられる。そこで、電極近傍のpHの拡散等の影響を調べるために通電量を一定にして光照射の様式を変えてみた。断続光を用いた場合は、定常光の場合に比べパターン解像度の向上が見られたが、光強度を減らした定常光では、ツキ回り性のために解像度の劣化が見られた。

[塗料樹脂の劣化の影響] エポキシ系の樹脂では加水分解による樹脂の劣化が起こる。通常の電着を低印加電圧下で行つたところ、加水分解の進行した樹脂でクーロン析出効率の増加が見られ、樹脂劣化で層膜化が起こりうる事が示された。

①藤嶋, 横手, 馬場, 石田 日本写真学会年次大会(東京, 1987)

R. BABA, T. MANABE, K. KANDA, Y. ISHIDA, A. FUJISHIMA

光導波路法の電気化学系への適用

東大工 伊藤公紀、藤嶋 昭

序 光導波路では、固体表面のごく狭い領域に光波が閉じ込められ、その結果数百回/ cm^2 の内部反射を繰り返すので、表面付近での光学的吸収を極めて高感度に追跡するのに適している。本研究では、光導波路法が電気化学反応および光電気化学反応の検討に有効であることを示し、特に光触媒系におけるフラッシュフォトリシスの可能性を探った。

実験 溶融塩浸漬法によってガラス導波路を作製した。光導波路電極は、ガラス導波路上に SnO_2 薄膜をコートして得た。 TiO_2 粉末試料はガラス導波路上に吸着させた。反応追跡用として $\text{He}-\text{Ne}$ レーザー光を導波路層に導入し、反応領域を通過した後で導波路から取り出して光強度 (I_{OWG}) をトランジエントメモリーなどでモニターした。反応は、 Ag および Au の光触媒的析出、色素メチレンブルー (MB) の電気化学的還元などである。フラッシュ用光源は、 N_2 レーザーなどである。結果と考察 硝酸銀水溶液 (1 mM, EtOH 40%) から導波路上の TiO_2 粉末へ Ag が析出する反応に対するレーザーフラッシュフォトリシスの結果を図1に示す。 I_{OWG} の減少は Ag の析出による光学的吸収の増加を示しており、析出速度は $\sim 2 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ であった。また 10 mM では $\sim 10^5 \text{s}^{-1}$ となった。これはメチルビオロゲンの還元についての報告値に近い。また反応初期には、フラッシュ一回当たりの Ag 析出量がフラッシュの回数と共に大きくなることが観察された。これは、析出した Ag が触媒作用を持つことを示すのである。このように、反応量が微小でも、光導波路を用いれば表面光化学反応に対して

Kiminori Itoh, Akira Fujishima

フラッシュフォトリシスが適用できることが判った。

図2は、MBの電気化学的還元による I_{OWG} 変化と、サイクリックボルタモグラムである。還元退色と再酸化による着色が感度良くモニターされた。ガラス導波路では、垂直入射に比べて 150 倍の感度増加が見られたが、今回用いた SnO_2 コート導波路では感度増加は 30 倍程度であった。これは、 SnO_2 コートのための熱処理時にガラス導波層がぼけたためらしい。熱処理に強い導波路を用いれば更に大きな感度増加が期待でき、光半導体電極を導波路化して表面反応を追うことも可能である。

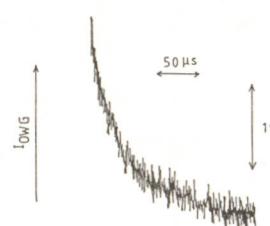


図1 レーザーフラッシュによる導波路光の強度変化(32回積算)。 Ag の光析出。

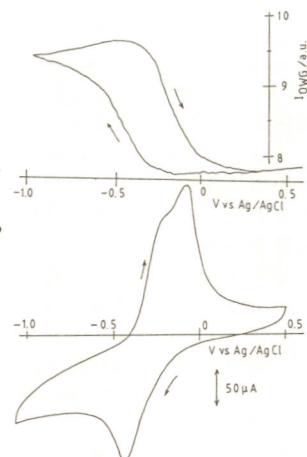


図2 メチレンブルーの電気化学的還元に伴う導波路光の強度変化とサイクリックボルタモグラム。

WO_3 のフォトクロミズム：着色の程度と雰囲気

(東大工) 飯田耕介、○菊地英治、黎甜楷、伊藤公紀、藤嶋 昭

1. 目的 WO_3 はエレクトロクロミック表示素子として注目されているが、フォトクロミック反応も示すことが知られている。今回我々は、 WO_3 のフォトクロミック反応が膜表面の雰囲気に影響されることを見いたしたので報告する。これはセンサー等への応用面のみでなく、 WO_3 の着色の機構を検討する上でも興味深いと考えられる。

2. 実験 実験には、ガラスまたは酸化錫コートガラス上に真空蒸着法で作製した WO_3 薄膜を使用した。この膜は X 線回折でピークを示さず、アモルファスであった。この膜を、乾燥窒素、ベンゼン、プロピレンカーボネイトにそれぞれメタノールを加えた気体中あるいは溶液中に置き、超高圧水銀灯の光を水フィルターを通して一定時間照射した。また、空気中に置いた場合についても実験を行った。波長 750 nm ないし 800 nm の吸光度を光照射の前後で測定し、その差を光学密度の変化とした。着色した膜は電解液中でアノード分極しなければ消色しないので、試料膜は使い捨てにした。

3. 結果 メタノールを含むベンゼン中で光照射した場合の吸光度の変化量とメタノール量との関係を図1に示す。光照射時間 2 分、測定波長 750 nm である。0.035% メタノールが存在しただけで顕著な吸光度の増加が見られ、1% 程度でほぼ飽和している。プロピレンカーボネイトにメタノールを加えた場合もほぼ同じであった。乾燥窒素ガス中にメタノール蒸気を加えた場合のメタノール蒸気の体積% と吸光度の変化量を図2 に示す。0.5% 程度のメタノールの存在で顕著な吸光度変化が

現れ、1~2% 程度で飽和する傾向を示している。空気中で紫外光を照射した場合も同様に青色に着色した。空気中でも着色するのは空気中の水分の影響であると考えられる。この場合、吸光度は照射時間が長くなるほど大きくなつたが、数十分から百分程度でほぼ飽和した。この飽和時の吸光度は 0.5~1.0 であり、電解液中で電位をかけて着色した場合 (1.5 程度) に比べかなり小さかった。着色した膜を空気中、暗所に放置すると退色するのが観察された。また、光照射による吸光度の変化量は膜の厚さによってかなり異なり、他の条件が同じならば膜が厚いほど大きくなる傾向を示した。

以上のように、 WO_3 膜のフォトクロミズム反応は膜表面雰囲気中の微量のメタノールによって強く影響を受けることが分かった。メタノール以外の化学種の影響についても現在検討中である。

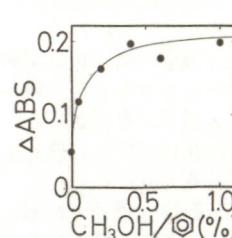


図1 ベンゼン中のメタノール量 (Vol.%) と吸光度変化の関係

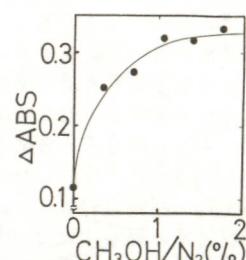


図2 乾燥窒素中のメタノール量 (Vol.%) と吸光度変化の関係

ポリアニリンの非水溶液中におけるEC特性

㈱豊田中央研究所 ○朝岡賢彦 岡林克明 阿部勝司 吉田仰

1. 目的

ポリアニリン(PAn)が、酸性水溶液中でエレクトロクロミック(EC)特性を示すことは既によく知られている。しかし、電解液に酸性水溶液を用いた場合、PAnの酸化劣化および基板電極(ITO)の溶解などがおこり、これらが実用化への大きな妨げになっていた。今回、これらの問題点を克服するため、非水溶液中のPAnのEC特性を検討した。

2. 方法

アニリンモノマーを含む過塩素酸水溶液から電解酸化重合法でITOガラス上にPAn膜を合成し、試験電極とした。合成電気量は 60mC/cm^2 (膜厚:約4000Å)。電解液には、1M LiClO₄/7%ビニルカーボネート(PC)を用い、1M HClO₄/aqなどの酸性水溶液を用いた場合とEC特性を比較した。

3. 結果

①可逆的に着消色できる電気量: PAn電極のLiClO₄/PC中でのCV曲線を図1に示す。高酸化状態(E>4.0V vs. Li)まで酸化し、還元するサイクルを繰り返してもCVの変化はほとんど認められなかった。これに対して、酸性水溶液中で同様の測定を行なった場合、高酸化状態(E>0.6V vs. SCE)でPAnが分解するため安定なCVは得られない。これはPAnが非水溶液中で、より安定であることを示している。

CV測定から得られる可逆的な反応電子数は、アニリンユニット当たりにして非水溶液中で0.83、酸性水溶液中で0.43であった。これにより、同じ膜厚では非水中の方がより大きな色変化を

T. Asaoka, K. Okabayashi, K. Abe, T. Yoshiida

ポリアニリン/酸化タンゲステン複合ECガラス

㈱豊田中央研究所 ○岡林克明 朝岡賢彦 阿部勝司 吉田仰

1. 目的

先の発表にてポリアニリン(PAn)が非水溶液中において良好なエレクトロクロミック(EC)特性を示すことを報告した。このPAn膜は、導電性高分子の中で初めて実用レベルの性能を持つ酸化発色膜として期待される。この酸化発色PAn膜と還元発色性の酸化タンゲステン(WO₃)膜とを組み合わせ、相補型ECガラスを試作した。その基本的なEC特性を報告する。

2. 方法

基板電極としてITOガラスを用い、アニリンモノマーを含む過塩素酸水溶液からPAn膜(6000Å)を合成した。この電極とWO₃電極(6000Å: ITOガラス上に真空蒸着)とを図1の構成にて組み合わせ、複合ECセルを試作した。

3. 結果

①色調: +1.5~-1.5V(vs. WO₃)の電圧印加により濃紺-青-緑-黄緑-淡黄間で可逆的に変化する。この時の注入電気量は約16mC/cm²であった。

②着色効率(注入電気量に対する吸光度変化): 両電極とも発色するため、単極ECセルの約2倍の効率を示した。(図2)

③応答速度: 5×5cmセルにおいて消色状態で+1.5Vを印加した場合、1秒で80~30%(図3)、1分では80~4%の透過率変化が得られた。

④繰り返し寿命: 80~30%の透過率変化にて 10^6 回以上の繰り返し着色が可能であった。酸性水溶液を用いたECセルではITOやWO₃膜の溶解およびPAnの酸化分解等により、 10^3 回程度の寿命で

行えることが示された。(図2の着色状態)

⑤消色時の色抜け: 非水溶液中で還元したPAnは、可視光域に殆ど吸収を持たずほぼ透明となる。一方、酸性水溶液中では、450nm以下に吸収のショルダーがあり淡黄色がのこる。(図2の消色状態) ECガラスへの応用には、消色時の透明度が重要と考えられ、この点からも非水電解液の使用は有利である。

⑥PAn膜の基板への密着性: 酸性水溶液中ではITOが溶解し、PAn膜がITO基板から剥離した。しかし、LiClO₄/PC中ではITO溶解は認められずPAnの密着性は良好であった。

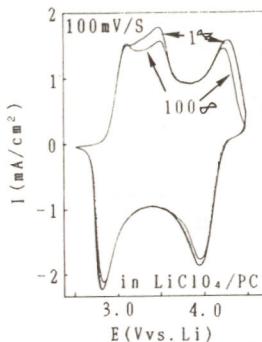


図1 非水中的CV曲線

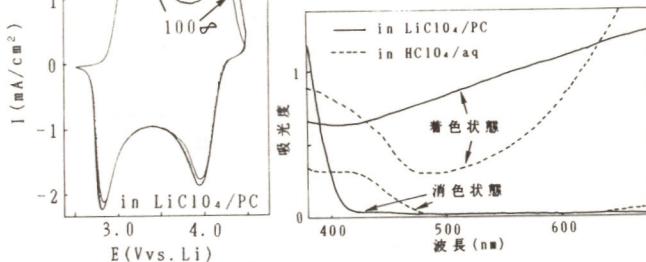


図2 PAn膜のVISスペクトル

あったが、非水電解液の使用により寿命が改善された。

⑦色メモリー特性: 着色(透過率30%)および消色(80%)状態で2日間開回路放置しても透過率の変化は殆ど見られなかった。

これらの特性を示すPAn/WO₃相補型ECセルは、調光ガラスへの応用が最適と考えている。

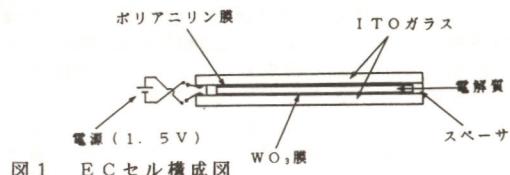


図1 ECセル構成図

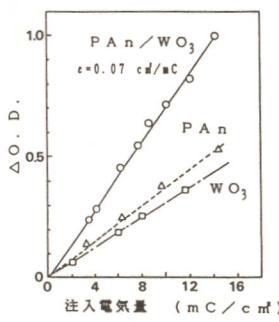


図2 着色効率

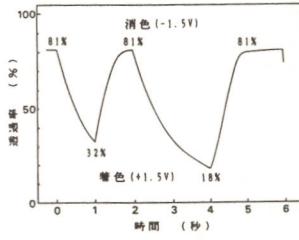


図3 応答速度
(5×5cmセルにて)

K. Okabayashi, T. Asaoka, K. Abe, T. Yoshiida

ルテシウムジフタロシアニン薄膜のエレクトロクロミック反応速度

東京工業大学・工・像情報工学研究施設

青山一生・○小門 宏

ルテシウムジフタロシアニン (LuPc_2 と略記) はエレクトロクロミズムを示すことで知られている。われわれは、 LuPc_2 の酸化反応 (このとき緑色から赤色に色変化) において、蒸着後最初の変化と 2 回目以降の変化で反応速度が異なることを見いだし (図 1)、初回の通電の際、アニオンの通路が形成される過程が速度を律速していると結論した¹⁾。今回は、Moving Boundary 法²⁾の測定により、その結論をさらに確認することができた。

LuPc_2 は Knudsen セルを用い、ガラス基板上に熱蒸着した。膜厚は 2000-3000 Å、面積は $12\text{mm} \times 15\text{mm}$ で、一端に電子ビーム蒸着により金をつけ、電極としている。他端を 1M の NaCl 水溶液に浸し、40-400V の電圧を印加した。水溶液面から金電極までの LuPc_2 層長は 10mm であった。データは 1 回目の通電時の測定値だけを用いた。

印加電圧を変え、緑色・赤色 (酸化相) 移動境界線の水面からの距離を時間に対してプロットした結果を図 2 に示す。図 2 から、電流 (J) の時間依存性に対する経験式として $J = B(t+a)^{-k}$ が導かれる。水溶液: 0.1M NaCl 。B, a, k は定数である。

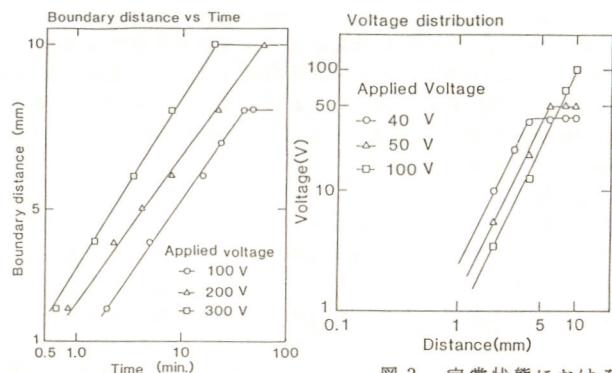
図 1 1 回目、2 回目のアニオン注入時の過渡電流特性

(蒸着膜厚: 2600Å, 電圧: 1V, 水溶液: 0.1M NaCl)

AOYAMA, Kazuo

KOKADO, Hiroshi

印加電圧 100V 以下では、膜が対極まで酸化される前に反応が停止し、定常状態になる。このような定常状態に達したとき、電位プローブを水面から 2mm 間隔で移動させ、膜中の電位分布を測定した。結果を図 3 に示す。距離と電位を両対数で目盛ったとき直線の勾配は 2 となり、酸化相中には負の空間電荷が一様な密度で存在すると考えてよい。以上の実験結果をもとに、エレクトロクロミズムの律速過程について議論する。

図 2 $\text{LuPc}_2/\text{LuPc}_2 \cdot \text{Cl}$ 境界面

移動距離と時間の関係 (溶液: 1M NaCl , 膜厚: 2900Å(100V), 3400Å(200V), 4000Å(300V))

図 3 定常状態における
薄膜の赤色酸化相中の電位
(溶液: 1M NaCl , 膜厚:
2600Å(40V), 2900Å(50V),
2700Å(100V))

(長岡技科大) 五十嵐 隆治、野坂 芳雄、三山 創

(日本精機) 横山 明聰

(目的) これまでにトリス (2, 2'-ビペリジン) ルテニウム (II) 錫体 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) を発光種にし、Al 表示極に負電位を加えた溶液系で直流の電気化学発光 (ECL) が観測された。しかしながら溶液系では発光素子として実用化が難しい。そこで、我々は Ru 錫体をナフィオン膜で Al 表示極上に固定した電極を用いたところ、安定な直流 ECL を得たので報告する。

(方法) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液と Perfluorinated ion-exchange powder 5wt% 溶液 (Aldrich) を混合し 5mM - $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン溶液を調整した。この溶液を Al 或は Pt シート電極上にキャスト法により製膜した。さらに、 LiClO_4 を溶解した水溶性ナイロン (AQ-ナイロン、東レ) 水溶液をキャストし、導電性ナイロン層を形成して修飾電極を作成した。そして真空乾燥後に一旦、テトラ-n-ブチルアンモニウムハードクロレート (TBAP) を含む混合溶媒 (炭酸フッ化ビリジン: 水: N, N' -ジメチルアセトアミド = 5:3:2) でナイロンを膨潤させ、ITO を蒸着したガラスにナイロンの接着力で修飾電極を接着して ECL セルを作成した (図 1)。作成した ECL セルの Al 表示極に負電位、ITO 表示極に正電位を印加し、回折格子型分光器を介して光電子増倍管で ECL を測定した。印加電圧に対する ECL 応答性、繰り返し速さに対する ECL 応答性を調べて溶液系で得られた結果と比較検討した。

(結果) 修飾電極の作成に於て導電性ナイロン層を加える事により、電圧を印加した時に ITO 面に着色層の形成がなく発光が観測できた。ナイロン層に導電性を付与する事により発光がみられた。この導電性付与に於ては LiClO_4 と TBAP の 2 種類の支持電解質を用いた。 LiClO_4 のナイロン水溶液への溶解度はあまり大きくなく、 LiClO_4 のみでは十分な発光を得られなかった。また、 LiClO_4 が存在しないで TBAP のみの場合にはかなり溶媒に富んだ状

態にしなければならなかった。 LiClO_4 と TBAP を組み合わせる事により発光効率及び安定性が増す事が出来た。この修飾電極に於て、印加電圧に対する ECL 応答性は約 -3.5V に極大ピークを示す (図 2)、溶液系に比べ大きく改善された。また、発光は数時間にわたり安定であり、発光強度の変動も溶液系より少なかった。さらに、発光後の修飾電極の劣化は肉眼ではみられなかった。一方、修飾される電極材料に於て、Al の代わりに Pt と ITO を用いたところ、Pt においても発光が確認されたが、ITO では着色層を形成し発光しなかった。

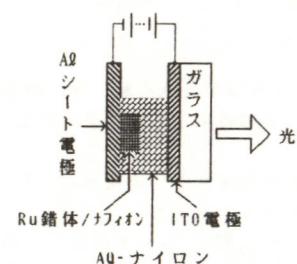


図 1 ECL セル

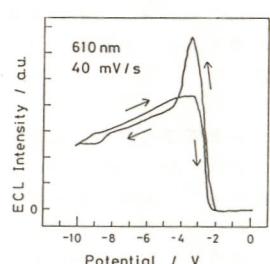


図 2 印加電圧に対する ECL 応答性

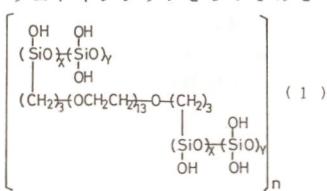
ポリエチレンオキシドーポリシロキサンハイブリットを用いた薄膜調光素子

C211

セントラル硝子(株) 大柿克彦 (財) 相模中央化学研究所 藤田誠, 石田肇, 本田憲治

1) ポリエチレンオキシドーポリシロキサン系高イオン導伝性高分子固体電解質膜 (PEOS) を合成し、これをアルシンブルー (PB) 被覆ITOガラスとWO₃被覆ITOガラスの間に挟み込む事によって、薄膜型調光素子を作製した。

2) ポリエチレングリコールビス[ジエトキシメチルシリル]プロピル]エーテルとテトラエトキシシランを5:1のモル比でLiClO₄を含むアセトン溶液に溶解し、酸触媒存在下でテフロンシート上で重合する事により、式(1)に示した架橋構造の高分子固体電解質を合成した。



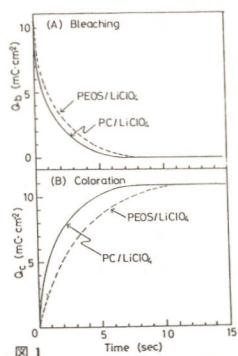
PEOSの化学構造

PB / PEOS / WO₃セルの応答速度
定電圧駆動: 1.0 V 印加 / 表示面積 4 cm²

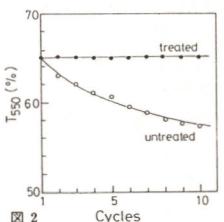
3) PEOSは、無色透明な自立性膜として得られた。

LiClO₄ (17wt%) を含んだPEOS(乾燥膜)のイオン伝導度は、 $2.6 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。PEOSは架橋構造をとるため、PCやテラグライムなどの溶媒を膜中に取込み膨潤する。このような膨潤体のイオン伝導度は、乾燥時の約100倍に増大し、 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ に近い値を示した。

K. Ohgaki, M. Fujita, H. Ishida, K. Honda



PEOS / WO₃セルの応答速度
定電圧駆動: 1.0 V 印加 / 表示面積 4 cm²



PEOSの電気化學処理によるT₅₅₀の改善

電解液内水晶振動子微量重量測定法によるIrO_x

C212

エレクトロクロミズム反応の検討
(都立大工) 新井賀二, 吉野隆子, 馬場宣良, 益田秀樹

1. 緒言 酸化イリジウム (IrO_x) は、エレクトロクロミズム (EC) 材料として高速応答性、安定性に優れ、アノード発色型であるため酸化タンクステンの対極材料としての有用性が期待されている。しかし、その着消色機構については、着色時に膜内にアニオンが注入されるとするアニオン説と、逆にカチオノンが抜けるとするカチオノン説が提案されており、その機構に関しては未だ明確でない。我々は、EC反応の着消色機構及び速度論的な考察を行う上で電解液中で微小質量変化をその場測定する手法 (液相-Quartz Crystal Microbalance: 液相-QCM法) が有効であることを報告した^{1,2)}。本報では、この方法により酸化イリジウム/H⁺系の着消色機構について検討を行った結果を報告する。

2. 実験 測定用試料には、印加電圧を周期的に反転させながら電解することにより電極上に形成した酸化イリジウム薄膜 (Periodic Reverse Iridium Oxide Film: PRIROF)³⁾ を用いた。これをQCMを構成する石英板片面にAuスパッターレンを介して形成し、そののち電解セルを装着した。薄膜の作成条件の代表的なものを表1にまとめた。QCM、電解系及び光学密度測定系は既報と類似のものを用いた。

3. 結果・考察 図1(a), (b)に1M H₂SO₄溶液中に於ける着消色

PRIROF作成条件	
電解液組成	Ir ₂ (SO ₄) _x · (H ₂ O) _y 2g/l
電解電圧	1350 mV/SCE 6s
-700 mV/SCE 6s	
浴温	35°C
電解時間	15 min

時のIrO_x電極の質量変化及び光学密度変化の時間応答を示す。

IrO_xはアノード分極により着

色が起こるが(図1-b), この

時, QCMの測定結果からは, 電

極質量の減少が観測された(

図1-a) . 又, カソード分極(

消色) 時には, ほぼ同等量の

質量が回復することが観測さ

れた。これらIrO_x/H⁺系にお

ける質量変化は, WO₃/H⁺系の

着色時に観測される変化と

は逆であり(WO₃/H⁺系では着

色時H⁺の注入にともなって質

量が増加する), 又, 質量変

化の応答速度も速い。

以上の結果から, IrO_x/H⁺系では, 着色時に薄膜質量の減少, すなわち, イオンの脱離が起こっていることが示唆され, 着消色がプロトンの脱離・注入プロセスによるとするカチオノン説を支持する結果となっている。

参考文献 1) 益田ほか 電化第54回大会 p18 2) H. Masuda et al. J. Chem. Lett., 1987, 1877 3) T. Yoshino et al., J. Appl. Phys., 56, 1547 (1987).

k. Arai, T. Yoshino, N. Baba, H. Masuda

1. 現在薄膜型エレクトロルミネッセンス(EL)素子では高輝度、長寿命を得るために二重絶縁構造を持つものが主流となっている。最近の薄膜技術の進歩によりその作製法も様々であり、原子層エピタキシー(ALD)法¹⁾、有機金属気相成長(MOCVD)法²⁾、高周波スパッタリング(SP)法、電子ビーム蒸着(EB)法などを用い発光層を成膜した例が報告されている。しかし高周波イオンプレーティング(IP)法を用いた例はほとんど報告されていない。そこで本研究ではEL素子の高輝度化及び低電圧駆動化を目的とし、IP法を用いたEL素子を試作しその特性を調べた。

2. 図1に作製したEL素子の構造を示す。基板には市販のITO膜をコーティングしたバイレックスガラスを使用した。発光層はEB法及びIP法により、絶縁層はIP法により作製した。背面電極にはAlを真空蒸着した。膜厚は繰り返し反射干渉式膜厚計で、膜の組成は蛍光X線分析により求めた。発光特性はEL素子に1kHz及び5kHzの交流電圧を印加し、発光輝度およびスペクトルを回折格子分光器と光電子増倍管によって測定した。

3. ZnSにMnを5at%ドープしたものとIP及びEB蒸着源として用いた結果、図2に示すような結果が得られた。発光輝度はIP法の方が数倍

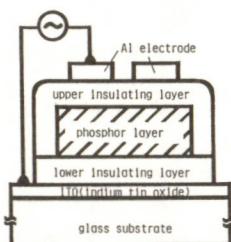


Fig. 1 Schematic of TFEL device.

Nobuyuki Okimoto, Akira Kitahara, Koichi Eguchi, Hiromichi Arai

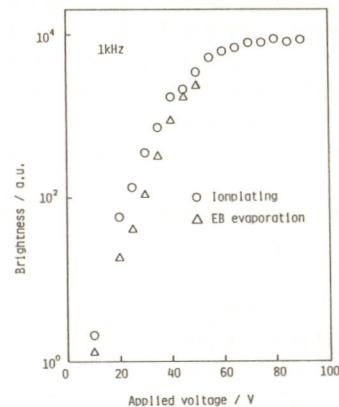


Fig. 2 Brightness-Voltage characteristics of ZnS:Mn

高く、絶縁破壊も起こりにくかった。これはIP法のほうがEB法よりも結晶性が優れており緻密であるためだと考えられる。このことはSEM写真による観察からも確認できた。しかし蛍光X線分析の結果から、EB法のほうがより蒸着源の組成に近く、IP法は硫黄が抜けやすいことがわかった。これは今後硫黄の共蒸着や蒸着源の組成により改善できると考えられる。また絶縁層もIP法により作製したため膜質が向上し駆動電圧が低くなつたと思われる。同じ素子で1kHzおよび5kHzの交流電圧を印加したところ、5kHzの方が輝度は高いが絶縁破壊は起こりやすかった。

- 1) T.Suntola, J.Anton, A.Pakkal and S.Lindfords, 1980 SID Digest, 108 (1980)
- 2) T.Shibata, K.Hirabayashi, H.Kozawaguchi and B.Tsujiyama, Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1664 (1987)

リン酸スズ膜の作製とそのECDへの応用

名古屋大学工学部

○大野光由、桑原勝美、杉山幸三

1. 目的 イオン伝導性固体を電解質とする全固体型ECDにおいては、そのセル抵抗を小さくするために、電解質を薄くする必要がある。しかし、イオン伝導性固体はそのイオン伝導が特異な結晶構造に由来しているため、薄膜化が困難な場合が多い。本研究では、プロトン伝導体 $\text{Sn}(\text{HPo}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (以下SnP)膜を作製し、その製膜条件とそれを電解質としたECDの特性との関係について調べた。

2. 方法 SnP膜は電気泳動法によって作製した。泳動用懸濁液には、アセトンにSnPおよび添加剤としての NH_4OH とエチレングリコールを分散させたものを用いた。また、電着基板は、ITO付ガラスへ WO_3 を真空蒸着したものである。ここでは、懸濁液のpHと、電着基板をアノードにカソードに作用させた時の電着量と電流密度を測定した。同一条件で基板上にSnP膜を作製した2枚を、それぞれSnP膜側で合わせることにより、作用電極と対向電極が併に WO_3 の対称型のECDを作製し、その特性をしらべた。作用面積は、 3.5cm^2 である。作製したSnP膜自身の特性を、SEM観察・IRスペクトル・交流導電率測定より検討した。また、SnP膜作製後の基板の WO_3 膜についてもIRスペクトルをとり、検討した。

3. 結果 懸濁液中の NH_4OH が低濃度の時にはアノードに、ある濃度以上ではカソードに、SnPは電着した。Fig. 1には、電解質としてアノードに電着させたSnP膜を用いたECDとカソードに電着させたSnP膜を用いたECDの応答性と電流波形

を示した。この図にもみられるように、アノードに電着させたSnP膜を電解質としたECDは比較的良い特性を示したのに対し、カソードに電着させたSnP膜を電解質としたECDの特性は悪かった。IRスペクトルにおいては、カソードに電着を行ったものでは、SnP膜のみならず基板の WO_3 膜でもN-H結合の吸収がみられたのに対し、アノードに電着したものは、SnP・ WO_3 併にその吸収はみられなかつた。また、アノードに電着させたSnP膜の交流導電率は、カソードに電着させたSnP膜のそれに比べ著しく大きかっただ。以上の結果より、アノードに電着させたSnP膜はECD用電解質として十分機能することがわかった。

最後に、 $\text{Sn}(\text{HPo}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を提供された東亜合成化学生業に感謝する。

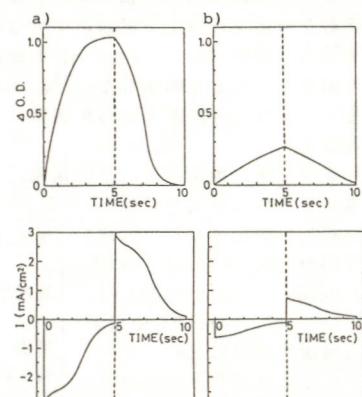


Fig. 1 Dependence of optical density changes and current wave forms of ECD cells on the method of electrolyte preparation : a) anodic deposition, b) cathodic deposition, applied voltage $\pm 2.5\text{V}$.

M.Ohno, K.Kuwabara, K.Sugiyama

LOPTLCを用いたAu電極上への吸着測定

(東京薬科大, カンザス大) 楠 文代, 高村喜代子, Theodore Kuwana

1. 目的 光透過性薄層電極(LOPTLC)セルを用いた電気化学吸収スペクトル法は電極反応の解明に有用な手段として利用されてきた。しかしながら不透明な電極材料に適用できず、かつ感度の点で吸着現象の追跡などには不向きであることが弱点であった。これらの点を改めるべくKuwanaらは長光路薄層セル(LOPTLC)を開発した。本報ではAu電極上へのアデニン、チミン、アデノシン-5'-リン酸(AMP)の吸着をLOPTLCを用いた電気化学吸収スペクトル法により検討した。

2. 方法 LOPTLCは光路1cm, 液層の厚さ200μmとなるように作製した(図1)。作用電極にはAu板(0.5mm厚)あるいはアクリル板で保持したAu箔(0.1mm厚)を用いた。電解を行なうながら電極表面と平行な方向に単色光をあて液層の吸光度を分光光度計により測定した。参照電極にはAg/AgCl電極、対極にはPt線を用いた。

3. 結果と考察 図2には、0.1Mリン酸緩衝液(pH 7)中で得たアデニンのボルタモグラムと、アデニンの極大吸収波長、260nmで測定した吸光度-電位(A-E)曲線を示す。ボルタモグラムは支持電解質溶液の場合とはほぼ一致し、この電位範囲ではアデニンの酸化還元反応は認められない。一方A-E曲線では負電位方向への掃引につれ吸光度は増大、遂に正方向への掃引では減少し、ヒステレシスが観察される。この正電位側の吸光度の低下は、アデニンがAu電極表面に吸着するため液層中のアデニン濃度が減少すると考えられる。吸着平衡到達時の吸光度変化量 ΔA_{ads} と電位の関係は図3のようである。Lambert

-Beer則に基づいて、0.3Vにおける ΔA_{ads} の値から表面過剰量 α と吸着分子の電極占有面積 Γ を求めた(表1)。チミンとAMPについても表1中に示した。これらの値から吸着分子の配向が推定される。

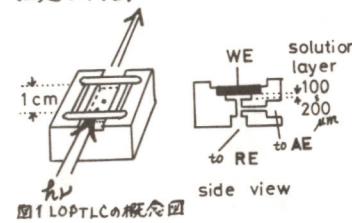


図1 LOPTLCの概念図

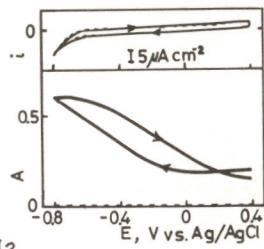


図2

Current-potential and absorbance-potential curves for (—)0 and (—)53 μM adenine in 0.1 M phosphate buffer(pH 7). S.r.: 2mV s⁻¹

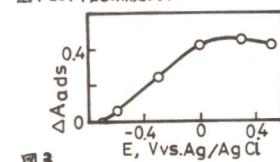


図3
Potential dependence of change in absorbance due to adenine adsorption

表1

Compound	Conc./μM	E/V	$\Gamma/mol\ cm^{-2}$	σ/A^2
Adenine	53	0.3	4.5×10^{-10}	37
Thymine	62	0.5	3.3×10^{-10}	50
AMP	21	0.2	2.5×10^{-10}	66
AMP	250	0.2	6.7×10^{-10}	25

F. Kusu, K. Takamura, T. Kuwana

微量試料の迅速流れ分析のための細管状検出電極とその応用

(九州大学工学部)

1. イオン電極を用いる電位差分析法を流れ系に適用する方法では迅速分析や連続分析が可能である。演者らは、これまでに親油性陰イオン交換樹脂膜を感應膜とする長寿命で、電位安定性に優れた陰イオン応答電極を作製し、これをフローインジェクション分析法(FIA法)や高速液体クロマトグラフ法などの流れ分析への応用について報告した¹⁾。本報では、生体試料など微量試料の分析に適した細管状微小電極検出器を試作し、その流れ分析への応用を行った。

2. 固体型電極については、 Ag_2S/CuS からなる直径8mm厚さ1.5mmのペレットに内径0.4mmの穴をあけ、管状の銅イオン電極を作製した。液膜型電極については、内径0.2mm~0.5mmのチューブ状のポリ塩化ビニル(PVC)の管壁に種々のイオン交換体やニュートラルキャリアを含むPVC/THF溶液を塗布し、 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 及びコリン類、ビタミン類などに応答する細管状電極検出器を作製した。電極の構造を図1,2に示す。フロー系は、ポンプ(島津LC-5A)、注入器(東京理化5001型)検出器から構成した。

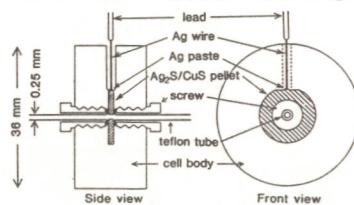


図1 管状銅イオン電極の構造

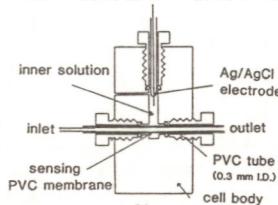


図2 PVC膜型管状電極の構造

Nobuhiko Ishibashi, Toshihiko Imato

石橋信彦、○今任稔彦

3. (1) Ca^{2+} のFIA 固体膜型銅イオン電極検出器と Ca^{2+} からなる銅イオン濃度緩衝液をキャリア液として用いた Ca^{2+} のFIAを検討した。図3は注入容積0.5μlの場合の検量線である。注入した Ca^{2+} イオンが緩衝液中の過剰のNTAと結合し、NTAが減少するため Cu -NTA錯体が解離する。この時の Cu^{2+} イオン濃度の増加を Cu^{2+} イオン電極で検出し、間接的に Ca^{2+} を定量している。(2)コリン誘導体及びビタミンB₁のFIA テトラキス[3,5-(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸(TFPB)をイオン交換体とするPVC膜型電極を用いた。TFPBの膜への分配性は高く、長時間の連続流れ溶液中での使用においても感度の変化はほとんどない。図4はコリン誘導体のクロマトグラムである。分離には内径0.34mm長さ70mmのフェーズドシリカキャビラリーに5μmのODS充填剤を充填したミクロカラムを用いた。感度はコリン<アセチルコリン<メタコリンの順に高く、これはそれぞれのイオン選択性の順序と一致している。

その他、トリドデシルアミンや庄野らが開発したビス-

12-クラウン-4をニ

ュートラルキャリ

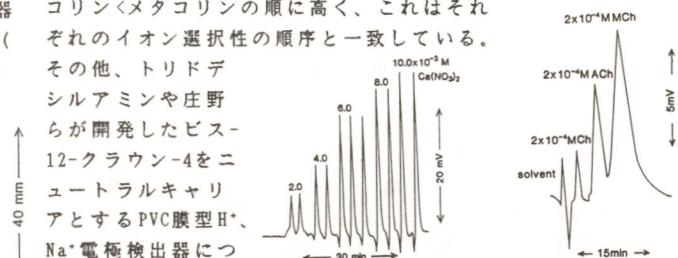
アとするPVC膜型 H^+ 、 Na^+ 電極検出器につ

図3 Ca^{2+} の検量線 図4 コリン誘導体のクロマトグラム
1) S. Koizumi, T. Imato, N. Ishibashi, Anal. Sci., 3, 319 (1987)

目的:これまで私達は二周波交流法により電解質水溶液中のホール効果の測定を行なって図1のような結果を得て来た。この二周波相互変調による測定方法は溶液と電極界面との間の非直線性が擬似信号を作り出す事が多く(図2)、また磁界N, Sの対応にも不明な点がある事が分かった。一方私達の提案しているAC-DC法は装置が簡便であり、しかも相互変調による擬似信号の恐れがなく、符号は明快に判定されホール電圧の真偽の程がはっきり分かるが、限度もあり問題もある。この二周波相互変調法とAC-DC法の特徴と問題点を述べる。

実験方法:測定試料は0.1MのKCl水溶液、LiBr飽和のDMF、液体金属として、Hg、Ga、及び固体金属片としてCu、Alなどを用い、71Hzの試料電流と、直流磁界と60Hzの交流磁界とを用いた。またスペクトルムはHP 3585Aで測定した。

結果:二周波交流法においては非線形がある場合、測定される信号電圧が相互変調による結果、二周波数の積の形で表わされ

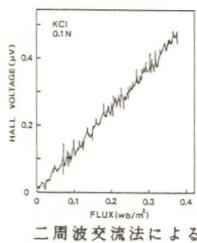
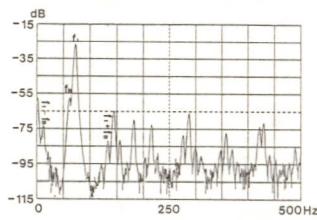
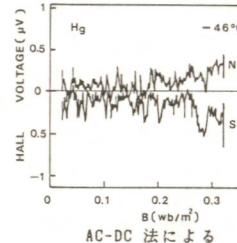
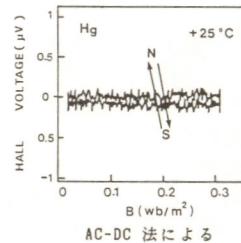
図1 KCl 水溶液の V_H 

図2 周波数スペクトル図

M.Ogita S.Yasuda

ホール電圧と全く同じ形式になり、区別出来なくなる。また担体の電荷符号は位相検出により判定されるが、液体においては測定の度毎に位相角が移動しており基準信号との関係は殆ど意味をなさない。一方私達の提案しているAC-DC法では直流磁界を用い、測定される信号は試料電流と同じ周波数を測定するために相互変調作用とは無関係になり、非線形要素があつたとしても相互変調による影響は受けない。また磁界の極性N, Sによりホール電圧の担体符号も極めて簡単にその符号が決まり(図3)、ホール電圧の真偽の程が直接的に判断される。しかし、液体状態では磁界の強さに比例して極性に依存しない信号電圧 V_R が観測される。この V_R が大きい場合ホール電圧の検出は難しい。これを取り除くか、この V_R に無関係にホール電圧 V_H を検出する必要がある(図4)。各分野において、過去に多く測定されている液体状態のホール効果のデータは上記の問題点を考慮して再検討が必要であると思われる。

図3 Hg(固体) の V_H 図4 Hg(液体) の V_H

微小炭素棒電極の電気化学的特性の検討

電総研 金子浩子 根岸明 野崎健

1)我々は、これまで、炭素布をはぐして得た炭素ファイバー電極上で起こる電極反応を観察してきたが、その目的はファイバー電極1本1本の上で起こる電極反応を理解することにより炭素布での反応を予想することと、細くて電極反応の良好な炭素ファイバー電極を探査することにあった¹⁾。そこで、前者の目的を果たすためにファイバー電極上で生ずる電極反応の速度を見積る試みを行った²⁾。ところが、炭素布から選り出したファイバー電極は、プランク電流が大きかったり、良好な電極反応を示さなかったり、細い良好な炭素電極を得るという第2の目的は、なかなか果たせなかった。

細い丈夫な炭素電極があれば、少量の試料の反応解析や分析に利用できる上に、炭素は毒性がないので生体系や食品へ直接刺して、電気化学的な検討が可能である。そこで、我々は、この第2の目的のために、ファイバー電極よりは太いが、一般に使用されているグラファイト電極よりもはるかに細くて丈夫な炭素電極として、入手し易く、品質管理の良好な、不純物の少ないシャープペンシルの芯を電極にする試みを行った。

2)使用したシャープ芯は、市販の0.2, 0.3, 0.5mm ϕ のB, HB, Hなどである。これらの芯にリード線を導電ペイントで接着し、長さを自由に変えられるような電極を作製した。これらのシャープ芯電極の、酸、弱酸、アルカリ溶液中でのプランク電流をサイクリックボルタメトリー(c.v.)法で測定し、炭素ファイバー電極などの結果と比較した。また、SEM-EDXによりシャープ芯の表面の形状を観察し、表面の不純物を分析した。さらに、各電極で鉄イオンなどの反応を測定した。

3)塩酸溶液中、0.5mm ϕ HB電極上で測定したプランク電流と鉄イオンのc.v.曲線をFig.1の1., 2.に示す。また、Table 1に、炭素繊維、シャープ芯、白金線などのプランク電流を見かけの単位面積当たりに換算した結果を示す。シャープ芯電極上で鉄イオンのレドックス反応は、c.v.曲線上のピーク電位の差から判断すると炭素繊維や白金電極に比べて良好であり、

Fig.1 Cyclic voltammograms of 1. 4M HCl and 2. 0.001M FeCl₃ - 4M HCl systems on 0.5 mm ϕ HB electrode

一用電極として使用可能と考えられる。X線分析による表面分析の結果、この表面には、珪素とわずかの鉄が見られた。

electrode	area/cm ²	length/cm	blank current/cm ²	$\Delta E/\text{mV}^*$
C fiber 1	0.0007	0.5	5.9 μA at 1150	
C fiber 2	0.0009	0.5	10.7 (0.1 V)	620
0.2 - HB	0.02	0.3	282 vs SCE	270
0.3 - HB	0.03	0.3	74.6	180
0.5 - HB	0.05	0.3	10.8	150
0.5 pt	0.05	0.4	165	600

* difference of cathodic and anodic peak potential in 4×10^{-3} M FeCl₃ and 3 M HCl system, v : 0.5 V/s

1)金子、野崎、根岸、第28回電池討論会要旨 3A15(1987), 2) K. Aoki, H. Kaneko, and K. Nozaki, J. Electroanal. Chem. in press

微小電極を用いた電極反応速度定数の決定

(東北大・工) 阿部孝之, 小池伸二, 内田勇

《緒言》 従来使用されていた サイズ(mm)の電極を用いて電気化学的に重要な速度論的パラメータである標準速度定数(k°)、通過係数(α)を評価するには、オーテンシャルスケーフ¹⁾、回転電極等、電子移動律速となるように半無限拡散層の厚さを制御しなければならなかった。しかし、微小電極では、短い時間領域で近似的に電極直径程度の厚さの球面拡散層が形成されるため、電極径を変化させる事により拡散層の厚さを制御でき、さらには定常状態の測定でこれらのパラメータを評価することができる。本研究ではこの特徴を利用して $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の k° 、 α を決定し、さらに k° の温度依存性を調べた。

《実験》 実験には市販の白金線(半径 $7.5 \mu\text{m}$)をガラス封入した電極及び、電解研磨法¹⁾により細線化し、カラスコーティングした後、1mol/L 樹脂で包埋した電極を用いた。測定は二極式で行い、対極及び参照電極として飽和甘こう電極(SCE)を使用した。また、全ての測定は N_2 雰囲気で行い、溶液温度はウォータースで制御した。

《結果と考察》 Fig.1 に電極半径が $7.5 \mu\text{m}$ 及び、 $0.88 \mu\text{m}$ の白金電極を用いた $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ のサイクリックボルタモグラム(cv)を示した。この図より電極径が小さくなるにつれ電流立ち上がり部分の傾きが小さくなっていることがわかる。これは電極径の微小化とともに k° の影響が大きく現れたためである。そこでFig.1 の CV から式(1)²⁾ を用いて k° と α を求めたところ文献値³⁾ とよく一致した。

$$E = E^{\circ} - 2.3 \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \log \frac{[1-(1/I_d)(1+\exp(-nF(E-E^{\circ})/RT))]^{1-1/\alpha}}{I/I_d} \quad (1)$$

ここで $E^{\circ} = E^{\circ} - 2.3[RT/(1-\alpha)nF] \log[(\pi/4)k^{\circ}a/D]$

n : 反応電子数, F : フラーティ定数, R : 気体定数, D : 拡散係数

E° : 式量電位, I_d : 拡散限界電流値, a : 電極半径

次に電極半径 $7.5 \mu\text{m}$ 白金電極を用いて $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 系で k° の温度依存性を測定し、アレニウスプロットをとった結果を Fig.2 に示した。直線の傾きから活性化エネルギー(E_a)を求める

10.3Kcal/mol となり、文献値⁴⁾ (9Kcal/mol) とよく一致した。以上のように、微小電極を用いた電気化学測定により、電気化学的に重要な速度論的パラメータ、 k° 、 α 及び、 E_a を容易に評価することができた。

《文献》

1) K.Itaya, T.Abe, I.Uchida, J.Electrochem. Soc., 134, 1191 (1987).

2) K.Aoki, et al., J.Electroanal.Chem., 235, 87 (1987).

3) A.J.Bard, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements vol.IX part 1, Marcel Dekker, Inc., (1982).

4) J.E.B.Randles, et al., Trans.Faraday Soc., 48, 937 (1952).

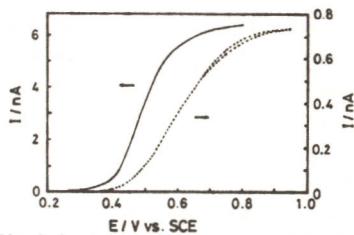


Fig.1 Cyclic voltammograms of 5 mM $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in 1 M H_2SO_4 solution on Pt micro electrode at scan rate 10 mVs^{-1} : (—) $a=7.5 \mu\text{m}$ and (---) $a=0.88 \mu\text{m}$.

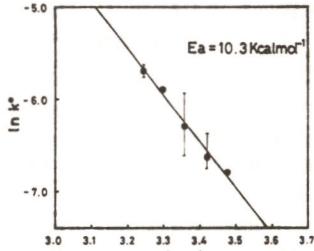


Fig.2 Log k° for the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ reaction plotted against T^{-1} .

T.Abe, S.Koike, I.Uchida

有限要素法による3次元電解槽モデルの電流分布解析

ベルメレック電極株式会社 錦 善則

1. 目的 イオン交換膜を有する食塩電解槽で汎用されているガス発生用の多孔体電極は、複雑な形状の為に電流分布の不均一化を生じ、膜、電極の寿命に対して影響を与える。以前の発表において短棚状電極の断面をモデル化した2次元電解槽を提出し、セル抵抗、電流分布について報告した。本報告では丸穴の多孔体電極のモデルとして、回転体電解槽を提出し、電解槽内の電位、電流分布を求め、前者と比較検討した。

2. 方法 図-1に多孔体陽極、平板状陰極、溶液(抵抗率 ρ_1)及び膜(抵抗率 ρ_2)から成る電解槽を(A)に、陽極の1つの穴を正六角柱の単位領域で抜き出し、近似的に表した回転体電解槽を(B)に、又その断面及び形状の変数を(C)に示す。(C)の断面は既出の2次元電解槽と一致する。リング状の陽極形状を表す変数として、開孔率 σ_p と見かけの表面積 s を(1)、(2)式で与える。

$$\sigma_p = \frac{100(p-w)^2}{p^2} \quad (1)$$

$$s = \frac{2w(2p-w) + 4(p-w)t}{p^2} \quad (2)$$

槽内の電位分布は、円柱座標系でのラプラス式を各境界条件の下で有限要素法を用いて数値解析し求めた。

3. 結果 同一の形状変数、配置において、リング状の陽極の側面の電流分担率は2次元電解槽の矩形陽極のそれよりも大きい。

Y. Nishiki

セル抵抗 R の σ_p 依存性を図-2に示した。 s 依存性は $s \geq 1.7$ の範囲では小さい。 R は $d_1/p > 0.1$ の範囲で膜の有無にかかわらず(3)式で近似された。

$$R = (\rho_1 d_1 + \rho_2 d_2) / \{ \pi (p/2)^2 \} + 0.065(\sigma_p/100)^2 \rho_1 / (p/2) \quad (3)$$

σ_p 項の係数は2次元電解槽の場合の約5分の1となり、 σ_p 依存性は小さい。このことから、丸穴の多孔体電極では短棚状電極に比較して、より低い槽電圧が期待される。

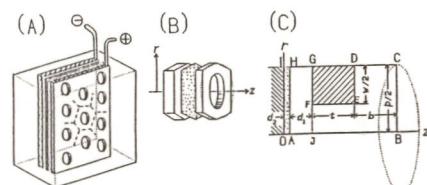


Fig.1 (A) A model cell composed of an anode with circularly perforated openings, a cathode of a plate type and a membrane.

(B) A hexagonal unit cell extracted from the model cell.

(C) A half cross section of the cylindrical model cell.

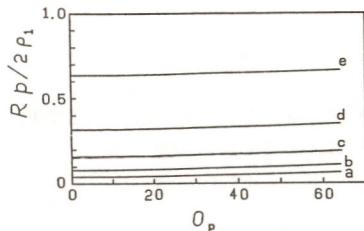


Fig.2 Variations of unit-cell resistance with the percent open area for $s=2.0$ in the cell without membrane at $d_1/(p/2) =$ (a) 0.125, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1.0 and (e) 2.0.

スピネル型 $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 上での酸素発生

慶應義塾大学理工学部

世界 孝二, 土方 孝敏, 村主 欣久, 美浦 隆, 岸 富也

1. スピネル型 $M_{x}Mn_{3-x}O_4$ ($M = Cu, Ni, Zn$) の酸素発生反応 (OER) に対する電極触媒活性¹⁾ や溶解現象²⁾ についてはすでに報告したが、本研究では $ZnMn_2O_4$ の Mn の一部を Ni で置換した複合マンガナイト $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ をとりあげ、その電極触媒能などを検討した。

2. Zn, Ni および Mn の硝酸塩混合水溶液を、多數回 [塗布・乾燥・熱分解・放冷] を繰り返し、白金上に試料薄膜を得た。 $x \leq 0.4$ では正方晶、 $0.5 \leq x$ では立方晶スピネルの単相が得られ、格子定数も文献値とほぼ一致した。インタラプター法などによる測定を $0.1 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 水溶液を電解液とし、窒素雰囲気下、 25°C で行った。

3. 1 サイクリックボルタノメトリー 自然浸漬電位の定常値はほとんど電極組成にはよらず、 Mn_2O_3/MnO_2 間の平衡電位と同様の pH 依存性を示し、Mn 成分が自然電位を支配していると考えられた。

酸素発生前のボルタモグラムの形状は $x \leq 0.4$ の場合疑似容量的で、その電流密度は電位走査速度に比例したことから、 OH^- の吸脱着反応が表面反応律速で進行していると考えられた。一方 $0.5 \leq x$ の立方晶試料では、電極自身の酸化還元によると考えられる 1 対のピークが現れ、酸化物中で $Ni(II)/Ni(III)$ の酸化還元が起こると思われた。

3. 2 OER インタラプター法分極曲線の典型例を図 1 に、その Tafel 勾配を図 2 に示した。第 1, 第 2 Tafel 勾配はそれぞれ約 60, 120 mV·decade⁻¹ で、例外的に $x=0$ の第 1 Tafel 直線は出現しなかった。第 1, 第 2 Tafel 域の電流密度は OH^- 活量に対しそれぞれ 2 次、1 次の依存性を示し、それぞれ (2), (1) 式が律速と推定された。



K. Sekai, T. Hijikata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

いずれの Tafel 直線上の電流密度も、結晶系が正方晶から立方晶に変わると判断された。 Mn^{3+}_{oct} 濃度も各結晶系内では x に対し減少するため、 $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$ でも OER に対する活性を支配する主因子は Mn^{3+}_{oct} 濃度と推定された。そこで単位 Mn^{3+}_{oct} 濃度あたりの OER 速度 (第 2 Tafel 域) の ($Mn^{4+}_{oct}/Mn^{3+}_{oct}$) 濃度比 r による変化を調べたところ、正方晶ではほぼ一定で、立方晶では r に対する減少傾向が $r=1.5$ 附近で不連続となった。これはすでに報告した立方晶 $Ni_xMn_{3-x}O_4$ ¹⁾ の結果とも共通した。したがって、少なくとも立方晶マンガナイトの触媒活性については、 Mn^{3+}_{oct} 濃度以外の因子も考慮すべきものと考えられた。

1) 世界ら、電化 (投稿中) 2) 世界ら、電化 45 (1987) 896.

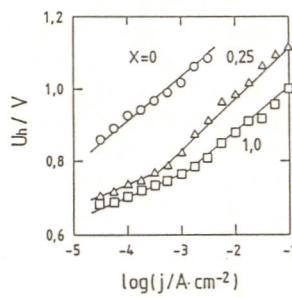


図 1 OER の Tafel 直線

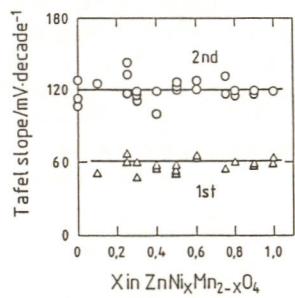


図 2 Tafel 勾配の組成依存性

スピネル型 $C_{0.5}Ni_{1-x}Mn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) 上での酸素発生

慶應義塾大学理工学部

世界 孝二, 荒木 充, 村主 欣久, 美浦 隆, 岸 富也

1. スピネル型マンガナイトのアノード挙動に関する研究の一環として、 $NiMn_2O_4$ の Ni の一部を Co で置換した $Co_xNi_{1-x}Mn_2O_4$ をとりあげ、その酸素発生反応 (OER) に対する電極触媒能を中心に検討した。

2. 前報¹⁾ と同様、硝酸塩の混合水溶液を熱分解して試料薄膜を得た。すべてスピネルの単相が得られ、 x 値の減少にしたがって立方晶から正方晶となる傾向が見られ、格子定数も文献値とほぼ一致した。インタラプター法などによる測定を $0.1 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 水溶液を電解液とし、窒素雰囲気下、 25°C で行った。

3. 1 サイクリックボルタノメトリー 自然浸漬電位は前講演 C311 の場合とほぼ同様であった。酸素発生前のボルタモグラムの形状はどの試料も疑似容量的で、その電流密度は電位走査速度に比例し、 OH^- イオンの吸脱着反応が表面反応律速で進行しているものと考えられた。

3. 2 OER 図 1 にカレントインタラプター法による電流-電位曲線を示した。 $0.3 \leq x$ では 1 本の Tafel 直線のみが出現したが、 $x \leq 0.25$ では 2 本に折れ第 2 Tafel 直線の勾配は x 値の減少とともに約 120 mV·decade⁻¹ まで連続的に増加した。勾配 60 mV·decade⁻¹ の第 1 Tafel 直線上の電流密度は OH^- 活量に対し 1 次の依存性を示し、以下の (2) 式が律速で (1) 式の S-OH 被覆率 θ_{OH} が 1 に近いとすることによって説明できる。



さらに第 1 Tafel 域の一定電位での電流密度は $x = 0.7$ 付近で極大を示したが、単位 Mn^{3+}_{oct} 濃度あたりの電極触媒活性は $x \leq 0.7$ ではほぼ一定で、前報¹⁾ と同様 Mn^{3+}_{oct} が活性点と考えられた。 $0.7 \leq x$ で

第 2 の Tafel 直線の現れた $x \leq 0.25$ の試料では、 Mn^{3+}_{oct} 濃度が低く、単位面積当たりの活性点が少ないと考えられるため、電流値が大きくなると律速過程は (2) 式から (1) 式へ移行すると推定される。この場合 θ_{OH} は 1 より小さくなるが、 θ_{OH} が 0 に近いと仮定すると 120 mV·decade⁻¹ の Tafel 勾配が予想される。したがって第 2 の Tafel 勾配の連続的な変化は、高電流密度域での θ_{OH} が x 値とともに 1 から 0 に連続的に変化するためと推論した。

1) 世界ら、電化 (投稿中) .

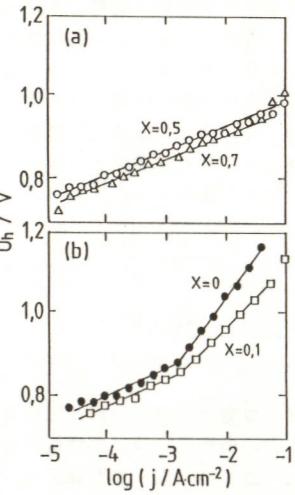


図 1 OER の Tafel 直線

K. Sekai, M. Araki, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi

交流インピーダンス法による白金族被覆チタン電極の評価

(横浜国大工) ○末次益実、神谷信行、太田健一郎

1. 目的 酸素発生用アノードとしての熱分解白金族被覆電極は現在低酸素過電圧化、高濃度酸溶液中での耐久性の向上など高性能化への研究が進められている。この白金族被覆電極の評価、特に電極の劣化過程の評価に交流インピーダンス法が適用可能か否かを検討するため、被覆電極上での酸素発生についてインピーダンス測定を行なった。

2. 方法 試料電極として用いた白金族被覆電極は、直径1.6 mmのチタン線上に白金あるいはイリジウムを熱分解被覆し熱収縮チューブで面積を0.5 cm²に規制したものである。

電解液は1 M (= mol/dm³) 硫酸とし、温度は恒温槽で25°Cに保ち、酸素発生反応を行なわせた。対極には白金線を用い、参照電極には同一溶液の可逆水素電極(RHE)を使用した。またインピーダンスの測定は周波数応答分析器(FRA: NF回路設計ブロック製5050A)を用いて行なった。

3. 結果 Fig. 1は作用極を白金被覆電極とした際の測定結果を複素平面表示した例である。これに対しては図中のこのような等価回路が考えられる。この電荷移動抵抗 R_{ct} と電位との関係から求めたターフェルのb係数はカレントインタラプタ法で求めたものと一致した。電気二重層容量 C_{dl} は有効表面積に比例することが確認できた。また耐久試験(4M硫酸中40°C 1 A/cm²)の前後での測定結果を比較したところ、白金被覆電極の場合は劣化すると R_{ct} の増大と C_{dl} の減少が観測された。一方酸化イリジウム電極では初期には

M.Suetsugu, N.Kamiya, K.Ota

高分散白金触媒の粒子サイズ効果 - 硫酸電解液中の酸素還元 -

(山梨大学工学部)

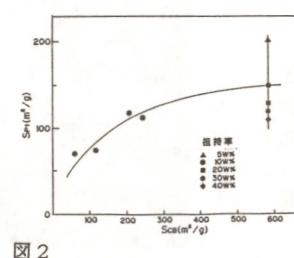
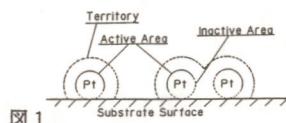
渡辺政広、○三枝茂

[緒論] 酸性電解液型メタノール燃料電池用や電解における酸素減極用カソードの酸素還元触媒には、主に高価な白金触媒が用いられている。この白金触媒を極限まで微粒子化して用いれば、単位重量当たりの触媒活性が著しく増大し、低コスト化が可能であると考えた。しかし、一般には、いわゆる“粒子サイズ効果”により、触媒活性は粒径が約3 nm以下になると低下すると信じられてきた(1)。この効果による活性低下の原因を解明し、それを回避する方法を見いだすことは、低コストなカソードを開発する上で極めて重要である。

[思想] 我々は、上述の“活性低下”を次のとく考えた。すなわち、触媒粒子は、それぞれ反応物にたいして“Territory”を有し、触媒粒子間距離が近すぎると図1に示したごとく、互いのTerritoryを侵し、その結果、実験で示す有効反応表面積が実質的に低下し、“活性低下”が起ると考えた。この仮説によると、担体表面積を増大し粒子間距離を引き離すことにより“活性回復”が可能で、期待する高活性が得られるはずである。

[実験]

異なる比表面積を有する各種カーボンブラック担体に、コロイド法で白金を担持した(図2)。その触媒を粉末ホットプレス法によってガス電極とし、60°C, 1.5



Masahiro Watanabe, Shigeru Saigusa

Fig. 2 (a) に示すように R_{ct} と C_{dl} による半円のみであったが、劣化が進むとFig. 2 (b) のようにもう一つ半円が現われた。この初期には見られなかつた方の半円は、被覆材と下地との間に新たに生成した相に起因すると思われる。ここでの抵抗を R_m 、容量を C_m とし、考えられる等価回路を図中に示す。以上のように、交流インピーダンス法は白金族被覆チタン電極の定量的評価にも有効であることが判った。

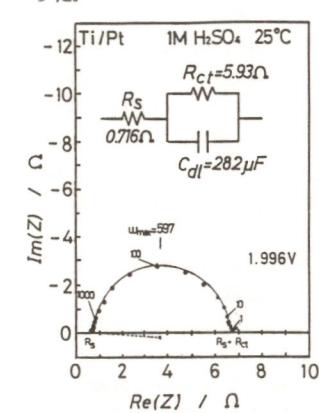


Fig.1 Complex impedance plane locus for Pt-coated electrode. Numbers on curve indicate frequency in Hz.

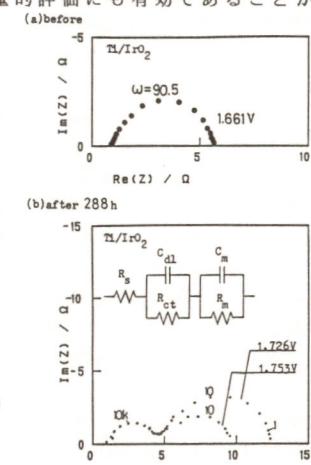


Fig.2 Complex impedance plane loci for Ti/IrO₂ electrode (a)before and (b)after 288h electrolysis.

MH₂SO₄中で酸素極、空気極特性を測定した。

[結果] 図3には、担体または担持量の異なる触媒の酸素極、空気極の特性を示した。

これより明らかに、触媒比表面積の増大に比例して、○、△印で示したサンプルを除き重量当りの活性が増大する。粒子が最密充填配置をとるとして計算した粒子間距離と白金表面積当りの活性の関係(図4)から明かなごとく、純酸素の場合約18 nm以上、空気の場合約20 nm以上において最大の一一定値が得られる。また図3で、○、△印で示したサンプルは、粒子間距離がこれ以下のサンプルであることも分かる。すなわち、“粒子サイズ効果”は触媒粒径に直接関係せず、粒子間距離を十分にとれば、期待する高活性が得られる。また、反応物濃度を高めTerritoryの大きさを縮小すると、見かけ上の“粒子サイズ効果”をより微少粒子に限定することが出来ることが分かる。

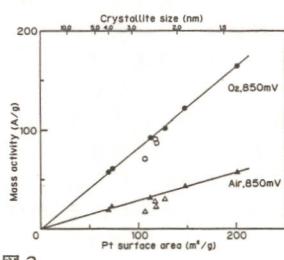


図3

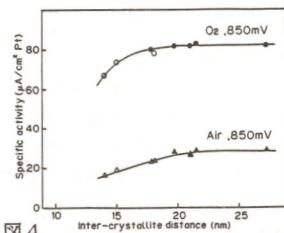


図4

CuおよびLaを添加したNi-Co酸化物電極による酸素発生反応

東京理科大学 理学部 橋 孝二 鶴野 招弘 小林 克巳千

<目的> 水電解による水素の製造およびH₂-O₂燃料電池において、それぞれ酸素発生および還元反応の場となる酸素極の性能改善が重要な課題である。現在酸素極としては高触媒活性および耐食性を有する貴金属類が多く用いられている。最近、遷移金属酸化物にLi等を添加することにより触媒活性が向上することが報告され、その反応機構について検討が成されている。¹⁾ 本研究では、これらのことと着目しNi-Co酸化物系を基に、これにLaあるいはCuを添加し酸素発生に対する触媒活性を検討した。

<方法> 酸化物粉体は、Ni, Coの混合塩水溶液（濃度比：Ni/Co=1/2）にCu(Cu/Ni=0.02)あるいはLa(La/Ni=0.1-2.5)を添加し、沈澱／凍結乾燥法により水酸化物粉体を得、これを600°C、5時間焼成することにより得た。試料電極は、粉体をテフロン／メタノール分散剤でステンレスメッシュに塗布し、100°Cで乾燥後、300°Cで1時間焼結したものと、粉体を直接ステンレスメッシュに300kg/cm²でプレス成型したものとの2種の方法で作製した。作製した電極の酸素発生能については、脱気した0.5M-KOH溶液中（室温）で、定電位法によりアノード分極（自然電位より25mV/ステップ）し比較した。また酸素発生のKOH溶液濃度依存は溶液濃度0.1-2.0Mで調べた。

<結果> 自然電位は、pH14の水溶液における酸素電極の標準電極電位(+0.40V vs SHE)に対して、いずれの電極についても約±50mVと近い値を示した。ターフェル領域における直線の勾配は約60mV/decadeに近い値となり電極の組成による変化は、ほと

んど認められなかった。Fig.1, Fig.2は、それぞれ0.7V vs SHEにおける電流密度のLa/NiそしてCu/Niへの依存性を示したものである。またFig.1における波線は電極基盤であるSUS304ステンレスメッシュについてのものである。Fig.1よりLaの場合、La/Ni=0.2まではほぼ直線的に活性は増加し、0.2-0.6に活性のピークを持つことが認められた。これに対してCuの場合（Fig.2）、Cu/Ni=0.02という少量のCu添加によってもその活性が急激に向上することが示された。

1) A.C.C.Tseung et al: J.Electrochem.Soc., 130, 365(1983), 132, 2957(1985)

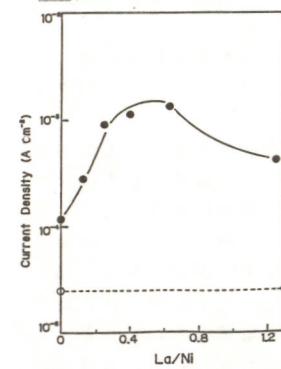


Fig.1 The dependence of current density on La/Ni ratio in 0.5M KOH solution at 0.7V vs SHE. The electrode is a powder-pressed type.

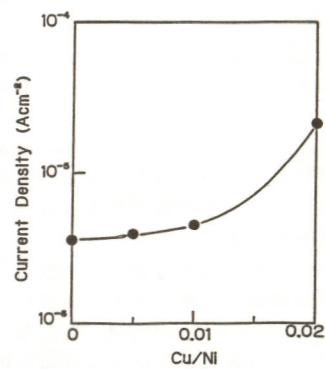


Fig.2 The dependence of current density on Cu/Ni ratio in 0.5M KOH solution at 0.7V vs SHE. The electrode is a PTFE-bonded type.

K.Tachibana A.Tsuruno K.Kobayashi

溶融塩法表面改質による水素発生電極の特性

(京都大学工学部) 矢部秀毅, 伊藤靖彦, 大石純

1. 目的：食塩電解では、電解時における消費エネルギーの節約や、操業コストの低減のため、高温・高濃度の水酸化ナトリウム中で、水素過電圧が低く、かつ耐久性に優れた陰極の開発が行われている。しかしながら十分に満足できるものではなく今後の開発に期待されている。そこで本研究では、溶融塩を用いてタンゲステンやタンゲステンカーバイド等を電析させ、それを水素発生電極に応用した。また、過電圧低下の目的のため、極微量の白金も添加し、その特性も調べた。

2. 方法：まず、溶融塩を用いた表面改質には、電解質としてLiF-KF共融塩を十分に真空乾燥させたものを使用した。これに0.001~0.1mol%程度のK₂WO₄, K₂CO₃やK₂PtCl₆を添加し、973Kの温度で、0.0~0.5V(vs. Li⁺/Li⁺, K⁺)の電位に保ち、ニッケルもしくは軟鋼基板上にタンゲステン、タンゲステンカーバイドやタンゲステン-白金を電析させた。次に、この試料を用い、分極特性および経時変化を調べた。溶液には、9Nの水酸化ナトリウム水溶液を使用し、温度は60~80°Cに保った。また、2~3日ごとに溶液の半分程度を交換した。参照極には、水素電極を使用した。カソードには、タンゲステンやタンゲステンカーバイドで表面を改質したニッケルもしくは軟鋼板を熱収縮させたテフロンチューブで覆ったものを使用し、アノードにはニッケル線を使用した。

3. 結果：Fig.1に、9N・80°Cの水酸化ナトリウム水溶液において、10, 20, 50 A/dm²におけるタンゲステン-白金(K₂WO₄: 0.1mol%, K₂PtCl₆: 0.001mol%), タンゲステン、軟鋼板、タン

ゲステンカーバイドおよびニッケル板の水素発生の過電圧を調べた結果を示す。タンゲステンやタンゲステンに極微量の白金を添加した試料は、比較的良好な結果を示していることがわかる。Fig.2には、タンゲステン-白金のSEM像を示す。比較的平滑な析出物の中に、空孔らしきものが見られる。

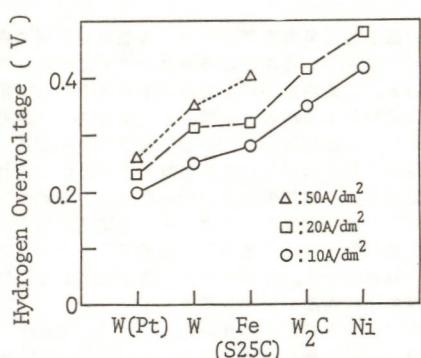


Fig.1 Hydrogen Overvoltage at Several Electrodes

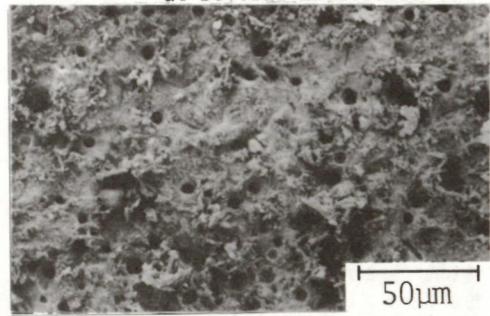


Fig.2 Micrograph of Tungsten-Platinum

H. Yabe, Y. Ito, J. Oishi

食塩電解用低水素過電圧電極の研究

C321

東京都立大学 工学部 °石井 高久 森 健実

1. 目的

最近、FeにSを含んだNiめっきを施した電着皮膜電極が、食塩電解用の低水素過電圧陰極として注目されている¹⁾。著者らは、Sと同族のSeに着目してSeをNiに共析させたNi-Se電着皮膜電極についての電極特性を報告したが²⁾、今回は、Ni-Se-CaCO₃浴より共析によって得た電着物を多孔質化したNi-Se多孔性電極の電極特性を検討した結果を報告する。

2. 方法

市販のFe板にスルファミン酸ニッケル浴 [Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O : 450g/l, H₃BO₃:15g/l]でNiめっきを施し素地Niとし、その上にSeをK₂SeO₃の形で1g/l加え、更にCaCO₃ 5g/l加えた浴でめっきを施した。なお、CaCO₃含有浴ではCaCO₃の電着量を増加させるため試料を水平に設置した。このように得られた電着物を3M HClで10分間エッチングし共析CaCO₃を溶出させて多孔性電極とした。この電極の特性を、表面観察・組成分析・サイクリックボルタメトリー・分極測定・定電流電解・X線回折等により検討した。なお、電極特性の長期電解条件は、試料面積0.64 cm² 2.5M NaOH 40°C 1A/dm²で行った。

3. 結果

①試料を水平に設置し、CaCO₃を添加した浴から得られたNi-Se多孔性電極では電着物中のSeの含有率は2wt%と予想よりも低い値となった。

②定電流電解の結果から、非多孔性Ni-Se電極(Se含有11wt%)と比較して多孔性電極の場合Se含有率が2wt%と少ないにも関わらず水素過電圧の増加は約20mV(at 1A/dm²)に過ぎなかった。

③前述の結果から、Ni-Se多孔性電極では水素過電圧の低下に対して、Seの添加の効果よりも見かけの表面積の増加の効果が大きく作用していると思われた。

④電解前後のX線回折の結果から、10日間の定電流電解の前後において、Ni-S電極の場合に報告されているような¹⁾電解中の電極の結晶化によって水素過電圧が低下する現象は、Ni-Se多孔性電極では見られなかった。

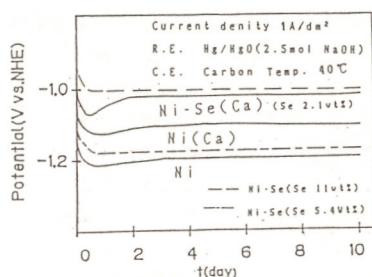


図1. 定電流電解による電極電位の経時変化

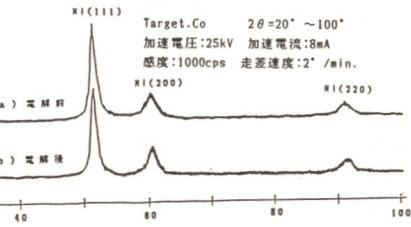


図2. 電解前後のNi-Se多孔性電極のX線回折

1)山川宏二ら, 金属表面技術, Vol.38, No.8, p.324 (1987).

2)小川淳ら, 電気化学協会'86秋季大会要旨集 p.150.

T.Ishii,T.Mori

塩水電解用白金族系電極の高性能化に関する研究

C322

横浜国立大学 工学部 °刈込 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の電極であるルテニウム系電極では耐久性と効率の点で不満がある。本研究は塩素発生効率だけからみた電極の高性能化を白金族系被覆で行う場合を論ずる。

結果・考察 試験電極は純チタン線を基体として白金族系被覆を施したもので、白金族は塩化物、Ti, Snはブтокシ化合物をそれぞれ金属換算50mg/mlとなるブタノール溶液を調製、これらを所定の組成になるよう混合した各塗布液を用い、Ti線を浸せき、100°C乾燥500°C熱分解を10回繰り返して調製した。白金族単体被覆電極の塩素効率が出発点となるが、図1に原子番号44~46の軽い白金族、77~78の重い各白金族について示す。1M硫酸, 25°C, 0.1V/sで0.3V~1.1V vs RHEの電位走査での電気量密度を mC/cm²で()内に示す。Pd電極は微細なPdOを調製し、これを塩化白金酸のブタノール溶液と混ぜて熱分解被覆した。塩素効率は食塩濃度0.1~0.5M, 25°C, 0.1A/cm²での電解を0.25Ah/dm³だけ行って測定した。低食塩濃度でも99%の高効率を示すPdO、熱分解で有効表面積の極めて大きい被覆が得られるRhの効率が高いことを知る。耐久性に優れたIrO₂を他の白金族を加えることにより効率

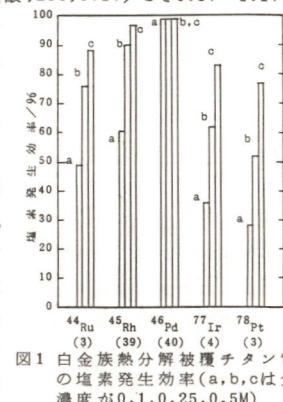


図1 白金族熱分解被覆チタン電極の塩素発生効率(a,b,cは食塩濃度が0.1, 0.25, 0.5M)

を向上させ実用的な電極を求めて図2はRu, Rh, Ptを加えた結果を示す。0.1M食塩水での効率であるがIrO₂の耐久性が保てるモル分率0.3までの添加でRu, Ptを加えれば多少の効率向上は期待されるも実用からは遠い。図3は参考にRuO₂/Rh, Ptを加えた場合、Rh~Ptをも示す。以上の結果は、PdO以外では白金族だけを組合せても塩素効率の画期的な向上は望めないことを示す。低食塩濃度でも高効率の塩素発生を、高濃度食塩水では酸素を含まぬ高純度塩素を発生する電極は図4, 図5に示すようにIrO₂/TlO₂やSnO₂などの白金族でない酸化物を0.7モル分率も加えて初めてでき上ったといえよう。

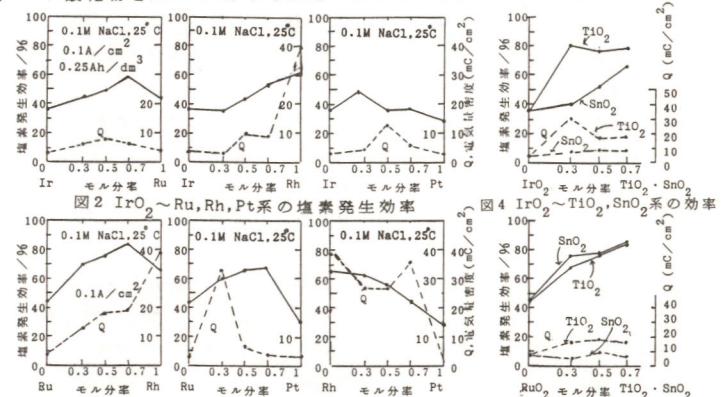


図2 IrO₂-Ru, Rh, Pt系の塩素発生効率

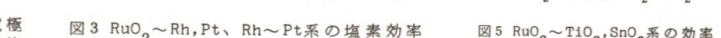


図3 RuO₂-Rh, Pt, Rh-Pt系の塩素発生効率

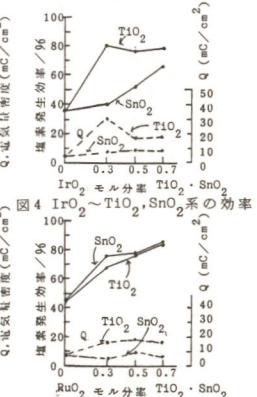


図4 IrO₂-TlO₂, SnO₂系の効率

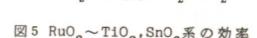


図5 RuO₂-TlO₂, SnO₂系の効率

T.Karikomi,M.Takahashi

白金族系低酸素過電圧電極被覆材の設計に関する研究

横浜国立大学 工学部

○日置晃、高橋正雄

目的 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／酸素系がエクセルギー的に最も合理的であるが、その原理的な優位性を現実のものとするには低酸素過電圧電極が必要となる。本研究は白金族系でこれを求める設計指針を明らかにする。

結果・考察 試験電極は純チタン線を基体として白金族被覆を施したもので、白金族は塩化物、Ta,Tiはブトキシ化合物をそれぞれ金属換算50mg/mlとなるブタノール溶液を調製、これらを所定の組成になるよう混合した各塗布液を用い、Ti線を浸せき、100°C乾燥、500°C熱分解を10回繰り返して調製した。白金族単体被覆電極の酸素過電圧特性が出発点となる。図1に原子番号44～46の軽い白金族、77～78の重い白金族について示す。1M硫酸、25°C、0.1V/sで0.3V～1.1V vs RHEの電位走査での電気量密度をmC/cm²で()内に示す。過電圧は1M硫酸、25°Cにおいて、0.5A/cm²で一定値を示す数分～30分後の値を測定、電流密度を0.01A/cm²まで下げて測定。0.1A/cm²で約30mVのIR降下があるのでインラブラー法で除いた。

図1は0.01, 0.1, 0.5A/cm²の過電圧を示すが、熱分解で大きい有効表面積となるRhが低い。耐久性で優れるIrは0.1A/cm²で0.6Vもの過電圧を示し改良が要求される。IrO₂の耐久性が保てる0.3モル分率までの白金族を加えて過電圧の切下げをはかるも図2図3に示すように、Rh添加では効果なく、Ruでは少し切下げられるも高電流密度では過電圧は却って増大する。Ptを加えても切下げは小さく、IrO₂への白

A.Hioki, M.Takahashi

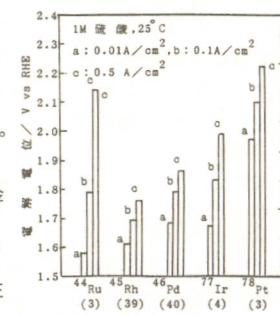


図1 白金族熱分解被覆チタン電極の酸素過電圧特性

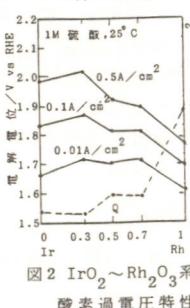


図2 IrO₂-Rh₂O₃系の酸素過電圧特性

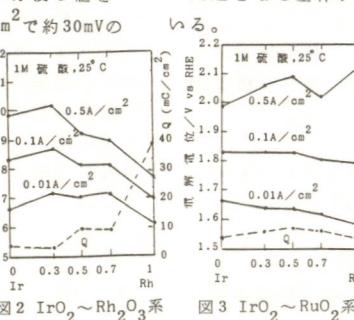
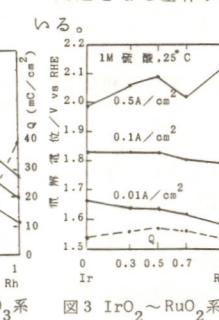
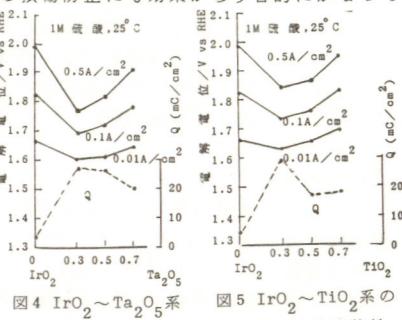
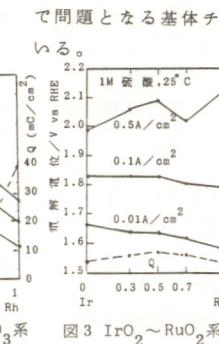


図3 IrO₂-RuO₂系の酸素過電圧特性



金族の添加では酸素過電圧の効果的な切下げはできない。熱分解で生成するIrO₂の有効表面積を増大させて過電圧を切下げる有効な方法は熱分解温度を下げる事であるが、耐久性の劣化と引きかえとなる。安定な500°C熱分解をかえず有効表面を増大させる他の方法として図4,図5に示す、Ta₂O₅, TiO₂の添加がある。耐久性を害わない0.3モル分率の添加で過電圧は切下げられTaの添加が有効との結果となっている。Taの添加は、高濃度硫酸中での酸素発生で問題となる基体チタンの損傷防止にも効果があり目的にかなっている。



白金族被覆チタン電極の損傷に関する研究

横浜国立大学 工学部 高橋正雄

目的 硫酸溶液での酸素発生電極としてIrO₂被覆材は電解消耗原単位が極めて小さく優れているのに硫酸濃度が増大すると基体チタンが不安定となり使用できる時間が極めて短くなる。約2mg/cm²のIrを担持した電極は1A/cm², 40°Cでの電解を1M硫酸中では7000時間も続けられるのに、4M硫酸では700時間である。Ta₂O₅の中間被覆を用いて、高濃度硫酸での基体の損傷を防げば6000時間に回復する。またIrO₂電極は電解せずに液に浸せきしただけでも通電不能となり、Pt被覆より却って弱いとされている。これらを明らかにする。

結果・考察 図1はTiの活性溶解から不動態化を示し、酸素が溶存する硫酸では1～0.5Vでの不動態、脱酸素状態では0Vでの水素発生型不動態となり、各状態での侵食が進む。TiにIrO₂やPtが被覆されれば図2に示す酸素還元能をもつが、IrO₂のそれは著しく劣っている。脱酸素状態での水素発生能も図3のようにIrO₂はPtより劣る。両被覆材のこれらのちがいが電極損傷に現われる。Ti/IrO₂にくらべTi/Ptの浸せき中の腐食電位は酸素溶存、脱酸素とともに貴であり電位が貴なほど安定な不動態が期待されれば、電解では弱いPtの方が浸せきでは強くなる。図4,図5は0.5cm²の活性態にあるTiに0.5cm²のTi/Pt, Ti/IrO₂を接続した場合の電流と電位の経時変化を追っている。大きい酸素の還元電流が流れるPtでは直に1Vの高電位となるのに、それの小さいIrO₂では図5が示すように電位は上昇せず安定な不動態が期待できない。脱酸素状態でもこのちがいがあり水素発生能のちがいから、Ptの方が貴で、10分間の両不動態化処理後に開路した場合はIrO₂は1分で活性化、Ptは活性化に数分を要しよ

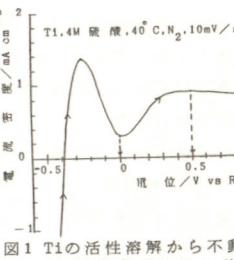


図1 Tiの活性溶解から不動態化(電位走査ポルタングラム)

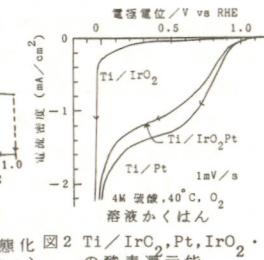


図2 Ti/IrO₂, Pt, IrO₂-Ptの酸素還元能

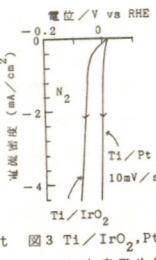


図3 Ti/IrO₂, Ptの水素発生能

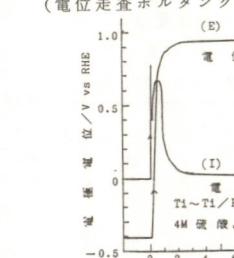


図4 溶存酸素によるTiの不動態化(Ti～Ptの場合)

り安定化している。電解には強いIrO₂のこの弱点の救済はIrO₂にわずかのPtを加えて酸素還元能、水素発生能を向上させればよい。図2にはIrO₂-Pt(0.3モル分率)を示し、図5に特性向上が明らかである。

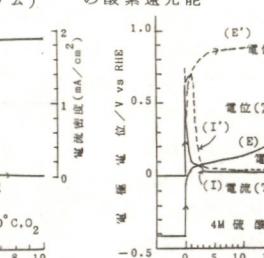


図5 溶存酸素によるTiの不動態化(Ti～IrO₂, IrO₂-Ptの場合)

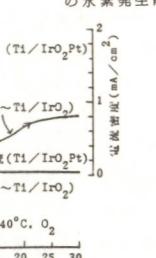


図6 Tiの水素発生型不動態(Ti～Pt, IrO₂の場合)

目的 二酸化鉛電極は、極めて高い酸素過電圧を有すると共に特異な電極触媒能を有する不溶性電極として古くから有機、無機の電解酸化用として、その応用に関して数多くの検討がなされている。二酸化鉛電極の工業的な応用においては、これらの特性を保持したまま、しかも高電流密度で長期間安定に使用できることが要請されるが、それらについての検討は必ずしも十分であるとは言えない。二酸化鉛電極の実用化のために主に高電流密度耐久性を向上することを目的として、その構造並びに作成条件の検討を行なった。

方法 電極の芯材として純チタンエクスパンドメッシュ(1.5mm厚)を使用した。芯材の表面不働態化を防ぎ、かつ、酸化鉛層との接合を良くするため、チタン系の中間層被覆を行なった。次いで、第一の被覆層として $\alpha\text{-PbO}_2$ 層を設けた。これは電着歪による芯材からの二酸化鉛の剥離を防ぐことを目的としたものである。更に表面層として $\beta\text{-PbO}_2$ 層を電着した。この $\beta\text{-PbO}_2$ 層は一般に電着歪が大きく、使用中に剥離し、崩落しやすい特徴を有するが、本実験では $\beta\text{-PbO}_2$ 層中にセラミックスの微粉を分散することにより $\beta\text{-PbO}_2$ 層自身の電着歪の低減をはかった。試作した二酸化鉛電極の電着歪並びに、硫酸浴での加速耐食試験時及び $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ 混合浴中での電解時の電極重量減少量を測定して、その評価を行なった。電着歪の測定は電極の屈とうにより電着層の歪を観測する方法¹⁾に準じた。

結果 表に従来の二酸化鉛($\beta\text{-PbO}_2$)と試作電極の電着条件と電着歪の比較結果を示した。電着歪は従来型 PbO_2 の値を1と

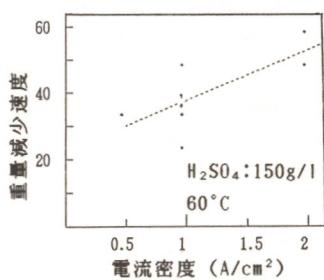
する相対値とした。 $\beta\text{-PbO}_2$ の電着時に分散剤を添加することにより、電着歪を約1/3に低下させることができた。

試作した電極を用いて、連続電解による高電流密度下の耐久性評価を行なった。図に硫酸浴中の加速耐食試験で電流密度を変えた時の重量減少速度(連続2000時間電解後の値から算出)を単位電力量当たりで示した。なお、試料は大型のものからカッターによって切り出したものであり、切り口がでたままで電解したものである。電流密度の増加に対する電極減少量は従来のものに比べてかなり小さいことが分かった。次に、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ 混合浴中、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ の電解では、14000時間経過後も浴電圧はほぼ一定で、かつ、電極の重量減も殆ど認められなかった。

本研究で試作した二酸化鉛被覆電極は、高電流密度下においても十分使用可能であることが分かった。

電極の電着条件と電着歪

	従来型 PbO_2	試作 PbO_2
電着条件	pH 3-4 0.04A/cm ² 40-50°C	pH 1-2 0.04A/cm ² 60-70°C
分散剤	無	無 有
電着歪	1	1 0.3



1) 植田ら、電気化学および工業物理化学、52, 779(1984).

A. Watanabe, M. Ueda, T. Shimamune, M. Sekimoto, T. Kameyama, K. Fukuda

水素減極法亜鉛連続電解採取における微量金属の添加効果

【目的】 水素減極法による亜鉛の連続電解採取¹⁾はアノードにガス拡散電極を用いる。現行法の場合アノードでの反応は過電圧が高く平衡電位の貴な酸素発生であるが、本方法では供給水素の酸化反応である。その結果低浴電圧、高電流密度の電解が可能である。またカソードにアルミニディスク電極を用い、連続採取を行う。亜鉛の純度は99.999%と高い。本方法において、電解液に水素過電圧が大きくカソードでの水素発生を抑制し電流効率を高めると思われる金属、Pb, Hg, Cd, Ti, In が混入した場合の影響について調べるものとする。

【方法】 電解槽に、上記の金属を不純物として個別にごく微量混入させた電解液を供給し、亜鉛を電解採取した。金属の混入量、電解液組成、電解液温度、電流密度を変化させ、そのときの電流効率を測定し、それぞれの金属が及ぼす影響を調べた。電解液は試薬特級を用い調整した。

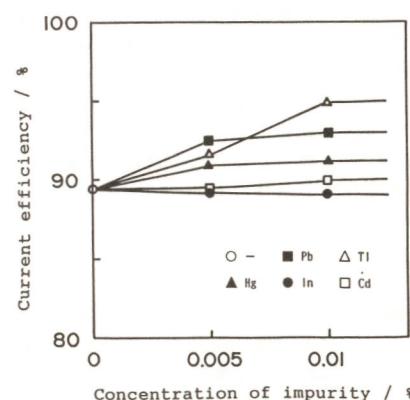
【結果】 $\text{Zn-60g/l}, \text{H}_2\text{SO}_4-180\text{g/l}$ の電解液に上記金属を亜鉛量に対し0.005wt%混入し、電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で電解を行なったところ、Pb, Ti, Hgを混入したものが電流効率の増加を示した。とくにPbが顕著であった。混入量を増やし0.01wt%としたところ、Cdも電流効率の増加を示した。またTiがPbを抜いて大きな増加を示したが、析出した亜鉛の性質が堅くもろくなり、カソードからの剥離が困難となった。Inの場合は電流効率の若干の低下を示した。以下の実験結果は金属混入量0.01wt%で行ったものとする。

上と同様の電解液組成で、電流密度を $0.1\sim 1.0\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲

で変化させたところ、不純物未混入の電解液の場合、電流密度の増加にともない電流効率が低下し、 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 以上で電流効率が90%を下回るが、Ti, Pbを混入したものは $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ まで大きな低下を見せず、より高い電流密度まで高電流効率を維持した。

硫酸濃度を変化させ、電流密度 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ で電解を行なったところ、 $100\sim 250\text{g/l}$ の全域で、Ti, Pb, Hg, Cdの順で電流効率の増加を示した。とくに高い硫酸濃度範囲で顕著であった。

電解液温度の変化に対しても同様の順で増加を示した。この場合、未混入の電解液は、 40°C 付近に電流効率のピークを示しこの温度を最適操作条件としていたが、金属混入による電流効率の増加は、 25°C 付近、 60°C 付近が顕著であった。上記金属を混入したことによる浴電圧の変化はみられなかった。



1) 電気化学協会第54回大会講演要旨集、G323(1987)

N. Furuya, N. Mineo

(山口大・工) ○小倉興太郎 内田浩昭 石崎真人

1. アンモニア合成ガス用の水素はメタンのスチームリホーミングによって製造されているが、この工程においてCOとCO₂は必然的に混入するので何等かの方法で除去する必要がある。実際のアンモニア合成プロセスにおいてはまずCOを転化塔によってCO₂とし、次いでCO₂を吸収塔（エタノールアミンなどを含む）によって吸収除去している。このプロセスは高温・高圧で多大のエネルギーと固体触媒を必要とする。本研究は我々の研究室において開発したCOおよびCO₂のメタノールへの接触電気化学的還元法をアンモニア合成ガスからCOとCO₂を除去するプロセスに適用した。これは常温で進行し、還元生成物は廃棄することなくメタノールとして利用することができる。

2. 触媒溶液は金属錯体とメタノールを溶解したKCl溶液である。電極メディエータは鉄シアノ錯体であるエベリット塩を用いた。電極は気相からの表面拡散を容易にするために三相帯を形成する実験と通常の二相帯の実験を行い、比較検討した。生成したメタノール、気相中のCO、CO₂はガスクロによって定量した。

3. 表には各電位で電解したときの電気量、初期アンモニア合成ガスから減少したCO₂とCOの%、生成したメタノール、メタノール生成の電流効率を示す。合成ガスから除去されるCO₂量はCOよりも大きい。しかし、メタノール生成量はCOの減少%に対応している。図は合成ガスからCO₂を4MKOH溶液で吸収

Ogura Kotaro, Uchida Hiroaki, Ishizaki Masato

TABLE. Results of decreased CO₂^{a)} and CO, methanol produced, and electric charge passed^{a)}

E/V vs SCE	Q/C	ΔCO ₂ /%	ΔCO/%	CH ₃ OH/mM	η/%
0	13.3	3.43	1.06	0.164	105
-0.2	128.3	2.65	1.51	0.789	78.3
-0.4	407.8	2.71	1.04	0.861	17.9
-0.6	610.4	2.87	1.06	0.958	13.3
-0.8	848.9	2.96	0.76	0.427	4.3

a) Catholyte, 0.1M KCl (pH 3.5) containing 15 mM Co(II)-nitroso-R-salt + 20mM methanol; the volume, 220 mL. Reaction time, 5 h; ΔCO₂, ΔCO, total % decreased by the absorption and conversion. Two phase interface.

除去して、COのみを還元したときの三相帯と二相帯の結果である。COの還元は三相帯において効果的であることが分かる。

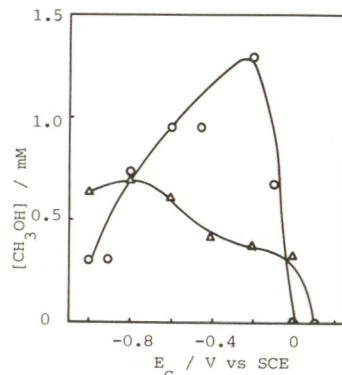


Fig., Relationship between the yield of methanol and cathode potential at three phase(o) and two phase(Δ) interfaces.

金属燃料再処理をめざした電解プロセス

京都大学工学部 ○江間恵子 伊藤靖彦

目的 近年、高速増殖炉（FBR）革新技術として金属燃料FBRサイクルが注目されている。金属燃料の再処理に際しては、中間段階で生成させる液体金属合金から目的核種を順次選択的に溶出させ、回収していく必要がある。この目的に適った電解プロセスとして、塩化水素等のガス電極や固体電解質隔膜を用いる新しい方法を考案しその可能性について検討することにした。

方法 実験装置は、塩化水素ガスの導入系、処理系をそなえた反応容器（ニッケル）と電極類から成る。溶融塩化物（LiCl-KCl混合溶融塩）はバイレックススルツボ中で溶融させ、反応容器内で460°Cに保つ。電極としては多孔性カーボンガス電極（作用極）、グラシーカーボン（対極）、アルカリ金属電極（作用極）、カーボン電極（対極）、銀・銀イオン電極（参照電極）、液体カドミウム電極（作用極）、ウラン金属電極（作用極）を用いる。多孔性カーボン電極に、塩化水素ガスを供給してHClガス電極として分極特性等の測定を行った。

結果 Fig.1に、HClガス電極の陰分極特性ならびに液体カドミウム金属電極およびウラン金属電極の陽分極特性を示す。Fig.2に、多孔性カーボンガス電極を対極とし、液体カドミウム金属を作用極として溶融塩化物中に溶存しているウラン（Ⅲ価）の析出、ならびに析出したカドミウム金属電極

中のウランの溶出を行った場合の分極特性を示す。

以上から、塩化水素ガス電極が、液体金属合金から特定核種を選択溶出させる場合の相手極として作動することが判った。また、このガス電極を使用してウランの挙動が測定できた。

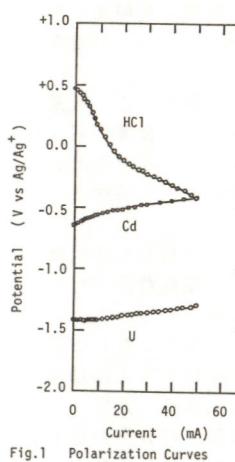


Fig.1 Polarization Curves

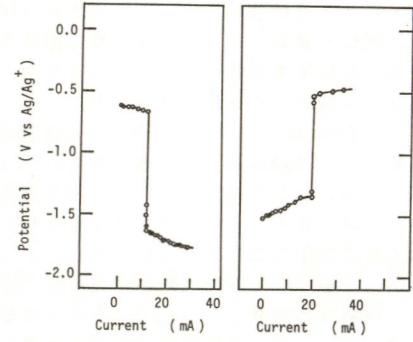


Fig.2 Polarization Curves

K. Ema, Y. Ito

積層型二重電極電解槽による
マグネシウム電解採取の試み

北海道大学工学部 横山 直也、○近田 昭一、成田 敏夫、石川 達雄

【目的】

わが国で生産されるマグネシウム金属の約半分は、クロール法によるチタン製錬の際の還元材として使用されている。その反応生成物である $MgCl_2$ は、再び電解してマグネシウム金属として再利用されることになる。この電解プロセスに要する電力は、チタン製造の全エネルギーのかなりの部分を占めている。そこで、省電力化の可能性を求めて、マグネシウム電解採取に対する積層型二重電極電解槽の適用を試みた。

【方法】

電解槽は、内径約95mmの透明石英管を使用し、二重電極は厚さ30mm、水平から 30° の傾きを有する漏斗状グラファイト電極である。直径 3.2mm の 3 本のアルミナ細管により電極間距離を 15mm に保持しながら、4 区画積層した。溶媒塩としては、生成金属と電解浴との比重差を考慮して、 $NaCl \sim BaCl_2$ (7:1) 系を使用した。電解原料である $MgCl_2$ は、固体及び融体で供給しながら、浴中濃度を 20 ~ 25 mol% 程度に維持した。電解温度は 700 ~ 750°C とし、定常電解電流は 50A とした。浴中を浮上した金属マグネシウムは、電解終了後にまとめて回収した。また、アノード生成物である塩素ガスは、アスピレーターにより吸引し、30 分毎に容器を交換しながら $NaOH$ 水溶液中に吸収させた後、吸収塩素量を化学分析によって求め、アノード電流効率を算出した。

【結果】

アルミニウム電解においては、生成金属は、電解浴との比重差によって電解槽底部に捕集されていた。しかし、比重が小さいマグネシウムの場合には、発生塩素ガスと共に電解槽上部へと浮上することになる。従って、電解槽の浴面部において、塩

素ガスと金属との分離を速やかに計る必要がある。初めは、傾斜型二重電極の積層方式を、電解浴が発生塩素ガスと共に周辺部を上昇し、中心孔を下降して槽内を一周する方式とした。しかし、このタイプでは、下降流が中心孔部分に集中して、電解浴の循環速度が大きいために、電極から離脱した細かい金属粒子が浴中を再循環してしまい、低い電流効率しか得られなかつた。そこで、各電極を上下逆方向に積層して、ガスと金属粒子を含んだ電解浴が中心孔部分を上昇し、周辺部を下降させるようにした。これは、析出金属の浴中再循環を少なくするため、電解槽最上部の電解浴の流動の緩和を計ったことに相当する。さらに、最上部の端子カソードの中心孔位置に、外径 30mm、内径 24mm、高さ 12cm の高純度アルミナ管を設置して、ガスと金属粒子を含む浴を浴面付近まで導き、出来るだけ気相に近い位置で解放されるように工夫した。その結果、電流効率は大幅に向上了した。しかし、正味の効率としては、70% 程度であつて、更に改良の余地が残されている。

積層型二重電極電解槽は縦長の構造となるので、各二重電極間の反応区画に電解原料を遅滞なく供給するためには、ある程度の電解浴に対する循環力が必要条件となる。従って、電極積層部における流動を保持しながら、金属捕集部分における流動を極力緩和すると共に、金属粒子と塩素ガスとの速やかな分離、及び、再接触の防止策を講ずることによって、さらに電流効率の向上を計る必要があろう。また、 $MgCl_2$ は吸湿性が強いので、固体供給の際は勿論のこと、長時間高温度で溶融状態に保持しておいた液体供給の場合でも、かなりの量の水分が電解槽内に持ち込まれていることを配慮する必要がある。

N. YOKOYAMA, S. KONDA, T. MARITA, T. ISHIKAWA

溶融 NH_4F -KF-HF 系電解浴中の金属の電気化学的挙動

同志社大学(工) 堀 雅彦

原田忠明 井上 紀 大橋満也 田坂明政

1. 目的

KF-HF 系電解浴を基本とした F_2 の電解合成およびその浴に NH_4F を添加した浴中での NF_3 の電解合成における電解槽材料の評価は工業的に重要である。電解槽材料は、(1)陽極材料、(2)陰極材料、(3)隔壁(スカート)材料および(4)容器材料の 4 つの部分に大別される。陽極材料は、炭素および場合によってはニッケルが使用されている。陰極材料は、カソード防食されるため、腐食されることはほとんどなく、様々な金属が使用可能であるが、主として鋼鉄または軟鉄。また、特別な場合として、ニッケル、モネル、銅などが使用される。容器自体は、一般に軟鉄を使用するが、一層問題となるのは、隔壁材料である。それは、両極の間に位置するために、使用中に複極し、陽極溶解および水素発生を起こす可能性があるからである。そこで、溶融 NH_4F -KF-HF 系電解浴中での各種金属の電気化学的挙動を検討し、隔壁材料の評価を行なった。

2. 方法

電解浴は、まず、KF-HF および NH_4F -HF に無水フッ酸を吸收させてそれが KF-2HF および NH_4F -2HF とし、そののち、両者を適量ずつ混合して $(NH_4F + KF) : HF = 1:2$ のものを調製した。これをテフロン製電解槽中で 120°C に保ち、電極の重量損失を測定するとともに、定電流法、定電位法およびサイクリックボルタノメトリーにより i-E 曲線を求め、各種金属(Ni, Cu, Fe, モネル) の陽極挙動および腐食速度を測定した。なお、陽極(Ni, Fe, Cu, モネル) のみかけの電極面積は、0.07 ~ 2 cm² とし、

陰極にはニッケル板、参照極には白金棒を使用した。また、 F_2 および NF_3 の電解条件である電流密度 20mA/cm² で、陽極には炭素(2cm²)、陰極にはニッケル板を使用して定電流電解を行ない、そのさい、陽極-金属(3.3cm)、金属-陰極(1.7cm) および陽極-陰極(5.0cm) 間の電位差の測定を各種金属について行なった。また、腐食速度については、電気化学測定に加えて、浴中に金属片(5cm²)を浸漬し、その重量損失と時間の関係からも測定した。

3. 結果

(1) ニッケル、鉄、銅およびモネルは、 NH_4F -KF-HF 浴に対する腐食速度は、 $10^7 \sim 10^{15} g \cdot hr^{-1} \cdot cm^{-2}$ (Ni), $10^{16} g \cdot hr^{-1} \cdot cm^{-2}$ (Cu, モネル), $10^{15} g \cdot hr^{-1} \cdot cm^{-2}$ (Fe) のオーダーであった。

(2) ニッケルおよびモネルのサイクリックボルタノメータムから、0V 附近で金属の溶解が起きたのち不働態化し、さらに高い電位ではガス発生が起きたことがわかった。

(3) 鉄のサイクリックボルタノメータムから、1 回目走査においては電流が流れだが、2 回目走査以後では不働態化し、ほとんど電流が流れなかつた。

(4) 銅のサイクリックボルタノメータムから、0V 附近に溶解のピークが見られたのち不働態化した。不働態化後では、電位に依存せず、ほぼ一定の電流密度となつた。

(5) 鉄は 1.0V の電位での溶解速度と腐食速度とが一致しており、他の金属よりも、隔壁材料として有利であることがわかつた。

4) 田坂明政 京都大学学位論文(1970)

M. Hori, T. Harada, H. Imoue, M. Ohashi, A. Tasaoka

溶融フッ化物浴中における炭素上のタンクステン酸アンモニウムの電極反応

同志社大学・工学部 大花頼人・三本敦久・尾川伸夫・田坂明政

1. 目的

CVD用ガスとして有望である金属フッ化物は、現在金属とフッ素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、溶融フッ化物浴中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、 WF_6 を得ることを目的とし、 $(NH_4)_2WO_4$ 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、サイクリックポルタントリーにより求めた電流密度(i)-電位(E)曲線を解析することによって、本系における陽極および陰極の電気化学的挙動を検討した。

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にしたものと溶融状態で混合し、それに $(NH_4)_2WO_4$ を添加して調整したものと用いた。陽極にはみかけの表面積が 2 cm^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、カリード分極曲線を求めるときのみ、陽極と陰極のいずれにも炭素を用いた。陽極生成ガスを分析するさいには、容量約 1.5 dm^3 の鋼鉄製電解槽を用い、 $2.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^2$ の電流密度で定電流電解した。得られた陽極生成ガスは、氷冷トラップ⁰とNaFペレットを充てんしたHF吸収管を通して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。なお、陽極にはみかけの表面積が 80 cm^2 の炭

Y. Ohana, A. Mimoto, N. Ogawa, A. Tasaka

素を、陰極には槽本体の側面を用いた。また、陽極と陰極で生成するガスの流量を石けん膜流量計を用いて随時測定した。

3. 結果

得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 溶融KF・2HFに対する $(NH_4)_2WO_4$ の溶解度は約1.2 mol%である。
- (2) 溶融フッ化物浴中に $(NH_4)_2WO_4$ を添加した場合にも、得られた電流密度(i)-電位(E)曲線を4つの領域に分けることができた。
- (3) $(NH_4)_2WO_4$ を添加した場合、一回目走査の電流密度(i)-電位(E)曲線は、2, 8 V(vs. Pt)付近に電流ピークがみられ、しかもピーク電流密度の値は、添加濃度に依存した。
- (4) サイクリックポルタントリーの40回目走査の電流密度(i)-電位(E)曲線からよみとった臨界電流密度 i_p は、 $(NH_4)_2WO_4$ の濃度の増加に伴って増大した。
- (5) 定電流電解によって得られた陽極生成ガスの成分は、 N_2 , O_2 , NF_3 , CF_4 , CO_2 , N_2O_2 であった。
- (6) $(NH_4)_2WO_4$ を添加しても、カリード分極曲線の波形には変化はなく、同じ電位での電流値の絶対値が増大した。
- (7) 以上の結果から、本系においては NH_4^+ の電解フッ素化反応の他に $WF_{2x}O_{4-x}^{2-}$ ($1 \leq x \leq 4$)などの高原子価イオンが対流拡散によって陰極に輸送され、陰極で還元される。また生成した低原子価イオンは陽極で再酸化される反応も起こっていることがわかった。

溶融フッ化物浴中における炭素上のモリブデン酸アンモニウムの電極反応

同志社大学・工学部

三本敦久・大花頼人・尾川伸夫・田坂明政

同様であった。

(6) $(NH_4)_2MoO_4$ の場合にも、カリード分極曲線の波形には変化がなく、添加濃度の増加につれて同じ電位でのカソード電流値が増加した。

(7) 以上の結果から、本系においても、 $(NH_4)_2WO_4$ の場合と同様に、対流拡散により輸送された $MoF_{2x}O_{4-x}^{2-}$ ($1 \leq x \leq 4$)などの高原子価イオンが陰極で還元することおよび生成した低原子価イオンが陽極で再酸化反応を受けることがわかった。

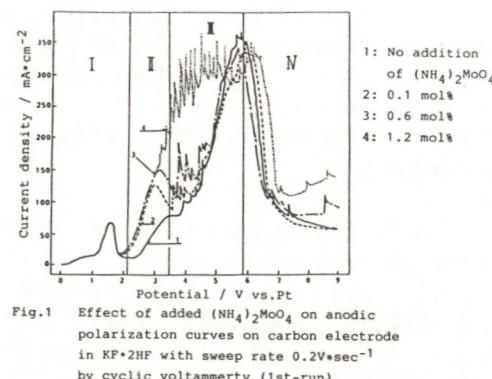


Fig. 1
Effect of added $(NH_4)_2MoO_4$ on anodic polarization curves on carbon electrode in $KF+2HF$ with sweep rate $0.2V/\text{sec}^{-1}$ by cyclic voltammetry (1st-run).

1. 目的

MoF_6 は、 WF_6 と同様に、CVD用ガスとして有望である。今回は、電解法による MoF_6 の合成を目的として、 $(NH_4)_2MoO_4$ を溶融フッ化物浴中に添加して電解し、生成した陽極生成ガスの分析ならびに*i*-E曲線の解析から、本系における陽極および陰極の電気化学的挙動を検討した。

2. 方法

用いた装置および実験方法は前の発表(C331)と同様である。

3. 結果

得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 溶融フッ化物浴中に $(NH_4)_2MoO_4$ を添加した場合にも、得られた*i*-E曲線を4つの領域に分けることができた(図1参照)。
- (2) $(NH_4)_2MoO_4$ を添加した場合、1回目走査の*i*-E曲線は約3.0 V(vs. Pt)付近に電流ピークがみられた。しかもピーク電流密度の値は、約1.2 mol%まで添加濃度の増加につれて直線的に増加し、それ以上の濃度ではほぼ一定となった(図1参照)。
- (3) $(NH_4)_2MoO_4$ を添加した場合にも、40回走査の*i*-E曲線から得られた臨界電流密度 i_p は、 $(NH_4)_2MoO_4$ 濃度が高くなるにつれて約1.2 mol%まで直線的に増加した。また、それ以上の濃度では、それにはほぼ一定値を示した。
- (4) (2)および(3)の結果より、溶融KF-2HFに対する $(NH_4)_2MoO_4$ の溶解度は約1.2 mol%であると考えられる。
- (5) 定電流電解によって得られた陽極生成ガスの成分は、 N_2 , O_2 , NF_3 , CF_4 , CO_2 および N_2O_2 。 $(NH_4)_2MoO_4$ を添加した場合と

A. Mimoto, Y. Ohana, N. Ogawa, A. Tasaka

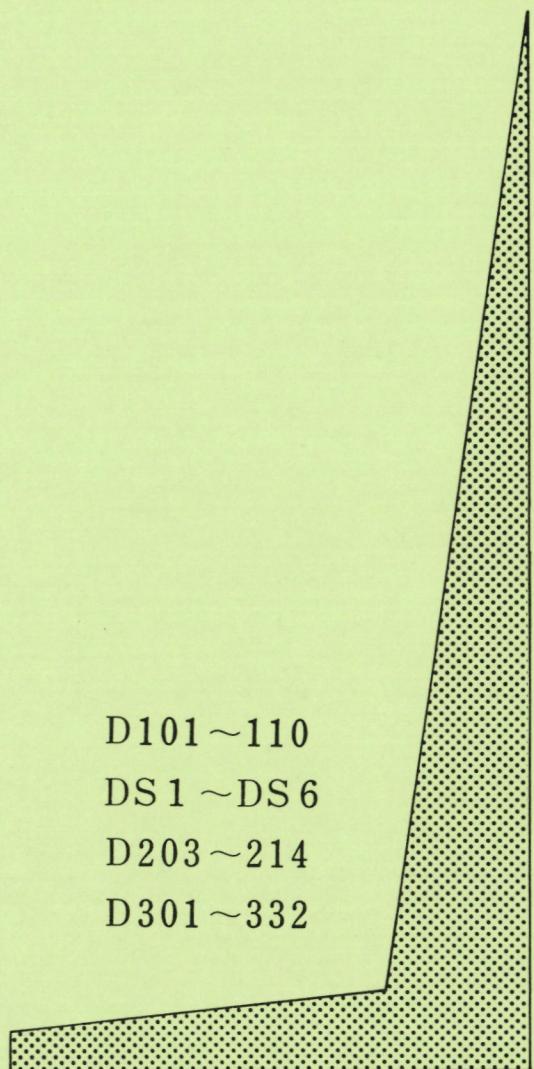
D 会 場

D101～110

DS1～DS6

D203～214

D301～332



銅のアノード溶解機構研究へのチャネル・フロー電極法の適用

D101

東京工業大学 工学部 西方 篤 板垣昌幸 水流 徹 春山志郎 東芝 富士工場 藤井栄一郎

1. 目的 炭酸塩イオンや塩化物イオンを微量含む乾湿繰り返し環境におかれた銅はステンレス鋼などとの接触により局部的に激しい腐食を引き起こすことを報告した¹⁾。この原因のひとつとして外部から微量侵入したイオンの乾燥時における濃縮が考えられる。そこで本研究ではこれらのイオンを含む濃厚溶液中のアノード溶解機構を検討する。

2. 方法 チャンネル・フロー電極法とは上流の作用極で溶解した生成物を下流の検出極において検出する方法である。本実験では検出極(Au, Glassy carbon)を+0.70~+0.80Vに設定しCu(I)を検出し、-0.15~-0.20VでCu(II)を検出した。

3. 結果 図1、2はチャンネル・フロー電極で測定したpH9、pH11の(0.5mol/l[CO₃²⁻]+1mol/l[Cl⁻])溶液中の銅のアノード分極曲線とCu(I), Cu(II)イオンの検出曲線である。銅のア

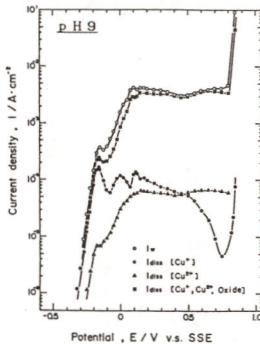


図1

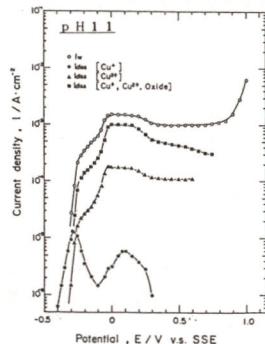


図2

A. Nishikata M. Itagaki T. Tsuru S. Haruyama E. Fujii

ノード分極曲線は二つの領域からなる。領域IはpH>10のアルカリ溶液ではpHに対して反応次数1となり、pH<10の中性溶液ではpH依存を示さない。表1、2にpH<10とpH>10の溶液において得られた反応次数およびターフェル勾配を示した。銅のアノード溶解速度は、pH<10では塩化物イオン濃度に、そしてpH>10ではpHおよび炭酸塩イオン濃度に依存する。また、溶解イオンの検出曲線から銅は領域IにおいてCu(I)に、領域IIにおいてCu(II)に酸化されることがわかる。ただし銅の場合、不均化反応(Cu+Cu²⁺=2Cu⁺)があり、中性的塩化物溶液においてはCuCl₂⁻が安定なため、領域IIにおいてもCu(I)がかなりの量検出される。これに対してアルカリ溶液では逆にCu(II)イオンがかなり安定化されていることがわかる。以上の結果に基づき中性およびアルカリ性溶液における銅のアノード溶解機構を提案する。 1)第34回腐食防食討論会講演集 p.259(1987)

	[OH ⁻]	[CO ₃ ²⁻]	[Cl ⁻]	TAFEL SLOPE
TAFEL REGION I	0	0	2	60 mV
ANODIC PEAK I	-0.25	-	+	
TAFEL REGION II	0	0	2	40 mV
ANODIC PEAK II	-0.5	-	+	

表1

pH < 10

	[OH ⁻]	[CO ₃ ²⁻]	[Cl ⁻]	TAFEL SLOPE
TAFEL REGION I	1	0	0	60 mV
ANODIC PEAK I	-0.25	0	0	
TAFEL REGION II	0	1	-	40 mV
ANODIC PEAK II	-	1	-	

表2

pH > 10

D102

背面検出相関光音響法による塗膜下腐食の研究

(九州工業大学) 関東貞雄 高上僚一 松永守央 細川邦典

1. 目的：現在、溶融亜鉛メッキ鋼板に比べZn-Al合金メッキ鋼板は下地金属とメッキ層との密着性がよく、耐食性に優れていることが知られている。ところがこれらの鋼板に塗装を施すとZn-Al合金メッキ鋼板の耐食性は溶融亜鉛メッキ鋼板に比べ悪くなる。このように塗装を施すことによりメッキ組成の違いによる耐食性が変化する。この原因を解析するために塗膜下での腐食状態の評価を行う方法が必要である。現在のところ、塗膜下の腐食に対し破壊試験あるいは交流インピーダンス測定などの電気化学的測定による評価法がある。しかしこれらの方法は、破壊的あるいは塗膜下の一部分の界面または層での評価に限られており、塗膜下全体を総括した評価を行う方法は現在までのところない。

相関光音響分光法（相関PAS）は、固体試料の深さ方向の情報を非破壊的に得ることができる測定法である。さらに、背面検出法を用いることによりin situな測定が可能となる。そこで本研究では背面検出相関PASを塗膜下での腐食の評価に適用し、塗膜下の腐食状態の評価の可能性を検討した。

2. 方法：塗膜下の腐食と遅れ時間及び相関スペクトルの形状との関係を明らかにするために腐食状態のわかった塩水噴霧試料を用い、背面検出法により相関スペクトルを測定した。さらに、下地金属のメッキ層の異なる三種類(Al 55% Zn 45%, Al 5% Zn 95%, Zn 100%)の塗装鋼板各三枚にそれぞれ長さ1cmのcross cutを入れ、これを人工海水に浸漬し約1週間ごとに背面検出法により相関スペクトルを測定した。

3. 結果：塩水噴霧試料の相関PASを測定した結果、腐食していない部分に比べ腐食している部分の遅れ時間は長く、腐食部分では相関スペクトルに第二のピークが現れることがわかった。次に、人工海水に浸漬した三種類の塗装鋼板の相関スペクトルを測定した結果を示す。Fig.1にメッキ組成がAl 55%, Zn 45%である場合の遅れ時間の経時変化と、測定された代表的な相関スペクトルの形を示す。Aは一般的な相関スペクトル、Bは相関スペクトルに第二のピークが見られもの、Cはピークがなだらかか、もしくは平らなスペクトルの形を示す。図より浸漬時間が長くなるに連れ遅れ時間が長くなっていることがわかる。また浸漬後15日よりBの形のスペクトルが現れ、25日後にはCの形のスペクトルが現れはじめた。他の試料についての浸漬実験の結果は当日報告する予定である。

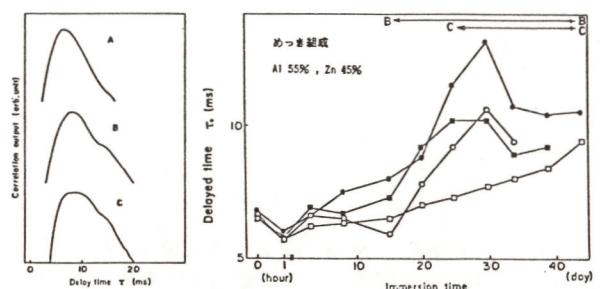


Fig.1

Sadao Kantou, Ryoichi Takaue, Morio Matsunaga, Kunisuke Hosokawa

孔食における不安定性理論一ゆらぎ特性値の測定法

職業訓練大学校 化学系 青柿 良一

1. 目的 電極反応を電極界面に存在する各種物理量の不可避の変動、つまりゆらぎによって生じるこを考えると、例えば耐食性金属の孔食現象はどういうふうにうらわされたうかといふ立場から、実際に界面におけるゆらぎの特性を決めつける。2. 方法と結果 ニッケルを塩素イオン溶液中に一定電位ステップを加えてアノード溶解させると、図1に示すような電流応答を得られる。この場合、電流曲線の形を決めてるのは二種類のゆらぎである。オーナーのものは電極系に加えられた電位制御によって励起される濃度ゆらぎであり、一方励起されたゆらぎは準安定状態である臨界状態へと急速に緩和していく。この部分は図1で領域Aとして表される。電流値を $1/\sqrt{t}$ に対してプロットすると図2に示すように直線関係が得られる。このように励起りやすいには急速に臨界孔食電位を指定された図1の領域Bへと緩和していくのである。緩和に要する時間 t を測定すると図3に示すように電位まで5%濃度減少も依存しない一定値を示す。この臨界領域で最も重要な量は一定電位を下すまでの初期孔食電位(極小電位)である。図4に示すように、この量は電位のみに依存し、濃度減少に依存しない。すべてのデータは一つの曲線上に乗っている。孔食ゆらぎの成長はこの後、図1の領域BからCに移り、ある潜伏時間まで、はじめて現われる。この孔食ゆらぎの成長が、オーナーのゆらぎ量の変化であるとして示される。従って、領域A、Bの初期ゆらぎの変化を測定することでして、電極系にかかるゆらぎの特性値を知ることが出来る。

R. Aogaki

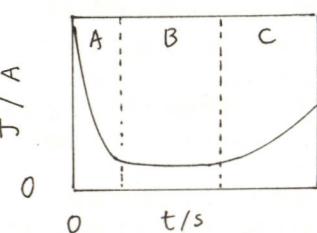


図1. 耐食性電極に電位ステップを加えてアノード溶解させた時の電流応答

A: 励起ゆらぎ緩和領域
B: 臨界領域(極小電位)
C: 孔食ゆらぎ成長領域

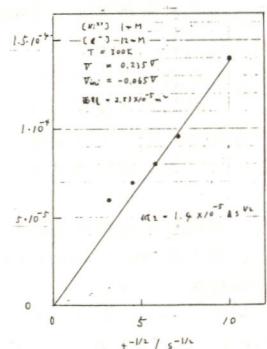


図2. 励起ゆらぎ緩和過程(図1中A領域)

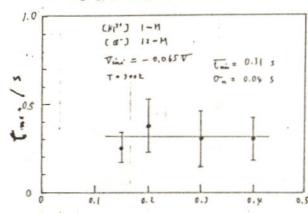


図3. Ni孔食の極小電流時間

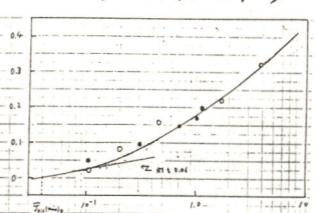


図4. Ni孔食の極小電流の電位ステップ依存性
(図1中B領域)

孔食における不安定性理論一振動現象の理論的検討

職業訓練大学校 化学系 青柿 良一

1. 目的 電極反応ゆらぎ量の成長と緩和といふ立場から取り扱う上で、成長が著しく進行した場合は特に物理現象などに非線形性が現わってくる。不安定化したゆらぎは初期の自由な線形成長の時期をへて、自己的もつ非線形機構にて大きな拘束を受けるようになる。その中でも振動現象の発生は周期や振幅が測定値と一致し易いことから重要であり、そこから逆に電極表面の状態を知る上での情報を得ることができる。ここでニッケルアノード溶解に伴て現われる振動電流について取り扱う。2. 方法と結果 塩素イオン溶液中のニッケルのアノード溶解に伴つてカルミン電位ステップに対する図1の様な振動電流応答を得られる。これが基本的に孔食ゆらぎによる二重層の充電と不動態皮膜の形成・破壊過程が組み付いた現象と解釈されようが、図2に示すとおり、皮膜形

成の非可逆性を示す準定常曲線と孔食ゆらぎの電流曲線の交換の不安定性が振動を引き起すことを示された。実際に計算を行って、確かめ、図3に示すように非線形振動に特有な波形が現われる。(がしながら実際の振動は上下の対称性の良い波から成り得るのだが、この点を考慮して計算を行って、最も平坦な場合においても図4のような振動が得られる。この振動の周期は約10mSほどであり、これは図5に示す実測周期の値と良し一致を示す。

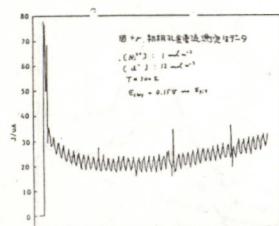


図1. ニッケルを塩素イオン溶液中でアノード分極させた場合の電流-時間応答

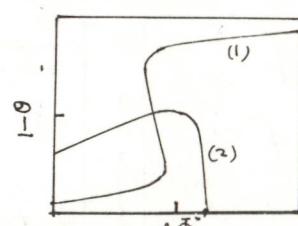


図2. 準定常状態で得た不動態皮膜曲線(1)と孔食ゆらぎ二重層曲線(2)

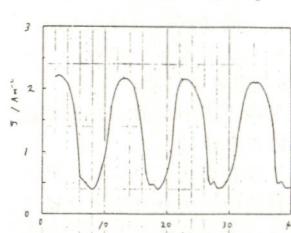


図3. 不安定解析に基づく計算によつて求まる振動電流

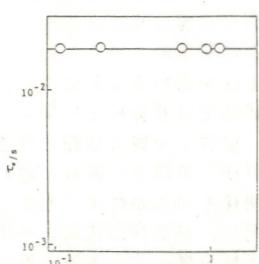


図4. 実測値を用ひた場合の振動電流の計算結果

皮膜は定常的に形成・破壊をくり返す。

図5. 極小電流値と振動の周期の関係

R. Aogaki

京都大学教養部 片桐 晃

1. 目的

隙間腐食や孔食などの局部腐食を防ぐために、腐食電池の中のアノード電流、カソード電流の分布を知ることは、重要と思われる。腐食電池中の電流分布は、水溶液の電気伝導度や金属・水溶液界面での電気化学反応の性質によるばかりでなく、溶液中のイオンや中性分子の物質移動にも依存する、いわゆる三次電流分布の一例である。また、このような電流分布を計算しようとするとき、金属表面のどの部分がアノード領域となり、どの部分がカソード領域となるかを前もって知ることはできない。従って、通常の電解槽での電流分布の計算法を適用することは難しい。

著者は、先に電場のある電解液中に置かれた導電性粒子（複極性粒子）の周囲の電位・電流分布の計算のために、Laplace方程式の代わりに熱伝導の方程式を使う方法を提案し、これが比較的簡単で一般性のあることを認めた。そこで、この方法を腐食電池に適用してみた。その考え方と結果の一例を報告したい。

2. 方法および結果

水溶液中の電解質濃度が均一である場合、溶液の電位 ϕ_s の分布は Laplace 方程式で表わされる。一方 ϕ_s に対応する仮想的な関数 v を考え、偏微分方程式

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \kappa (\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}) \quad (1)$$

において定常状態 ($\frac{\partial v}{\partial t} = 0$) を考えると、その解は ϕ_s に関する Laplace 方程式の解と一致するはずである。

ここでは通気差電池の例として、図 1 のような矩形の水溶液部分に接する金属板 AB の腐食を考える。BC および CD 部は絶縁壁で、DA 部は酸化剤（例えば空気中の O_2 ）と接する水溶液の境

Akira Katagiri

界（液面）である。酸化剤 (O_2) は溶液に溶けて金属表面に達し、そこでカソード還元を受け、金属はアノード溶解する。酸素の還元反応と金属の不働態化を想定して、図 2 のような単純化した電流電位特性を考える。但し、 I_c の大きさはその場所での溶存酸素濃度に比例する。

偏微分方程式 (1) に対して図 2 の電流電位特性を境界条件として用い、さらに溶存酸素の拡散方程式を連立させて、定常状態を求めた。図 1 の中に、得られた電位分布と電流線を示す。図 3 は金属表面に沿ってのアノード (O) およびカソード (●) 電流密度の分布、および金属とその近傍の溶液との電位差の分布 (Δ) を示す。金属上に活性態領域と不働態領域が生じることが示されている。

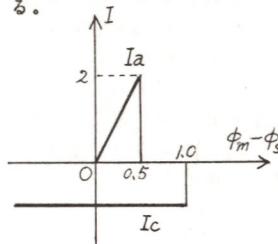
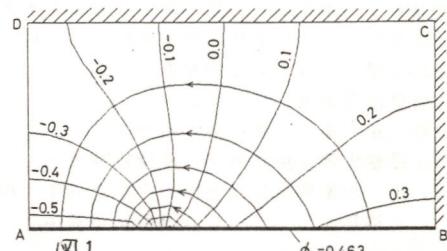


図2

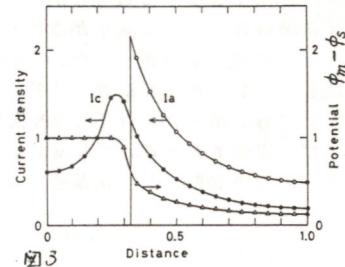


図3

不働態化金属上の酸素還元反応

小山工業高等専門学校 奥山 優、永沢義一、糸井泰彦

1. 緒言

ステンレス鋼の不働態は多くの場合酸素還元反応によって維持されている。著者らはこれまで Fe-Cr 合金および Fe-Cr-Ni 合金上での酸素還元挙動を調べて来たが、いずれも弱酸性から弱アルカリ性溶液では小さな限界電流が観測される。この電流は電極回転数の影響を受けないことから酸素の拡散に基づくものではなく、化学反応律速等による限界電流であると考えられた。そこでこの様な系での酸素還元反応のメカニズムを明らかにする為にステンレス鋼の構成金属である Fe, Ni, Cr について研究を行なった。酸素還元反応は不働態酸化物皮膜上で起こることから、不働態皮膜の物性に大きく依存すると考えられ、特に皮膜の半導体的性質との関連を調べた。

2. 実験方法

試料には純 Fe, Cr, Ni を用いた。酸素ガスの供給量を一定に保つ目的で、回転リングディスク電極を利用した。ディスク電極を白金とし、一定電流を流して酸素ガスを発生させる。試料金属をリング電極として色々な電位で不働態化させた後、酸素還元反応を行なわせる。溶液はホウ酸-ホウ砂系溶液で pH を 5.3 ~ 9.4 の範囲で実験を行なった。溶液は予め脱気した。各金属リング電極の不働態化は -0.2 ~ 0.6 V の範囲で 30 分間定電位で行ない、同一 pH の溶液でカソード分極して酸素還元実験を行なった。酸素還元反応に於ける不働態皮膜の半導体的性質を調べる為に、交流インピーダンス法を用

いた。結果より等価回路による皮膜および反応の容量、抵抗成分を分離した。

3. 実験結果

ディスク電極から 700A の定電流下で酸素ガスを発生させ、不働態化した各種金属のリング電極による酸素還元反応の交流インピーダンス測定を行なった。何れも 0.1 ~ 0.4 Hz と 1 ~ 10 Hz 付近に容量成分があらわれて、前者は酸化物皮膜容量、後者は電気二重層容量と考えられた。Fig.1 は pH 8.4 において 0.4V 30 分不働態化した試料の皮膜容量に関し、Motto-Schottkey プロットを行なった結果である。何れも n 型半導体の性質を表している。勾配はキャリア濃度の逆数に比例する。不働態 Fe のキャリア濃度が最も大きく、Ni と Cr は同程度である。

これは酸素還元の限界電流の大きさと対応するので、皮膜の半導体的性質が酸素還元の限界電流に直接寄与しているものと考えられる。

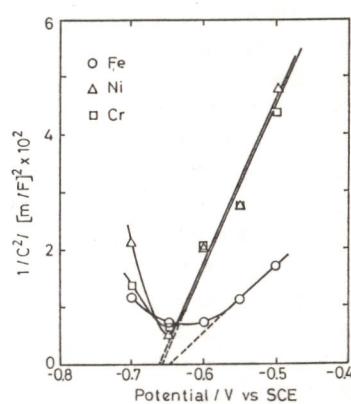


Fig.1 Motto-Schottkey plot of passivated Fe, Ni and Cr during oxygen reduction in pH 8.4 solution

M. Okuyama, Y. Nagasawa, Y. Ito i

大阪工業技術試験所 ○ 上原 竜、境 哲男、石川 博、竹中啓恭

1. 目的 H_2 飽和および Br_2 含有 HBr 水溶液中での Ta と Nb の腐食挙動を重量変化試験と電気化学的方法により検討した結果を既に報告した〔1〕。ここでは、不働態皮膜状態と水素吸収について検討し、両結果に基づいて、両金属の HBr 水溶液中での耐食性を評価する。

2. 方法 H_2 バブル下及び Br_2 含有の 47wt% HBr 水溶液中に Ta と Nb の試験片を 25 と 100 ℃において、15、30、45 日間浸漬した。これらの試料の表面を SEM で、皮膜組成と皮膜厚を XPS で測定した。又、水素含有量を水素検出器で測定とともに、X線回折で、水素吸収に伴う構造変化を調べた。

3. 結果 Nb の皮膜厚変化を図 1 に、Ta と Nb 中の水素含有量変化を図 2 に示す。

重量変化と電気化学試験から予測されるように、Ta に対しては不働態皮膜が侵されず、浸漬時間とともに成長する結果を得た。又、水素含有量は全ての実験条件下で初期値のままであった。本結果からも、Ta は HBr 水溶液中で完全な耐食性を有することが確認された。

Nb は 25℃ では安定であったが、100℃ で腐食を受けた。5 μm 以下の微細なピットの発生が認められ、 $HBr - Br_2$ 水溶液中ではピットの成長が停止するが、 $HBr - H_2$ 水溶液中ではピットが成長し、45 日後全面腐食の状態になった。図 1 のように、100℃ でも、酸化性条件下では皮膜成長が進むが、還元性条件下では、皮膜成長が進んでいない。又、図 2 のように、水素含有量が 100℃ の $HBr - H_2$ 水溶液では著しく増大している。X 線

回折で、水素化物の生成を示唆するピークも観測された。重量変化と電気化学試験の結果も含めて、Nb は酸化性条件では高温の HBr 水溶液中でも不働態化が進行し、浸漬時間とともに腐食速度が減少するといえる。しかし、還元性条件下では徐々に不働態皮膜が侵され、腐食が進むとともに水素脆化を引き起こすと判断された。

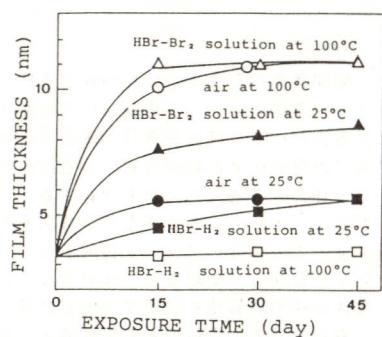


図 1. Nb の酸化物皮膜厚変化

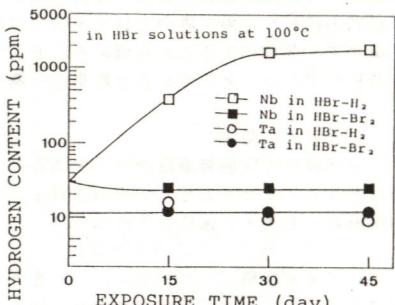


図 2. Ta と Nb の水素含量変化

[1] I.Uehara et.al., Corrosion, 42, 492(1986)

Itsuki UEHARA, Tetsuo SAKAI, Hiroshi ISHIKAWA, Hiroyasu TAKENAKA

高温高圧水中における Fe-26Cr 合金の電気化学的挙動と表面組成

北海道大学工学部

○瀬尾真浩、坂本 健、佐藤教男

1.目的 高温高圧水中における金属材料の腐食に関する研究は、原子力発電、ボイラーウォーターサイド等の実用的問題と関連して重要である。ここでは、高温ホウ酸塩水溶液中における Fe-26Cr 合金の腐食挙動を電気化学的に調べるとともに、合金表面に形成される初期酸化皮膜の深さ方向の組成分布を解析し、初期酸化皮膜の形成過程を検討した。

2.方法 Fe-26Cr 合金板状試料 (5mm × 10mm × 15mm) を実験に用いた。試料を内容積 320cm³ のインコネル 600 製オートクレーブ中に取り付け、更に pH 8.4 のホウ酸塩水溶液を入れ、純度窒素で 18 時間脱気後昇温を開始した。なお、対極には白金板を参照電極には圧力平衡型 Ag/AgCl 外部照合電極 (内部液⁺、0.1 M KCl) を用いた。電極電位は、外部照合電極で測定した電位をその温度における標準水素電極電位基準であらわした。表面皮膜の深さ方向

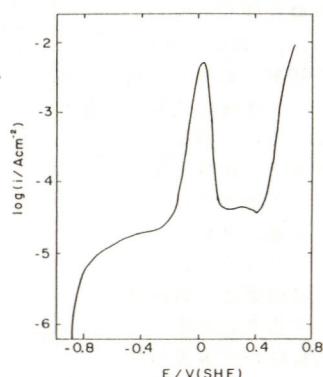


図 1 Fe-26Cr 合金の分極曲線

の解析にはオージェ電子分光装置 (PHI 社、540A 型) を用いた。

3.結果 図 1 は 250℃ における Fe-26Cr 合金の動電位法 ($100 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$) による分極曲線である。0 V 付近に Cr 成分の過不働態溶解電流ピークが見られる。図 2 には各電位におけるアノード電流の経時変化を

両対数プロットした結果を示した。0.35 V を除きほぼ -0.5 の傾きをもつ直線関係が成立する。-0.5 の傾きは初期皮膜の成長が放物線的に進行することを意味する。一方、0.35 V では Cr 成分の過不働態溶解による一定電流の後、電流は急激に減少するが、これはオージェ分析結果から Fe 成分に富む皮膜の形成ることが明らかになった。不働態電位領域における表面皮膜の組成は Cr 成分に富み、酸素成分の下地合金層への侵入が見られた。酸素成分の侵入深さは不働態皮膜作成時間の増加とともに増加し、初期皮膜の成長過程が酸素成分の内方拡散により支配されることが予想される。

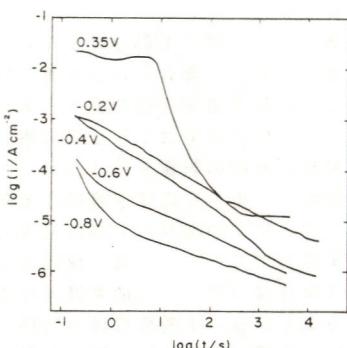


図 2 電流経時変化の両対数プロット

Masahiro Seo, Takeshi Sakamoto and Norio Sato

(姫路工大) ○杉江他曾宏, 高倉敏一, 藤井 知, 坂本千秋

1. 目的 高温高压炭酸ガス溶液の電気化学的性質を調べる際の1つの指標としてpHが考えられる。高温高压水中におけるpHを測定するための電極には、ガラス電極や酸化チタン半導体を用いる電極等がある¹⁾。本研究では、その内のYSZ安定化ZrO₂固体膜電極(YSZ)を用いて、高温高压水中への炭酸ガス溶解度とYSZ電極の応答性について検討し、実際の湿性炭酸ガス腐食環境中におけるpH電極としての応用を検討しようとするものである。

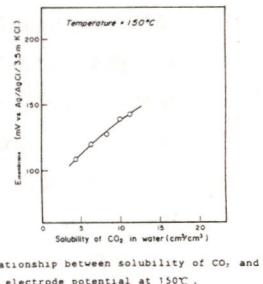
2. 実験方法 YSZ電極は8mol%Y₂O₃安定化ZrO₂(外径6mm長さ100mm)を用いた。pH測定は、pH標準緩衝溶液(2.0~12.2)を調製しAg/AgCl参考電極に対するYSZ電極電位を測定した。高温高压水中への炭酸ガス溶解度の測定はオートクレーブに所定量の純水を入れ、炭酸ガスボンベより所定圧力まで炭酸ガスを導入した後、所定温度及び圧力になるように加熱及び加圧した。圧力が一定になるまで攪拌放置した後、試験液を採取して所定の方法により炭酸ガス量を測定し、25°C、1気圧下の炭酸ガス量として溶解度を算出した。高温高压炭酸ガス溶液の電位の測定は参考電極として圧力平衡型Ag/AgCl外部参考電極に対するYSZ電極の電位を測定し、炭酸ガス溶解量と比較検討した。

3. 結果及び考察 常圧下におけるYSZ電極のpH応答性について、種々のpH標準緩衝溶液を用いて温度25~75°Cについて検討した結果、YSZ電極電位とpH測定用ガラス電極電位は各温度において直線関係が得られたが、その勾配は2.5

°Cで0.88, 50°Cで0.89, 75°Cでは約1となった。しかし、各温度でpHが6以下の場合で直線関係からずれる傾向が認められた。各温度及びpHにおけるYSZ電極の電位の応答性について、一定電位に達するまでにいずれの条件でも約3~5時間要した。しかし、温度が上昇するに従ってわずかではあるが応答時間が短くなる傾向になった。

炭酸ガス溶解度とYSZ電極電位の関係について、各温度圧力における溶解度を測定した結果、100°Cで以下では圧力の上昇とともに溶解度は急激に上昇するがそれ以上では圧力が上昇しても急激な溶解度の上昇は認められなかった。炭酸ガス溶解度とYSZ電極電位の関係では、図に示すように、炭酸ガス溶解度の増加に伴って電極電位の増加が認められた。しかし、その関係は直線ではなく、溶解度の増加量に対して電位の増加量は少なくなった。これは溶解度の増加に伴ってHCO₃⁻が2H⁺とCO₃²⁻に解離する割合が小さくなっているためHCO₃⁻が増加してH⁺の割合が少なくなるものと考えられるため直線よりずれてくるものと思われる。また、同じ溶解度に対する電極電位の温度変化は温度の増加に伴って電位が上昇する傾向が認められた。

1) L.W.Niedrachh, J.Electrochem.Soc., 127, 2122(1980)



Y. Sugie T. Takakura S. Fujii C. Sakamoto

(千葉大学工学部) 佐々木義典, 天野聰博, 掛川一幸, 富沢俊昭, 藤代光雄

1. 金属リン化物はⅢ-V族化合物半導体として実用化されており、金属のリン化反応の速度や機構を調べることは興味深い。本研究は金属のリン化反応研究の一環としてモリブデンを取り扱ったものである。

2. 純度99.96重量%以上(不純物: Fe=0.01, C=0.005, O=0.003, H=0.0003, N=0.0002重量%), 厚さ1mmのモリブデン板を6mm×25mmに切断し、エメリーパーパーで研摩したのち、酸化クロム(Ⅲ)微細粉末による湿式バフ研磨で仕上げたものを試料として用いた。この試料板と過剰の赤リン(純度: 99.999%)を石英管中に、それぞれが両端に位置するように真空中で封入した。赤リンは結晶および非結晶形態の両者をとり、安定した蒸気圧を与えないもので、赤リンを液状リンに転化し、横型二段炉で反応温度とリン蒸気圧を制御した。実験は反応温度900~1050°C、リン蒸気圧10~760Torrで行った。

3. 生成物被膜の組成をX線回折と電子線マイクロアナライザで調べた結果、どの条件においても反応の初期には、MoPのみの単層被膜が生成し、反応がさらに進んでMo₃P被膜が厚くなると、内層にMo₃Pが生成していくことが明らかとなった。一例として、Fig. 1に被膜断面の電子顕微鏡による組成像写真と被膜中のリンの濃度分布を示す。写真の中央がリン化物膜、右側は未反応モリブデン、左側は埋め込みに用いた樹脂である。リン化物被膜は2つの層からなっていることがわかる。

モリブデンのリン化反応は直線速度則にしたがう初期段階と放物線速度則にしたがう後期段階とからなっていた。前者にし

たがう時間は比較的短く、反応の主体は放物線速度則にしたがう。900°Cでリン蒸気圧10, 100, 760Torrにおける放物線速度定数K_pの圧力依存性はほとんど認められなかった。K_pの温度依存性をFig. 2に示す。比較のためにステンレス鋼の主な構成金属である鉄、ニッケル、クロムのK_p値および耐リン化性の比較的優れた金属チタンのK_p値を同図に示した。モリブデンのK_p値は、これら4種の金属のどれよりも小さく、耐リン化性に優れていることがわかる。

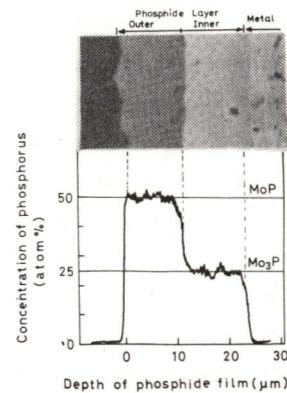


Fig.1 Cross section of molybdenum phosphide film formed at 1050°C for 312 h in phosphorus vapor at 1 atm (composition image) and distribution of phosphorus in this film.

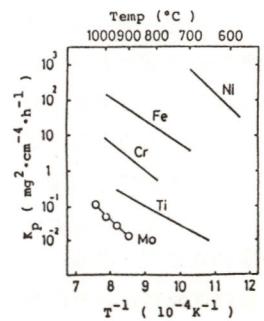


Fig.2 Comparison of K_p of Mo with values for Ni, Fe, Cr, and Ti. (at 760 torr)

Y.Sasaki, T.Amano, K.Kakegawa, T.Tomizawa, M.Fujishiro

自然電極電位と分極特性

DS 1

北海道大学工学部

石川 達雄

1. 緒言

水溶液中に在る金属の自然腐食状態に対して、最初に電気化学速度論的解釈を試みたのは、C.Wagner, W.Traudといえよう。以来、50年間にわたり、所謂”重畳の原理”は、より多くの広範な腐食系にも適用され、現在の腐食科学的一大骨子になっている。すなわち、亜鉛アマルガムの稀塩酸溶液中の解氷反応から出発して、酸性溶液中の水素発生型腐食系、中性溶液中の酸素還元型腐食系へと進展し、更に、活性態腐食系から不動態、過不動態腐食系へと拡張され、均一腐食系ばかりでなく、一般の局部腐食系に対しても、電気化学的解釈を或る程度まで可能にしている。

一方、このような解釈が成り立つならばとの観点から、自然腐食状態を規定している金属のアノード溶解反応特性と、酸化剤のカソード還元特性とを別々に分離して、あるいはその差額として測定する試みがなされ、これら測定手法が種々検討されると共に、測定機器の開発が併行してきた経過は、広知のとうりである。

本報では、このような歴史的経過を振り返りながら、いくつかの腐食系を取り上げ、自然電極電位とそれに対応する分極特性について考えてみたい。

2. 自然電極電位の考え方に関する議論

腐食系のモニタリングにおいて、自然電極電位の値ならびに経時変化は、腐食系を余り乱さずに測定できるので、もっとも貴重な知見である。ここで、一般的に理解されているように、自然電極電位は金属のアノード溶解反応の分極特性と酸化剤のカソード還元反応のそれとの交点であるとの考え方からすれば、活性態不動態転移電位域でもない限り、電位が貴であればあるほど腐食はより進行しているといえる。しかし、実際の腐食系はそれほど単純でない場合が多いので、上述の固定観念が通用しない事がある。すなわち、実用時の金属表面には何らかの腐食生成物が存在しているので、所謂表面活性は極めて低い状態にあって、さらに、自己補修能を有しているかのように、腐食していないもの程、貴な電位を呈する場合が多いのである。特に、比較的長時間にわたり経時変化する場合には、むしろ常識とは逆に、卑な電位を示す状態が腐食している期間に対応しているとも考えられる。なお、このような系での所謂アノード分極特性を分離して測定しようすれば、自然の腐食系を大きく乱すことになり、変わり果てた別の系のそれを求めることになるのではなかろうか。

自然電極電位とその経時変化は、腐食系が示す自然の顔であって、そのまま大切にみつめたいものである。

T. ISHIKAWA

3. 分極特性の求め方に関する議論

自然電極電位が顔ならば、分極特性は動作ともいえる。腐食系の動作に何を期待するかの以前に、その動作が、求め方により大幅に異なることを念頭におく必要がある。求め方の分類として、電極電位を規制する手法と印加電流を規制する手法があるけれども、自然の腐食系を何らかの形で乱すという点で、この両者は本質的に異なるように思われる。なぜならば、電極電位が起こり得る反応種を決める示強度数であるのに対し、印加電流は全体の反応速度に相当する示量强度数であって、測定時間の積として、その系に加わる外乱量となるからである。

自然腐食系に加える外乱量を極力少なくする必要性から、歴史的に迅速分極測定の思想が生まれ、クーロスタット法或は交流インピーダンス法による自然腐食速度の推定の際に生きている。

一方、定常的な外乱を受けている状態で、定常的な応答を知ることも重要視され、不動態研究の進展とともに、広範な電位域における定常分極特性の確定に努力が払われた。特に、腐食系から溶存酸化剤を除いた場合には、金属の溶解速度がアノード電流密度の形で直接測定しうるので、耐食性金属材料の開発、評価のため、膨大な測定結果が公表されている。ここで、測定時間の短縮化、測定手法の規格化、簡素化のため、所謂動電位手法が採られてきたけれども、得られた知見の適用限界とともに、測定目的を再度熟慮する事が是非必要と感じられる。なお、腐食系全体として定常状態を保持する事の困難さばかりでなく、本来定常状態の有り得ない腐食系も考えられる。

4. 自然腐食状態の溶解反応特性

上述の定常アノード分極特性を知ろうとする目的の一つには、冒頭で述べたように、環境条件の如何により自然電極電位がその電位になった際、金属の自然腐食速度が一義的に定まるであろうとの前提のもとに、その腐食速度をアノード電流値として知りたい所にある。

ここで、最も重要な事は、測定した電流値が腐食速度と対応しているか否かの検討であろう。要求精度からみて大凡の値が必要な場合もあるけれども、自然電極電位を当面の電位までもたらすには、溶存酸化剤が共存していたからであって、その存在が金属の腐食速度にどう影響するのかについて、充分な検証が特に大切なことである。

5. 結言

腐食系の電気化学的捉え方の中で、その情報を有効に活用するためには、化学的検討が必須ではなかろうか。

金属材料の腐食挙動一分極特性における二三の問題

名古屋大学工学部・沖 猛雄

1. はじめに

金属材料の腐食は、材料そのものの損失もさることながら、金属材料が成り立っている装置や構造物の寿命時期と深い関係がある。腐食に耐える耐食合金などはこれまで数多く見いだされているが、いまだ完全とはいえない。金属材料そのものについても機械的要件から、高張力合金なども見いだされている。これが海水などの腐食系にさらされると応力腐食割れ、時には水素割れを起こす場合がある。このように、機械的強度向上研究と耐食性研究があまり密接に行われていないため現在の金属腐食問題を一層複雑にしているといえる。これまでの腐食問題解決にあたっては、むしろ複雑な金属材料系にたよる傾向が強いように思われる。金属材料の腐食の本質とこの本質からくる腐食状況をいかに定量的に知りうるかが問題となる。この両者については種々の方法があり、すでに数多く論じられているが、ここでは腐食現象を説明する一つの手段である分極特性と材料特性について、著者の興味を持ったいくつかの問題点を上げ、議論に供したいと思う。

2. 孔食の分極特性

周知のようにステンレス鋼のように耐食性の良好な表面不働態皮膜を有する材料では孔食が重要な問題となる。食塩水中でステンレスあるいはアルミニウム等をアノード分極すると、いわゆる孔食電位から電流は立ち上がり、電位掃引を反転しても再不働態化電位まで溶解電流が流れ、分極曲線はヒステリシスを描く。これは、孔食内（隙間腐食の隙間内でも）の溶液組成変化等によるものである。ところが、例えば、沸騰塩化マグネシウム水中では、塩素イオン濃度を増加させると孔食電位は減少し、再不働態化電位まで減少すると、もはや電位-電流曲線のヒステリシスはみられなくなる。また、孔食電位は、応力によっても変化する¹⁾。すなわち、引っ張り応力下のステンレス鋼の孔食電位は、応力値が増加するにつれ、卑方向に移行する傾向を示す。

このように、不完全不働態電位域を含め、この局部腐食域の電位状態は応力腐食割れに重要な役割を演じるものと考えられる。

局部腐食においては、隙間も重要な物理的因素となる。例えば、腐食試験における電極被覆用コーティング材と金属の界面も孔食の起り易い部分となる。孔食電位測定等では、この界面の制御が重要な問題である。溶液中における機械試験、例えばSSRT試験をするような場合でも予備切り欠きのない場合には、特に被覆材との界面を起点としてクラックが発生、進行することが実験ではしばしばみられる²⁾。

3. 金属表面の粒界、粒内による腐食特性

粒界は溶質成分の偏析が起つたり、不純物のシンクとなりや

すく、粒界部分の電気化学的性質が劣化する場合が多い。ところが、材料によっては単純に粒界が腐食し易いとはいえない場合がある。Al-6.1%Zn-1.8%Mg合金の場合、溶体化材、時効材、過時効材で孔食電位は変化し、溶体化材が最も低く卑であり、過時効材が貴になる。これは、合金成分が固溶しているためであると考えられる。時効することにより、MgZn₂等の化合物は時効材では初め粒界に析出し、過時効するとさらに析出が進み、地は添加元素が少なくなる。この析出化合物は孔食電位より卑な電位で溶解が生ずるといわれている。しかし、孔食電位はこの化合物の溶解電位よりは高い電位である。時効材を食塩水中で孔食電位以上において定電位电解すると、一般的には電気化学特性の劣るといわれている粒界が、ここでは溶け残る挙動を示す。この粒界、粒内の電気化学的特性評価のため、粒界あるいは粒内のみを残しフォトランジストマスキングをして、分極曲線あるいは界面インピーダンスの容量値を比較した。その結果、粒界が溶け残る試料特に時効材の粒界部分は、粒内部分と比較して、不働態保持電流は小さく、容量値は大きくなる傾向を示した。時効材の粒界では、化合物が析出し、化合物自身は溶解するがその近傍はアルミニウムとなり耐食性が上がるものと考えられる。このことは、分極曲線測定あるいは金属間化合物の溶出する電位での電流経時変化からも理解できる³⁾。

3. 機械的特性と粒界、粒内の耐食性

Al-6.1%Zn-1.8%Mg合金の時効材の場合、食塩水溶液中の不働態電位域においても大気中においても粒界割れを起こす。ところが、真空中における割れ破面には粒界割れの割合が減少して、ディンブル破面が増加していく。鋭敏化ステンレス鋼についても真空中では、同様にディンブル破面が増加する。これは単純な材料の持つ純機械的性質だけではなく、環境の効果があるものといえる。この粒界割れは、酸化皮膜の脆化-破壊-生成の繰り返しによるものと考えられる⁴⁾⁵⁾。真空中がアルミニウム合金の強度に及ぼす影響や破面との相関は疲労破壊について効果があるといわれている⁶⁾⁷⁾。このような点から、大気も含めた環境の効果について今後さらに検討する必要があるものといえる。

文献

- 1) 桑野, 沖: 材料, 31, 828(1982) 2) 沖, 小池, 興戸: 防食技術, 33, 553(1984) 3) 兼松, 井上, 興戸, 沖: 軽金属, 37, 811(1987)
- 4) T.OKI, et al.: Proc. 4th Asia-Pacific Corr. Conf., p.255 (1985) 5) 沖, 興戸, 兼松: 日本金属学会誌, 50, 308(1986)
- 6) 黒部, 戸水: 材料, 31, 39(1982) 7) K.Welppmann, A.Gysler and G. Lutjering: Z. Metallk., 71, 7(1980)

局部腐食の臨界電位

東京大学工学部・辻川茂男

1. 孔食の臨界電位

孔食は、通常塩化物を含む水環境におかれた不動態金属の自由表面上に凹み状の金属溶解個所が拡大してゆく腐食形態である。成長性食孔は孔食電位(V_c)以上でのみできる。 V_c より卑な電位でも金属溶解が一旦は開始することがあるが、凹み深さ(半径)が臨界サイズ r^* (数10 μm)を越えないうちに再不動態化してしまう。一このような電位域の下限を皮膜破壊電位(E_z)という。自然食孔では一般に試片(材料)電位が降下してゆくが、これが再不動態化電位($E_{R.PIT}$)に達すれば、自然食孔は再不動態化し成長を停止する。 $E_{R.PIT}$ は、食孔の形状・サイズに依存し、測定毎に異なって求められるので、 V_c と異なり材料特性値としては用いられない。深さが r^* より小さい半球形食孔の $E_{R.PIT}$ は V_c に一致し、より深い食孔ほどその $E_{R.PIT}$ は V_c より卑になってゆき後述の $E_{R.CREV}$ のそれに近づく¹⁾。

2. すきま腐食の臨界電位

すきまの内部またはごく近傍における局部腐食をすきま腐食といふ。孔食の V_c , E_z 及び $E_{R.PIT}$ に対応して、すきま腐食の臨界電位 V_{CREV} , $E_{Z.CREV}$ 及び $E_{R.CREV}$ が存在する。 r^* に対応する臨界深さ h^* はすきま内における侵食深さをとり、やはり数10 μm である。孔食の場合に比較したすきま腐食臨界電位の大きな特徴は、

- V_{CREV} と $E_{Z.CREV}$ とが数値的に一致する、
- V_{CREV} ($\approx E_{R.CREV}$) は V_c より著しく卑である、
- $E_{R.CREV}$ はほとんど温度に依存しない、

ことである。

3. 臨界電位の意味

V_c とは別に E_z が存在することは、不動態皮膜の破壊は孔食(=成長性食孔発生)の必要条件ではあっても十分条件ではない²⁾ことを意味する。 r^* 以下のピットと以上の食孔とはその挙動を異にする。例えば前者は方位性溶解をし外形も角ばっているのに対し、後者は方位性はもたず電解研磨型の滑らかな内壁、円い外形をもつ。

304鋼のすきま内侵食のその場測定の結果によると、侵食深さの経時変化は h^* で折れ曲がる二本の直線より成ること、 h^* 以上での溶解速度は電位・P量に依存するが h^* 以下でのそれは依存性を示さないことが判明した³⁾。これら臨界サイズを越えることの内容を明らかにできれば、局部腐食の発生とは何かといふ発生に関する臨界電位の意味が解明できよう。

ただし、再不動態化電位の意味についてはすでに比較的明らかにされている。すなわち、局部アノード内部の液性として脱不動態化pH(pH_d)以下の酸性条件が局部腐食の成長維持に必要であ

り、これは局部アノード内壁溶解電流密度(i_w)に従って溶出する金属イオンの加水分解によって維持されている。この i_w と $E = \alpha \log i_w + \beta$ の関係にある、試片(材料)の電位 E が卑化すると i_w が低下し上述の条件を満たせなくなる。この臨界電位が再不動態化電位である。

4. 局部腐食評価への利用

局部腐食が起こるか否かの判断は、以上の臨界電位を、当該環境中不動態化金属の自然電位(E_{SP})と比較することによって行える。すなわち、 E_{SP} が V_c より貴であれば孔食が、 $V_{CREV} = E_{R.CREV}$ より貴であればすきま腐食が、起こる可能性がある。一般に $E_{R.CREV}$ は V_c より著しく卑であるので、孔食は回避し易くともすきま腐食の防止は困難であって、カソード防食まで必要とされることが少なくない。試片電位を E_{SP} 値に保ったまま、環境液の温度、または Cl^- 濃度を低下させてゆき、再不動態化するときの値を知ることで、温度- Cl^- 濃度条件におけるすきま腐食の成長継続/再不動態化域を決定、すなわち可使用条件図⁴⁾⁵⁾を作成することができる。

5. 環境中完全不動態化金属の自然電位 E_{SP} の重要性

以上のように、局部腐食の評価には E_{SP} の値を知る必要がある。これは基本的に環境中に存在する酸化剤の還元特性⁶⁾により決まる。一般的な、大気酸素存在下の水環境での酸化剤は溶存酸素であって、白金では +0.4 V.SCE 以上に貴になるところ、たとえばステンレス鋼では 0 V.SCE 程度にとどまる。これは Cr 系材料のもつ歓迎すべき特性である。しかし、水道水中の残留塩素、水はけのよい砂質土、自然海水中では E_{SP} はかなり高く、たとえば +0.4 V にもなる。付着珪藻は自然海水中でのステンレス鋼の E_{SP} を確かに貴化する。

E_{SP} がこのように貴な環境での材料評価は上述の 0 V の場合とは著しく異なり、より高級な材料を使って臨界電位を高めるという方法は有効ではなくなることが多い⁷⁾。この意味で、この材料/環境のカソード特性というべき E_{SP} 値により大きな関心が払われるべきで、電気化学反応の基本に戻っての検討を期待したい。

参考文献

- 1) 腐食防食協会編：防食技術便覧，p32 (1986) 日刊工業新聞社
- 2) 久松敬弘：防食技術，21, 503 (1972)
- 3) 篠原正、辻川茂男：腐食防食'88 (1988)
- 4) 壱岐史章、辻川茂男：鉄と鋼，72, 292 (1986)
- 5) 岡山伸、辻川茂男：腐食防食'88 (1988)
- 6) 石川達雄：電気化学，34, 582 (1966)
- 7) 岡山伸、上杉康治、辻川茂男：防食技術，36, 157 (1987)

1.はじめに

腐食の電気化学理論は確定論的因果律の支配する現象の解析には有効であっても、局部腐食のようなランダムな発生を示す現象に対しては必ずしも有効でない。

そこで近年局部腐食の示す確率統計的性質や、局部腐食寿命予測に関連した寿命確率分布の研究、あるいはこれらの物理的意味を明らかにするための確率モデルに関心がもたれるようになってきた。一方、電極反応に伴う電流あるいは電位のノイズの研究が、最近の計測技術の発達もあって盛んになってきた。局部腐食の示す確率統計的性質は、この電気化学ノイズに密接に関係しているので、ノイズ解析を局部腐食の発生や成長あるいはその確率統計的性質の解析や腐食モニタリングに用いることができると考えられる。昨年の Hawaii の日米合同電気化学大会においては、極値統計、寿命分布、さらに確率モデルとノイズシミュレーションなどの発表があり、この方面への関心が高まっている[1]。

2.孔食発生の確率モデル

孔食のランダムな発生と死滅によって電気化学ノイズが生ずるとする観点は古くからあるが、これを定量的に解析した例は比較的小ない。われわれはステンレス鋼試験片の定電位における孔食発生の誘導時間の確率分布を検討し、孔食発生がボアッソング確率過程であることを明らかにした。孔食の確率過程モデルは大きく分けて孔食発生のみを考慮した(A)出生確率過程と、発生と再不働態化による孔食の死滅を取り入れた(B)出生死滅確率過程とに分類される。またこのときの残存確率は、指数分布を基本とした確率分布となることが導かれる[2]。

3.ノイズ解析

定電位における電流振動、あるいは自然浸漬電位の変動をFFTを用いて周波数解析し、局部腐食のモニタリングやその発生と死滅の確率過程を検討しようとする試みがなされている。Fig.1にMgCl₂溶液中におけるステンレス鋼の腐食電位のノイズパワースペクトルを示した[3]。低周波域にホワイトノイズを有し、高周波数域で減少する極めて特徴ある形状を示しており、これは

$$G(f) = G^0(f) / (1 + (f/f_0)^n) \quad (1)$$

と表すことができる[4]。ここで、 f は周波数、 $G(f)$ はパワースペクトル密度(PSD)、 $G^0(f)$ は低周波数域のホワイトノイズ PSD であり、 f_0 は $G(f_0) = G^0(f)/2$ となる周波数である。また n は PSD の f 依存性の傾きであり、Fig.1 の例では $n \sim 1.8$ に近い値である。Caoら[4]は種々の系について、Fig.1 と同様な PSD を観測し、 n は系に依存して、 $2.5 \sim 3.$

5 の値となることを見出している。山川ら[5]は 5 mHz あるいは 100 mHz の PSD を用いて、SCC き裂の発生のモニタリングに成功している。われわれも 50 mHz の PSD によって、皮膜生成過程や SCC き裂の発生の追跡を行なっている[3]。

4.確率モデルによるノイズシミュレーション

Williamsら[6]は出生死滅確率過程の確率モデルを用いて、PSD を導き、unstable pitting および stable pitting のいずれの場合にも $n=2$ となるとしている。また Cao ら[4]は Williams と同じ確率モデルを単純化して、 $n=4$ となる式を導いた。Kendig ら[7]は確率モデルを仮定して出生死滅過程の確率分布から直接 PSD を導出する代りに、モンテカルロシミュレーション(MS)によって、ランダムノイズを発生させ、これを FFT によって解析し PSD を得ている。同様の方法によって、孔食発生誘導時間の確率分布が指數分布(発生速度入)に従い、発生した後は時間とともに孔食は成長し($i=kt$)、死滅に至るまでの寿命も指數分布(死滅速度 μ)に従うとする stable pitting の確率モデルを用いて、MSを行なった。その結果 Fig.2 に示すように、 $G^0(f)$ は μ および k に大きく依存することが明らかとなつた[8]。今後腐食モニタリングの手法としてノイズ解析が盛んになると考えられるが、その物理的意味を明らかにするためにも、確率モデルに対する検討がさらに必要とされる。

- [1] 87' 日米合同電気化学大会、Extended Abstracts, No. 235 ~ 247.
- [2] T. Shibata, ibid, No. 235.
- [3] 柴田俊夫、堀川純、藤本慎司、'87 腐食防食、p. 255, B310, (1987).
- [4] Cao Chu-nan, Lin Haichao and Cheng Xiaoyuan, Proc. 10th ICMC, p. 257 (1987).
- [5] 山川浩二、梶田直幸、村上メグミ、平山隆一、材料、37, 43 (1988).
- [6] D.E. Williams, C. Westcott, and M. Fleischmann, J. Electrochem. Soc. 132, 1796, 1804 (1985).
- [7] M.W. Kendig and G. Hagen, [1] の No. 238.
- [8] 柴田俊夫、藤本慎司、第 102 回日本金属学会、No. 617 (1988).

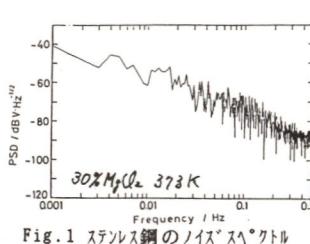
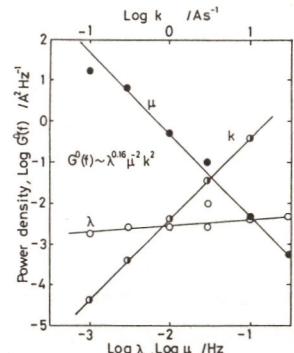


Fig.1 ステンレス鋼のノイズスペクトル

Fig.2 $G^0(f)$ に及ぼす確率モデルパラメータの影響

腐食研究における交流インピーダンス法

東京工業大学 工学部 水流 徹、春山 志郎

1. 交流インピーダンス法の考え方

交流法で何が分かるか? 腐食研究で最も重要なバラメータである腐食速度を、多くの場合容易に測定することができる。最も低い周波数におけるインピーダンスは分極曲線の微分に相当し、Stern-Geary の分極抵抗法に帰着される。さらに、腐食（電気化学）反応の機構を調べることができる。これは、従来の電気化学的非定常法が時間領域から現象を追跡していたのに対して、交流法では周波数領域という異なる断面で現象を見ることに対応することから、より複雑な反応機構も解析できる可能性がある。

周波数領域から見ると 複雑な電極反応は多くの素過程が直列・並列に組み合わされており、それぞれが緩和時間を持っている。被測定系に与える外乱周期が、ある素過程の緩和時間よりも著しく短い場合には、その過程は外乱に追従できずに、いわば凍結された状態になる。インピーダンスの周波数スペクトルを眺めることは、凍結を速い過程から遅い過程（律速段階）まで徐々に解除していくことに対応する。

反応機構とインピーダンス 電極反応における電流 i は電位 E と反応物の表面濃度 c の関数であり、表面濃度の時間変化も電位と濃度の関数で表わされる。

$$i = f(E, c), \quad dc/dt = g(E, c)$$

ここで c は吸着物・皮膜等の被覆率なども含まれる。ファラデー・インピーダンスは $Z_F = \Delta i / \Delta E$ であることから、仮定された反応機構により前式の関数形を決めインピーダンスを求め、反応機構を検証することができる。

等価回路とインピーダンス 交流法の測定では測定結果から等価回路を描き、回路素子の定数を求めることが行われる。しかしながら、等価回路は現実の回路網に対してそれと電気的に同じ特性を与える仮想的な回路である。それ故、電極系の特徴を直感的にかつコンパクトに伝える反面、その物理的意味が電極系とは直接対応しない場合がある。さらに、等価回路から得られるインピーダンス特性は1つしかないが、同じ特性を与える等価回路は多数存在し得ることに注意を払う必要がある。

2. インピーダンスの測定法

従来のブリッジ法等に代わり、最近ではFRA（周波数応答解析装置）やFFT（高速フーリエ変換）装置が用いられている。装置の選択は測定対象・精度に依存し、一般的には安定した精度のよい測定には前者、時間的に変化する現象の追跡には後者を用いるべきであろう。いずれの場合も測定操作は簡単であるが、測定・演算過程がプラ

ックボックスとなるため、測定系の雑音除去などに十分留意することが必要である。

3. 交流法による測定対象

腐食に関連して交流法が適用され、ほぼ成功した例、あるいは今後研究が行なわれるであろう分野をいくつかあげる。

アノード溶解 Epelboim, Keddam らの精力的な研究が行なわれ、溶解反応機構の詳細が提案されている。交流法の成功例であり、今後他の金属・合金やより複雑な溶解機構についての解析が進むものと考えられる。

インヒビター インヒビターの作用機構はその種類によって異なり極めて複雑である。しかし、吸着・反応中間体の濃度や被覆率を交流法で押さえることにより、それらの機構が解明されつつあるといえる。

不働態皮膜・不働態化現象 不働態皮膜の電気的・電気化学的性質が交流法により調べられている。特に鉄系金属・合金の不働態皮膜の場合、皮膜の半導体特性がどの様にインピーダンスに反映されるかが議論されている。不働態化過程については、皮膜形成過程が複雑なことに対応して電位・時間に依存する複雑なインピーダンス特性が報告されているが、定性的な説明しかなされていない。

塗膜・塗膜下腐食 古くから交流法の適用が試みられてきたが、測定周波数範囲が広がり、単なる塗膜評価法から腐食・塗膜劣化機構の解明の手段として利用されつつある。今後、塗装下地処理・塗膜の耐水密着性の評価等への応用が期待される。

錆層・腐食生成物膜 現実の腐食系では、分厚いあるいはモヤモヤの錆・腐食生成物におおわれている場合が大部分である。多くの測定結果はあるが、これらの生成物が材質・環境・履歴を色濃く反映しているため、測定状態等により千差万別のインピーダンス特性となり、統一的な解釈法を引き出すまでに至っていない。

局部腐食（孔食・隙間腐食）、応力腐食割れ、腐食疲労 物質移動の特殊性、新生面の露出と不働態化、応力変動の効果などを十分に検討した測定・解析がなされていないことから、今後急速な発展が期待される。

4. 今後の方向

交流法は優れた方法ではあるが、腐食現象を周波数領域からの一面で捉えているに過ぎない。簡便な測定法として定着してきたのを機会に、他の電気化学・非電気化学測定法を併用して、より多面的な測定がなされる必要があろう。

アモルファス合金の腐食と電気化学

DS 6

東北大学金属材料研究所 橋本功二

1. 热力学的準安定性とアノード溶解速度

金属のアノード溶解の原子的モデルは古くから提案されてきたが、材料の熱力学的安定性とアノード溶解の関係に関する研究は、熱力学的に準安定な均一固溶体であるアモルファス合金を用いることによって初めて実現した。アモルファス合金はどのような方法で作製しようと、原子配列に長周期的規則性が生じないうちに固相を形成させるものであるから、作製法や作製条件に応じていろいろな程度に熱力学的に準安定状態にある。

アモルファス合金の化学反応性と同じ組成の結晶質金属と比べる電気化学的研究が Heuslerのグループによって行われている。アモルファスCo-25原子%Bを5時間熱処理すると、523K以上の温度ではアモルファス母相の中にこれと全く同じ組成の結晶質Co₃B相が生じCo₃B相がアモルファス相より熱力学的に安定るために、硫酸酸性溶液中におけるアノード溶解電流は、熱処理温度が上がりCo₃B相の濃度が増すに連れて減少する。623KではCo₃B相単相になるためアノード溶解電流は最小になるが、更に熱処理温度が上昇すると、Co₃B相がα-Co相とCo₂B相に分解するため、3相の不均一構造になってアノード溶解電流が上昇する。

アモルファス合金が同じ組成の単相結晶質合金より化学的に活性であるのは、溶融金属が冷却される過程で、液体から結晶の固体に変わる際に放出しなければならなかったエンタルピーを、過冷却のガラスであるアモルファス金属は内部に蓄えたままでいるためと説明すれば良かろう。

これとは別に、アモルファス構造の中の原子間の相関の程度、即ち、単範囲の規則性の程度も電気化学的挙動に反映する。液体急冷法で作製したアモルファス合金を例にあげれば、作製条件によって、過冷却液体からガラスに変化するまでに放出したエンタルピーの大きさが違ういろいろなアモルファス合金が同一組成でも有り得るわけである。これはアモルファス合金の電気化学的挙動に影響を与える。図1に示すように、单ロール法による液体急冷を施してアモルファス合金を作製する場合に、急冷を開始する温度だけを変え、他は全て同一の条件で作製し、X線回折では共にアモルファスで同じ組成の合金であっても、同一のアノード分極曲線は得られない。1と2の二つの試料について構造が緩和し始める温度は426Kと409Kであり、結晶化開始迄に構造緩和によって放出するエンタルピーは、356J/molと577J/molである。即ち、構造緩和開始温度が低く放出エンタルピーの大きい試料2の方が、アノード溶解電流密度が小さい。構造緩和は、原子の再配列によって密度の高いより安定なアモルファス状態に移行するものである。しかし、エネルギー的には安定になつてもアモルファス構造の中で同種原子間の相関が増すなど合金としては局部的不均一性が増大する。結局、アモ

ルファス合金作製の際に冷却速度が少し遅く結果として構造緩和が進んだ試料1は、アモルファス構造としての安定性は試料2より増していくても、局部的不均一性の程度が高く、それだけアノード溶解速度が速い。

しかし、それぞれの電位に3時間置く定電位分極曲線を測定すると、これら二つの試料の間に差がなくなり、ターフェル勾配で表現すれば200mVを越えるような溶解速度の遅い直線が得られる。アモルファスNi-P合金の1N HCl中における腐食速度は、結晶質金属ニッケルの腐食速度の約1/6である。浸漬試験をした試料を取り出して大気に曝した後測定したX線光電子スペクトルから、アモルファスNi-P合金の腐食速度が小さいのは、リン酸ニッケル腐食生成物膜による腐食抑制のためと考えられた。一方、図1のような分極曲線を活性態・不働態と変化する分極曲線と考え、腐食後大気に曝さずに測定したX線光電子スペクトルに次亜リン酸イオンが見つかったので次亜リン酸による不働態化と言う説も提案された。これらは何れも機器分析の結果に頼り過ぎた誤りであった。丁寧に電気化学的測定を行った結果によれば、アモルファスNi-P合金を自然浸漬したりアノード分極すると、ニッケルの選択溶解が起こり、元素状のリンの層が表面に生じ、これが溶解に対する拡散障壁として働き、腐食が抑制されると考えるのが妥当なようである。リンの層が完成する前には、図1のように、合金表面の不均一性の差がアノード溶解速度の差となって現れるが、3時間もの定電位分極によって表面にリンの層が完成してしまうと、合金表面の活性の差はアノード溶解速度に影響しなくなってしまう。この事実は、表面分析機器を始めいろいろな機器が普及して来ても、金属の反応機構を考慮した電気化学的測定が、真実を見つけるのにきわめて重要であることを示唆している。

2. 合金の不働態化

アモルファス合金の電気化学的研究は、合金の不働態化と不働態を理解するために多くの有益な知見を与えてくれた。例えば、(1)活性溶解速度と不働態化能、(2)合金の均一性と不働態化能および皮膜破壊などに関する知見である。

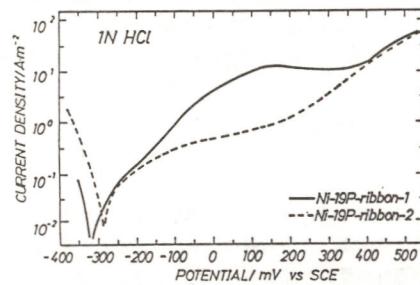


図1 二つのアモルファスNi-19P合金の1N HCl中における動電位アノード分極曲線

(株)リコー 中央研究所 ○加幡利幸, 木村興利, 大澤利幸

1. 目的 ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子材料はアルミニウム電極においても容易に電解重合することができる。これに対して、ポリアニリンの電解重合は一般にプロトン酸水溶液中で行なわれるため、アルミニウム電極そのものの溶解、酸化が起り易く電解反応は複雑である。本研究ではポリアニリンのアルミニウム電極上への直接電解重合が特定の系でのみ可能であることを見出したので報告する。

2. 方法 ポリアニリンの電解重合はアルミニウム電極を作用極とし、0.5 M アニリン、1.0 N~5.5 N の各種プロトン酸水溶液中で0.8 V vs S.C.E. の定電位電解により行なった。アルミニウム電極には高純度アルミニウム(99.99%)を使用した。

3. 結果 アルミニウム電極上のポリアニリンの電解重合は硫酸あるいはスルホン酸水溶液中において可能であった。Fig.1に硫酸水溶液中におけるアニリン重合時のサイクリックボルタモグラムを示す。電位走査に伴ってアニリンの酸化、ポリアニリンの酸化還元による波が観測される。塩酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸等のプロトン酸存在下では、アルミニウムは溶解し、ポリアニリンの析出は起らない。また硝酸水溶液中においてもポリアニリンの析出は見られない。これは、アニリンの酸化電位ではアルミニウム電極表面の溶解性、酸化のし易さが酸の種類によって異なるためと考えられる。即ち、ポリアニリンのアルミニウム上での電解重合過程は、重合反応と溶解反応、酸化反応との競争反応によって支配されていると考えられる。ポリアニリンの電極上への析出量は通電電荷

量に対しほぼ直線的な関係にあり、通電電荷量による制御が可能である。Fig.2はアルミニウム電極上に析出したポリアニリンの表面写真(SEM)である。ITOガラス、白金等の電極上に析出するポリアニリン膜と同様、フィブリル状のモルフォロジーを示している。得られたアルミニウム-ポリアニリン接合電極は非水溶液中においても可逆的なドーピングが行われ、各電位において安定なドープ状態を示すことから機能性電極として各種デバイスへの応用が期待できる。

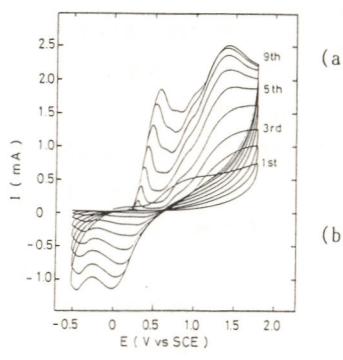
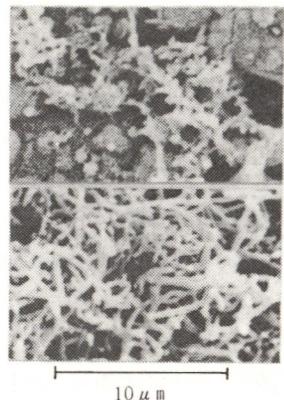


Fig.1 Potential-current curves of aniline oxidation in sulfuric acid solution.

Fig.2 Scanning electron micrographs of polyaniline synthesized on aluminum electrode.
(a) 0.33C/cm², (b) 1.0C/cm²

Toshiyuki Kabata, Okitoshi Kimura, Toshiyuki Ohsawa

東京工業大学 像情報研究施設 中沢 雄祐, 海老根 俊裕, 半那 純一, 小門 宏

1. 目的

電気化学的重合法は、容易に良質のポリマーをフィルムとして作製する方法として有用である。ポリピロールは、酸化に対して比較的安定な上、重合と同時にドーピングが行なわれ高導電度を有することから多くの研究が成されている。ここでは、ポリピロール膜の諸物性を左右する作製時の条件のうち電流密度、モノマーおよび支持電解質濃度が膜の導電度、表面性、基板への接着性に及ぼす影響を調べ、各条件を最適化することにより、デバイスへの応用に耐えうる高品質膜を得ることを目的とする。

2. 方法

本実験で使用した電解液は、モノマーとしてピロール、支持電解質として $Bu_4N^+BF_4^-$ 、溶媒として水1vol%を含むアセトニトリルから成る。また前回に述べた様にITO上に重合温度70°Cで数100Åの薄膜をつけ、その上に重合温度-20°Cで3000~4000Åの低温膜を作製した積層膜を用いて諸物性を評価している。この方法により作製された膜は一般に、表面性、基板への接着性に優れ、高導電度を有する。なお、重合はAr置換した後、すべて定電流下で行なわれている。

3. 結果

Fig.1、Fig.2に見られる様に導電度は各濃度の上昇につれ増し、特にモノマー濃度に大きく依存する。支持電解質、モノマー濃度とも約1.0Mまでは表面性、基板への接着性の優れた膜が得られたが、さらに濃度を上げると表面性、基板への接着性は劣化し、導電度も下がった。Fig.3は電流密度を変化させた時の導電度を示したものである。導電度は電流密度が0.4mA/cm²まで

は電流密度の上昇につれ増加し、表面性、基板への接着性においても優れた膜が得られる。しかし、さらに電流密度を上げると、表面性、基板への接着性は著しく劣化し、それにつれ、導電度も急激に低下する。そこでこの結果より条件を最適化し、表面性、基板への接着性に優れ300S/cm⁻¹もの導電度をもち、デバイスへの使用に十分耐えうる様な高品質ポリピロール積層膜を得ることができた。

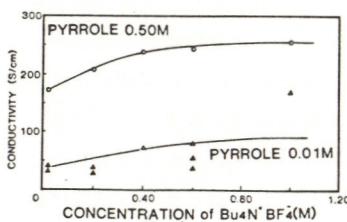


Fig.1

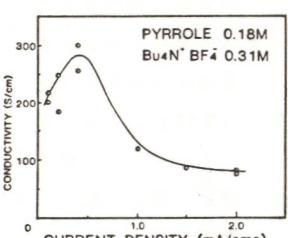


Fig.3

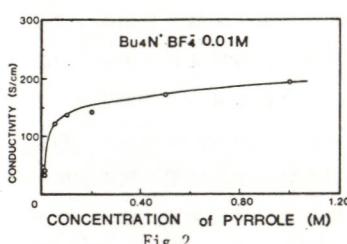


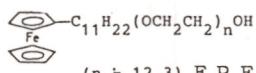
Fig.2

Y. Nakazawa, T. Ebine, J. Hanna, H. Kokado

(東工大工) 佐治哲夫

1. 最近、我々はフェロセンを導入したカチオン性界面活性剤より構成されるミセルの電気化学的酸化によりミセルの離散・集合を制御できること、および、色素等を可溶化したミセル溶液の電気化学的酸化により電極表面上に色素等の被可溶化物の薄膜を生成できることを報告した。¹⁾

一方、フタロシアニン (Pc) は化学的に極めて安定であり、かつ、機能物質としての応用範囲が広いため、その薄膜化は工業上重要である。しかし、上記のミセル溶液へはPcは可溶化しないので、ミセル電解法を適用できなかった。最近、我々は、新たに非イオン性界面活性剤である¹⁾を合成し、Pcが1のミセル溶液に可溶化し、さらに、この溶液の電解酸化によりPcの薄膜が生成することを報告した。²⁾そこで本研究では、本法によるPc薄膜の作製条件および膜の形態等について検討する。



(n = 12.3) F P E G (1)

2. Pcの飽和溶液は、2 mM ¹と0.1 M LiBrの水溶液に10 mM Pcを加え10分間超音波処理し4昼夜攪拌後、2000 rpmで1時間遠心分離して、調整した。膜厚測定は光干渉法により行なった。

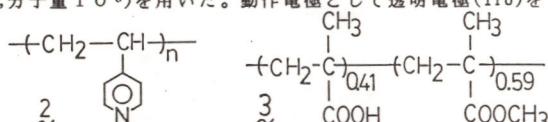
3. Fig. 1に上記飽和溶液をITO上で+0.50 V vs. SCEで1時間電解したとき生成した薄膜のSEM写真を示す。この写真より、膜は長さ約0.5 μmの棒状の粒

T. SAJI

(東工大工) 星野勝義・後藤政幸・佐治哲夫

1. 近年、我々はフェロセンを有する界面活性剤(¹⁺)のミセル溶液を用いた新有機薄膜作製法(ミセル電解法)を提出し、ビオロゲン¹⁾及びアゾ色素²⁾の薄膜を作製してきた。本研究では、ミセル電解法がポリマー膜の作製に對しても有用であることがわかったので、その結果について報告する。

2. 膜形成物質として、水に難溶性のポリ(4-ビニルピリジン)(², 分子量50000)及びメタクリル酸メチル-メタクリル酸共重合体(³, 分子量10⁶)を用いた。動作電極として透明電極(ITO)を、



参照電極として飽和カロメル電極(SCE)を用い、サイクリックボルタメトリー(CV)及び定電位電解を行なった。

3. 支持塩として0.2 M Li₂SO₄を含む2 mM ¹⁺水溶液に、7.9 μM ²を可溶化させた溶液(溶液A)及び8.2 nM ³を可溶化させた溶液(溶液B)のCVを行なったところ、+0.15 V vs. SCEに¹⁺の酸化還元波が観察された。次に、+0.3 V vs. SCEで溶液A及び溶液Bの定電位電解を行なったところ、それぞれITO上に白色膜(F1膜)及び透明膜(F2膜)が得られた。Fig.1及びFig.2に、F1膜及びF2膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。F1膜(通電量(Q)=0.019 C/cm²)をエタノールに溶かしだし、吸収スペクトルの測定を行なったところ、F1膜は可溶化物として用いた²から成っていることがわかった。また、F3膜(Q=0.31 C/cm²)のFT-IRスペクトルの測定から、膜は可溶化物として用いた³から成って

K. Hoshino, M. Goto, T. Saji

子より構成されている。また、一昼夜電解したときの薄膜の断面のSEM写真(Fig. 2)

より、この膜は均一な多孔質な膜であることが明らかとなった。つぎに、電解時間を変えて種々の厚さの膜を作成し、電極単位面積当たりに流れた電気量(Q)に対する膜厚(d)を調べたところ、dはQに比例しており、dはQにより正確に制御できることが明らかとなった。

- 1) K. Hoshino and T. Saji, J. Amer. Chem. Soc., 109, 5881 (1987); Chem. Lett., 1987, 1439; 1988, 547.

- 2) T. Saji, Chem. Lett., 1988, 893.

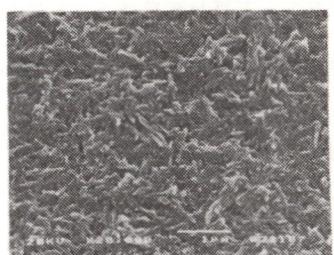


Fig. 1

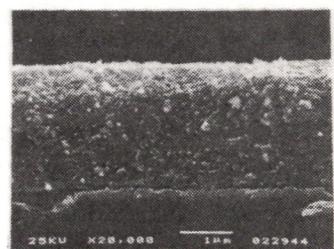


Fig. 2

いることがわかった。Fig. 3に干渉法により測定した膜厚dと電気量Qの関係を示す。dの値はQに比例して増大していることから、電気量を制御することにより膜厚を制御できることがわかった。水溶液中で¹⁺とポリマーは、会合体を形成していると考えられるが、¹⁺が電極酸化され¹²⁺が生成すると、静電的反発力及び親水性が増大するために、¹²⁺が会合体から脱着する。その際、ポリマーが水相に放出され、次いで電極上に析出し膜形成が進行するものと思われる。ポリマーは、耐熱性及び揮発性が小さいために、その薄膜化が限られていることを考慮すると、本製膜法はポリマー膜の作製法として極めて有用な手法であると思われる。

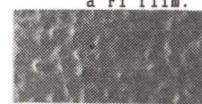
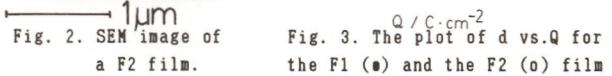
Fig. 1. SEM image of a F1 film.
— 1 μmFig. 2. SEM image of a F2 film.
— 1 μm

Fig. 3. The plot of d vs. Q for the F1 (●) and the F2 (○) film

- 1) K. Hoshino and T. Saji, Chem. Lett., 1987, 1439.

- 2) K. Hoshino and T. Saji, J. Am. Chem. Soc., 109, 5881 (1987).

東京農工大学・工学部、藤倉電線* ○國村 智*, 大坂武男, 小山 昇

(実験) 我々は、○-フェニレンジアミン(PD)を酸性水溶液中で電解酸化重合することによって、フェナジン環を含むラダーポリマーが電極被覆膜として得られることを報告した¹⁾。ここでは、PDと類似の構造をした○-アミノフェノール(AP)の電解重合膜の構造と物性について述べる^{2),3)}。

(方法) APの電解重合膜は、ITOガラス及びBasal-Plane Pyrolytic Graphite(BPG)を作用電極とし、50mM AP + 0.5M Na₂SO₄水溶液(pH 1.0)中で-0.4V~1.0V(vs. 鮎和塩化ナトリウムカロメル電極: SSCE)の範囲を電位掃引することによって得られた(掃引速度 50 mVs⁻¹)。

(結果) APの電解酸化において得られるサイクリックボルタモグラムには、第一電位掃引において約0.6V(vs. SSCE)に非可逆な酸化ピークが見られる。その復路からは、0.2V~0.2Vの電位範囲に生成膜による酸化還元応答が現れた(Fig.1)。生成膜は、支持電解質のみを含む水溶液中(pH = 1.0~9.0)及びプロトンを含む非水溶液中で可逆な酸化還元応答を示し、プロトンを含まない非水溶液中では酸化還元応答を示さなかった。また、水溶液中での式量酸化還元電位E''のpH依存性($\Delta E''/\Delta pH \approx -60\text{mV/pH}$)から、AP重合膜の電極反応にプロトンと電子が1対1で関与していることがわかった。AP重合膜の赤外吸収スペクトル(Fig.2)の解析及びAP及びフェノキサジンの赤外吸収スペクトルとの比較から、生成したポリマーはフェノキサジン環を含むラダー構造を有することが示唆された。また、熱重量測定からこの膜は熱的安定性に優れていることがわかった(300°C(N₂中)で3%の重量減少)。

Kunimunimura Satoshi, Ohsaka Takeo, Oyama Noboru

AP電解重合膜の電極反応の解析結果及びエレクトロクロミック特性についても述べる。

1) K.Chiba, T.Ohsaka and N.Oyama, J. Electroanal. Chem., 219, 117(1987). 2) S.Kunimura, T.Ohsaka and N.Oyama, Macromolecules, in press (1988). 3) T.Ohsaka, S.Kunimura and N.Oyama, Electrochim. Acta, in press (1988).

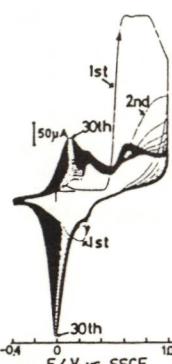


Fig.1

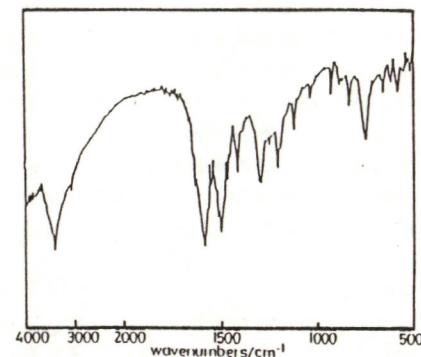


Fig.2

Fig.1 Cyclic voltammograms for AP recorded continuously at BPG electrode in 50mM AP+0.5M Na₂SO₄ solution(pH 1.0). Scan rate:50mVs⁻¹. Fig.2 IR absorption spectrum of PAP film.

ヒドロキシル基を有する芳香族化合物の電解重合

東京農工大学・工学部 ○大坂武男, 広川友明, 鈴木孝直, 吉村文宏, 小山 昇

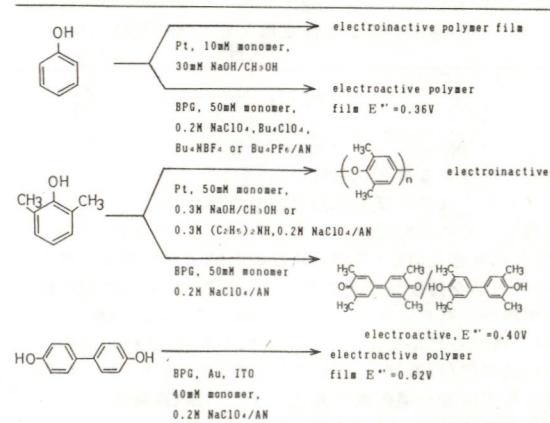
(目的) 我々は、これまで、様々な芳香族化合物の電解重合により得られる薄膜および薄膜被覆電極の電気化学的特性、物性および機能・応用について報告してきた¹⁾。ここでは、ヒドロキシル基を有する芳香族化合物の電解酸化重合によって得られる薄膜被覆電極の電気化学的挙動および機能について述べる²⁾⁻⁴⁾。

(結果) Table 1は、フェノール、2,6-ジメチルフェノールおよびp,p'-ビフェノールの典型的な電解重合条件および生成物を表す。同じモノマーを用いても電解条件が違うと生成物の構造や物性は異なる。フェノールをアセトニトリル溶液から電解重合した場合、支持電解質の違いによって得られる電気化学的に活性な膜の導電率は異なることがわかった($10^{-8} \sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$)³⁾。フェノールおよび2,6-ジメチルフェノールを塩基性メタノール溶液から電解重合して作製した膜は、電気化学的に不活性であり、しかも100Åの厚さでさえストークス半径が3Å前後のイオンをふるい分けるion-sieving作用を有することがわかった⁴⁾。アセトニトリル溶液での2,6-ジメチルフェノールおよびp,p'-ビフェノールの電解重合によって、それぞれ電気化学的に活性な二量体析出層および高分子膜が得られた²⁾。これらの膜被覆電極はpHセンサとして機能することがわかった。

(文献) 1) たとえば、N.Oyama, T.Ohsaka and M.Nakanishi, J. Macromol. Sci. Chem., A24, 375(1987). N.Oyama, T.Ohsaka, K.Chiba, H.Miyamoto, T.Mukai, S.Tanaka and T.Kumagai, Synth. Met., 20, 245(1987). 2) T.Ohsaka, F.

Yoshimura, T. Hirokawa and N.Oyama, J. Polym. Sci. Part C, 25, 395(1987). 3) N.Oyama, T.Ohsaka, T.Hirokawa and T.Suzuki, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1133(1987). 4) N.Oyama, T.Ohsaka, Y.Ohnuki and T.Suzuki, J. Electrochem. Soc., 134, 3068(1987).

Table 1. Polymer films prepared by electropolymerization of OH group-containing aromatic compounds



AN: acetonitrile, BPG: basal-plane pyrolytic graphite, ITO: In-Sn Oxide conducting glass, E'': formal redox potential in 0.2M NaClO₄ solution (pH 1.0) vs. a sodium chloride saturated calomel electrode (SSCE).

Ohsaka Takeo, Hirokawa Tomoaki, Suzuki Takanao, Yoshimura Fumihiro, Oyama Noboru

電解重合法によるポリジフェニルアミン修飾電極の作製

広島大学工学部 ○上木戸 健, 木谷 啓, 佐々木 和夫

1. 目的 電解重合で合成されるポリジフェニルアミン (PDA) は、ポリアニリンとポリバラフェニレンとの中間の構造であることが予想され、新規導電性高分子材料としての興味がもたらされる。PDAの電解合成については、アセトニトリル中で行った結果が報告されているが、¹⁾ この方法ではポリマーが電析する以外に可溶成分が多く生成するため、効率が悪い。そこで、水溶液および水とアセトニトリルの混合溶媒中でジフェニルアミンの電解を行い、効率よくPDAを合成する条件について検討した。また、この方法で合成したPDAの電気化学的挙動について調べ、ポリアニリンとの比較を行った。

2. 方法 動作電極、対極には白金電極を用い、参照電極は、SCEを用いた。重合は、0.8Vでの定電位酸化または、0~1.0Vでの電位走査法で行った。

3. 結果 種々の濃度の酸溶液にジフェニルアミンを飽和させて電解を行った。酸に過塩素酸を用いると、酸濃度1M以上でポリマーが生成したが、硫酸では1Mでもポリマーは生成しなかった。ジフェニルアミンの溶解度を上げるためにアセトニトリルを加えて電解すると、酸濃度、酸の種類によらず、ポリマーが電析した。この条件でPDAを合成すると、可溶成分はほとんど生成しないが、電析したポリマーはアセトニトリル等の有機溶媒に可溶な成分を多く含み、重合度は低いと思われる。電気伝導度は 10^{-4} ~ 10^{-5} S/cmで、アセトニトリル中で重合したもの (10^{-3} S/cm) と比べると低い値となつたが、アセトニトリルに可溶な成分だけ集めると、 10^{-2} S/cmを示した。

T.Uekido, A.Kitani, K.Sasaki

水とアセトニトリルの混合比を3:1とし、

過塩素酸を1M、ジフェニルアミンを30mM

加えた溶液を、0~1Vで電位走査して合

成したPDAの1.0M過塩素酸水溶液中の0.5mA

ボルタモグラムをFig.1に示す。電解直

後PDAは0.7Vに酸化ピークを示すが、

電位走査を繰り返すとその波形が変化し

ピーク電位は卑な方向にシフトした。ま

た、0.8Vで定電位電解を行うことによつ

てもシフトし、酸化ピーク電位は0.5Vで

定常となった。(Fig.2)

定常なレドックス波形を示すPDAのレ

ドックス電気量のpH依存性をみると、溶

液のpHが低くなるほど電気量は大きくな

るが、pH4においてもレドックス活性を

示した。また、PDAで修飾した電極を用

いてヒドロキノンの酸化還元を行うと、

可逆性が向上しPDAによる触媒作用がみ

られた。

PDAの電気化学的挙動は、Fig.2に示す
レドックス波形の変化以外は、ポリアニ
リンに類似している。

- 1) U.Hayat,P.N.Bartlett and G.H.Dodo, J.Electroanal. Chem., 220, 287, (1987)

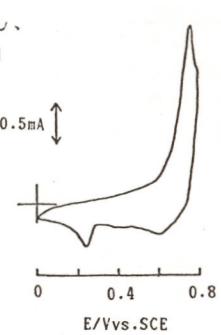


Fig.1

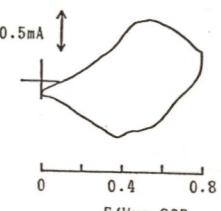


Fig.2

D210 含水型PVC／ポリピロール複合膜の電気化学的作製とキャラクタリゼーション

北海道大学理学部 ○岡崎賢太郎 魚崎浩平 喜多英明

1. 目的 近年、ポリピロール (PPy) を他のポリマーと複合化させることによって機械的強度の増大、電導度の異方化、モルフォロジーの制御によるドーパントの膜内拡散速度の向上といった機能の改良が積極的に行われている。複合化におけるホストポリマーは各々の目的に添って選択されている。含水型ポリ塩化ビニル(wet PVC: 以降 wPVC) は酵素をその膜内に固定することができ、酵素/wPVC/PPy 複合化により高選択性物質認識、高度情報変換の電極の触媒的作用やスイッチング素子、センサー等への応用が可能であると考えられる。今回はwPVC/PPy複合膜の作製とそのキャラクタリゼーションについて検討した結果を報告する。

2. 方法 wPVCドープ液(PVC 10wt% in DMF)を鏡面仕上げしたグラシーカーボンあるいは白金電極上に20μl/cm²キャストした後、メタノール中に一夜浸漬し、さらにMilli-Q 水中に一夜浸漬することによりwPVC膜を形成した。ピロール(Py)の電解重合は支持電解質として0.1M LiClO₄あるいは0.5M Na₂SO₄を含んだ0.1M Py水溶液中で定電流(800μA/cm²)または定電位(650mV vs. SSCE)で行った。wPVC/PPy 複合膜のドープ、脱ドープ電位、電導度、組成はそれぞれサイクリックボルタンメトリー、四探針法、オージェ電子分光法で測定した。また形状は走査電子顕微鏡(SEM)によって観察した。

3. 結果 図1はwPVCをGC電極上にコートした場合としている場合のPyの定電位重合の際の電流-時間曲線を示しており、前者の電流値は後者に比べかなり増大していることがわかる。

この原因の一つとしてwPVC膜中へのPyの濃縮が考えられる。実際、その量を定量すると膜内のPy濃度は溶液中の約3倍となっていることがわかった。PPyがかなり脆いのに対して作製したwPVC/PPy複合膜は柔軟性に優れまたDMFやアセトンのような有機溶媒に対する安定性も増加した。図2は同条件で作製したwPVC/PPy複合膜とPPyのSEM像である。前者はwPVCマトリクスを鋳型としたかなりポーラスな構造をしていることが観察された。この他、電導度、電気化学的性質等についても比較検討した。

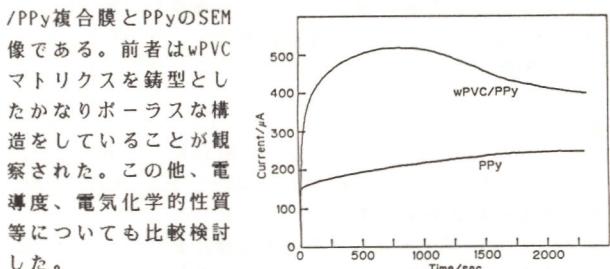


図1 Py重合時のI-T曲線

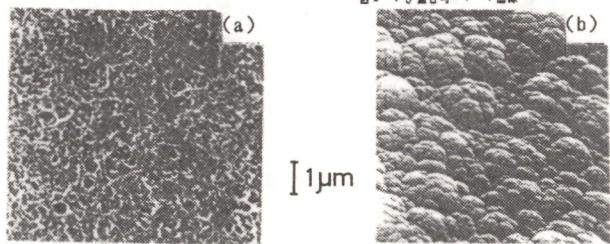


図2 SEM (a)wPVC/PPy (b)PPy

K. Okazaki K. Uosaki H. Kita

電解架橋型ポリビオロゲン修飾電極の電気化学的特性

(東北大工) 張 憲彰, 末永智一, 内田 勇

一、目的

従来の電解重合法による高分子修飾電極の作製。多くは、有機溶媒中で行なわれていて、水溶液中で電解架橋法による高分子膜修飾電極に関する報告はまだ少い。本研究では、水溶性のビオロゲンポリマー(PV^{2+})を適当な緩衝液中に解し、グルタルアルdehyド(GA)共在下で、走電位電解するにより、安定な架橋型ポリビオロゲン膜修飾電極を作製した。その電気化学的特性を検討したので報告する。

2. 実験方法

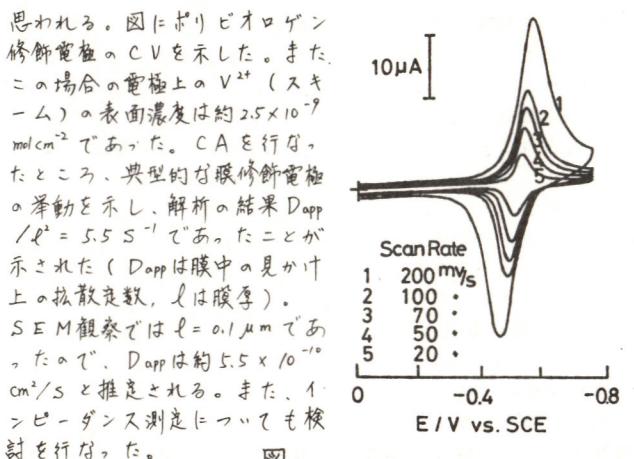
山電極作製：電解液には $a25\%(\%)$ の PV^+ ($n \approx 7$) 及び $a75\%(\%)$ の GA を含む 0.05M トリス緩衝液 ($\text{pH}=7.5$) を用いた。GC電極 (3mm中) を窒素で30分間以上バブリングした前述の電解液中に没漬し、 -1.0V 、 -1.4V で、通電量が 0.5mC となるまで定電位電解を行なった。

(2) 儅量氯化物の測定: 0.1 M NaCl を含む 0.05 M リン酸緩衝液 (pH = 6.5) 中で、サイクリックボルタメトリー (CV), クロノアンペロメトリー (CA), インピーダンス測定などを行った。

3. 結果

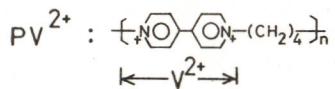
GA 共存下では安定な膜修飾電極ができたのにに対し、GA を含まない場合には不安定であった。また、-0.75 Vで電解を行なった場合には、修飾膜は生成しなかった。これは PV²⁺ は中性状態(PV)でないと GA と反応しないことを示唆している。GA は親電子攻撃によりポリマー間を架橋しているものと

H. Chang, T. Matsue, I. Uchida



Cyclic Voltammograms of Poly-viologen Modified Electrode

スキーム



D910

アルキレンビオローゲン/ポリ(p-スチレンスルホン酸)高分子錯体膜の電極反応

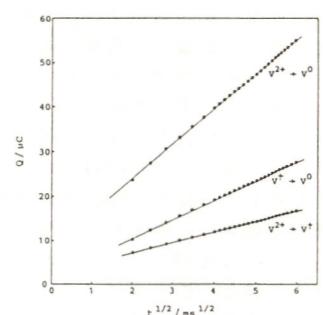
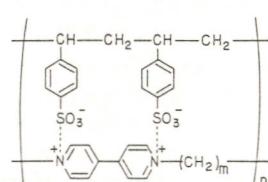
東方農業文獻叢書·第三輯·◎ 農業精耕條·土壤·化肥·農業·土壤·農業

(目的) ポリビオローゲン膜被覆電極は、溶存レドックス種の酸化還元反応に対する電子移動触媒やエレクトロクロミック材料として広く研究されている。また、多電子酸化還元反応のモデル系としても注目することができる。本実験では、ポリアルキレンビオローゲン(PAV)とポリ(p-スチレンスルホン酸)(PSS)からなる高分子錯体薄膜被覆電極を作製し、膜／電極界面での不均一電子移動反応の速度論的パラメータ(標準速度定数(k°)、移動係数(α))および膜内電荷移動反応に対する見かけの拡散係数(D_{app})を評価した。

(方法) PAV/PSS高分子錯体(Fig.1)をジオキサン-12N HCl-水(体積比 10:9:1)からなる三元溶媒に溶解させ、この溶液を少量(3~10 μl)電極上に滴下、乾燥させることによりPAV/PSS高分子錯体薄膜被覆電極を作製した。

(結果) PAV/PSS高分子錯体薄膜被覆電極において、電極の電位を規制することにより、3通りの還元反応($V^{2+} \rightarrow V^+$, $V^+ \rightarrow V^\ominus$, $V^{2+} \rightarrow V^\ominus$)を調べることができる。それぞれの還元反応における膜内電荷移動反応をパルス法を用いて評価した結果(Fig.2)、各過程とも拡散律速であることがわかった。それぞれの還元過程に対する見かけの拡散係数 D_{app} は、アルキレン鎖長(m)によらず、 $D_{app}(V^{2+} \rightarrow V^+) < D_{app}(V^{2+} \rightarrow V^\ominus) < D_{app}(V^+ \rightarrow V^\ominus)$ となった(Table 1)。 D_{app} 値と膜内での対イオンの拡散係数との比較から、これらの D_{app} は、それぞれの還元反応過程におけるビオローゲンサイト間の自己電子交換反応速度を反映していると考えられた。たとえば、 $m=6$ の場合、 $V^+ \rightarrow V^\ominus$, $V^{2+} \rightarrow V^\ominus$ 、および $V^{2+} \rightarrow V^+$ 過程に対する電子交換反応速度定数(k_{ex})を、それぞれ

5.2×10^5 , 2.0×10^5 および
 $2.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ と見積るこ
 とができる。



$m=3, 4, 5, 6, 7$ and 8

Fig.1 The structure of PAV-PSS complexes.

Fig.2 Q vs. $t^{\frac{1}{2}}$ plots for reduction of PAV(m=7)-PSS complex on ITO electrode

Table 1 Kinetics Parameters for Charge-Transfer Reactions of PAV/PSS Complex on Electrodes in 0.5M Na₂SO₄ Solution.

m	a	Dapp($V^2 + V^0$) /cm 2 s $^{-1}$	Dapp($V^2 + V^0$) /cm 2 B $^{-1}$	Dapp(V^0) /cm 2 s $^{-1}$	k ^a b) /cm $^{-1}$	ac b)
3	(1.4±0.4)x10 $^{-10}$				(1.6±0.6)x10 $^{-5}$	0.45±0.01
4	(2.0±0.3)x10 $^{-11}$	(1.2±0.3)x10 $^{-9}$		(3.0±0.4)x10 $^{-9}$		
5	(7.7±1.0)x10 $^{-10}$				(9.3±2.8)x10 $^{-5}$	0.38±0.01
6	(3.8±0.6)x10 $^{-11}$	(3.5±0.4)x10 $^{-10}$	(8.9±0.8)x10 $^{-10}$	(3.9±1.2)x10 $^{-5}$		0.39±0.01
7	(5.3±2.1)x10 $^{-10}$	(1.4±0.2)x10 $^{-9}$	(1.8±0.2)x10 $^{-9}$			
8	(3.5±0.5)x10 $^{-11}$	(1.2±0.2)x10 $^{-10}$	(1.6±0.4)x10 $^{-10}$	(6.1±2.1)x10 $^{-5}$		0.45±0.03

a) Carbon number of alkylene chain(see Fig.1), b) For $V^{2+} + V^+$ process.

(熊本大・工) ○谷口 功, 肥後信弘, 栗原寛文, 安河内一夫

1. 近年、機能性電極を用いて通常の電気化学的手法でチトクロムc (Cyt.c) のような金属蛋白質の電気化学的挙動が検討できるようになった。一方、Cyt.cの電気化学的挙動は、用いる緩衝溶液などの溶液条件、あるいは電極界面構造によって影響される。そこで本研究では、数種のプロモーター修飾電極上で Cyt.c の電気化学挙動について、溶液側及び電極側の両面から検討を加えた。

2. プロモーターとしてビリジン系化合物 (ビス(4-ビリジル)ジスルフィド (PySSPy) 及びビリジニルメチレンヒドラジンカルボチオアミド (PMHC)) を用いて金電極表面を修飾した。Cyt.c はカラムクロマト法で精製した。電気化学挙動はサイクリックボルタシメトリー (CV) 法で、電極表面は主に S E R S 法で、また溶液中の Cyt.c の構造については各種分光学的手法により検討した。

3. PySSPy 修飾電極上で Cyt.c は、ほぼ可逆な CV 波を与える、容易に酸化還元電位 (E°) が評価できる。Cl⁻ 存在下での Cyt.c の E° は ClO₄⁻ 存在下での値より約 10 mV 陽電位側になる。また、蛋白質に対して結合性の低い HEPES 緩衝溶液中では、リン酸緩衝溶液中に比べ E° 値は約 20 mV 陽電位側になった。一方、これらいずれの溶液条件下でも電極表面のプロモーターの S E R S スペクトルには変化がない。さらに、Cyt.c 溶液の CD 及び Vis.スペクトルもほとんど変化がなく、Cyt.c の溶液中での基本的な構造にも変化が認められない。これらの結果は、他のプロモーター修飾電極を用いた場合にも一

般的に認められるので、 E° の変化は Cyt.c に対するアニオンの結合によって、酸化型 Cyt.c が還元型 Cyt.c に比べ安定化されるためと考えられる。一方、ビス(2-ビリジル)ジスルフィドやジフェニルジスルフィド修飾金電極上では、Cyt.c の電気化学応答はほとんど得られない。S E R S 法を用いた電極表面構造の検討の結果から、この場合にはプロモーター分子の構造に原因があると考えられる。

PMHC 系プロモーターを用いると、種々の興味ある現象が得られる。特にビリジン環の 2 位に N 原子を有する 2-PMHC の場合、カコジル酸緩衝溶液中ではほとんど Cyt.c の電気化学応答は得られないが、ClO₄⁻ を加えると電極上での Cyt.c の電子移動速度が増大した。しかし、HEPES 及びリン酸緩衝溶液中ではカコジル緩衝溶液中よりも電子移動速度は大きく、Cyt.c への緩衝溶液中のアニオンの結合が原因した現象ではないと考えられる。HEPES 及びリン酸緩衝溶液中でも ClO₄⁻ を加えると Cyt.c の電子移動速度はさらに増大した。S E R S 法からはこれらの溶液条件下で電極表面の PMHC の存在状態の変化を示すデーターは得られなかった。しかし、PMHC 系化合物が PySSPy の場合と同様金電極上に Cyt.c よりも強く吸着するプロモーターであることや、2' 位の N 原子に結合した水素原子をメチル基で置換した 2'-Me-2-PMHC 修飾金電極上で Cyt.c 電子移動速度が大きくなることを考慮すれば、上記の興味ある挙動の原因として 2-PMHC の 2 位のビリジン環 N 原子が重要な役割を果たしていることが推察される。

1. Taniguchi, N. Higo, H. Kurihara, K. Yasukouchi

CO₂ の還元における金属フタロシアニンの触媒効果について

愛媛大学 工学部 萩原 康之輔、岡田 元次、小林 健吉郎、熊野 駿 従

目的 二酸化炭素の電気化学的還元において、金属電極を使用した場合には高い過電圧を必要とするために、過電圧を下げて電極触媒効果をもたらせる目的で各種の修飾電極の研究が行われている。ここでは、コバルトフタロシアニン (CoPc) 修飾電極を用いて、二酸化炭素の還元に対する挙動をサイクリックボルタシメトリーにより検討した。

方法 カソードとして用いるフタロシアニン修飾電極はグラッシャーカーボン基板上に CoPc の T H F 溶液を滴下または浸して作成した。アノード電極には白金を用い、参照電極には S C E を用いた。電解液は主として 0.2M Na₂SO₄/NaHSO₄ (pH=4.0) のものを用いた。

結果 CoPc 修飾電極の N₂ 下および CO₂ 下におけるサイクリックボルタモグラムでは、図 1 に示すように、とくに CO₂ 下において -1.3V、-1.7V 付近で特徴的なピークが観測された。N₂ および CO₂ 下において、いずれも -0.6V、-1.1V 付近にピークが見られ、前者は図 2 に示すように可逆的なピークであり、電解液の pH に依存し、約 60mV の傾きを示した。

また、ピーク電流値は pH=1.4 では掃引速度 30V/min 以下で I_p \propto V の関係があるが、pH=4.0 では I_p \propto \sqrt{V} の関係が見られた。これらのことから、Coへの電荷移動はプロトンの吸着反応であることが考えられる。

CO₂ 下においては、-1.3V、-1.7V に還元ピークが見られるところから、CO₂ の還元がおきていると考えられる。電位を -2.0V まで数回掃引させることにより、-1.7V 付近のピーク電流が徐

々に減少し、非可逆的な挙動を示している。

テトラスルホン酸フタロシアニン (CoTSP) を電解液中に溶解させた場合では、-1.7V の還元ピーク電流の減少は見られなかった。このことから、CoPc の T H F 溶液から作成した電極では、表面が非可逆的な還元を受けていると考えられる。したがって、フタロシアニンのリガンドが還元を受けない程度の電位での CO₂ の吸着がおきることが期待されるが、-0.6V 付近での水素の吸着とそれに続く水素発生との競争反応となることが考えられる。

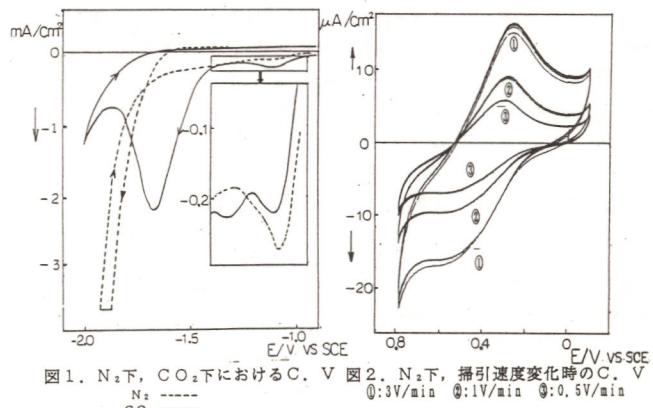


図 1. N₂ 下、CO₂ 下における C. V 図 2. N₂ 下、掃引速度変化時の C. V
 0: 3V/min ①: 1V/min ②: 0.5V/min

K.Hagihara, G.Okada, K.Kobayashi, J.Kumanotani

電解重合膜に取り込んだナフタロシアニン金属錯体の酸素還元挙動

(東京都立大学工学部) ○伊藤 新、志村美知子、馬場 宣良

1. 目的 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触媒活性があるといわれる。しかしその作用のほとんどは過酸化水素への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。本研究では大環状金属錯体化合物としてPcよりπ電子の広がったナフタロシアニン (Nc) のコバルト錯体用いて、グラッシーカーボン (GC) 電極上に電解重合によって作成したポリビロール (PPy) 膜中に取り込ませることによって固定しその電気化学的酸素還元挙動を調べた。

2. 実験 ピロール 0.01M、TEAP (支持塩) 0.1M、コバルトナフタロシアニン (CoNc) 1×10^{-3} M を含むプロピレンカーボネートを溶媒として、定電位下 1.2V (Ag^+/Ag) で電解電気量 81.4 mC/cm^2 で GC 電極上に電解重合膜を作成した。この電極を回転リングディスク電極として、酸素を飽和した pH 6.0、pH 1.2 の水溶液中で酸素還元特性の測定を行った。ディスク電位は 0.0 ~ -1.0V (pH 6.0), +0.5 ~ -0.5V (pH 1.2)、リング電位は H_2O_2 の検出電位 +0.82V (pH 6.0), 1.10V (pH 1.2) [いずれも Ag/AgCl 電極基準] に設定した。

3. 結果 Fig.1 に GC と GC/PPy/CoNc の pH=6.0 における回転リングディスク測定における I-V 曲線を示した。ディスク電流の流れ始める電位は GC/PPy/CoNc の方が GC に比べ高くなっている。また限界電流は GC の方が大きな値をとっているこれは高分子膜の抵抗のためと思われる。リング電流は両者とも同じ形を示しているが、ディスク電流と同様

GC/PPy/CoNc 電極の方がより高い電位でピークがみられる。このピークよりも低い電位ではディスク電流が増えているにも関わらずリング電流が減少していることからこれらのディスク電範囲では2電子還元より4電子還元が多く起こっていることが分かる。

Fig.2 には pH=6.0 における GC と GC/PPy/CoNc 電極の Koutecky-Levich plot を示した。点線は2電子還元と4電子還元の理論値を示した。GC の傾きは2電子還元のそれとほぼ同じであるのに対し GC/PPy/CoNc 電極の傾きは4電子還元のものとほぼおなじとなった。

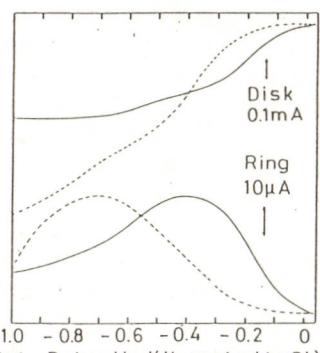


Fig. 1 Ring-disk current vs. potential curves for GC/PPy/CoNc electrode (solid line) and GC (dashed line) at 1200 rpm in pH 6.0

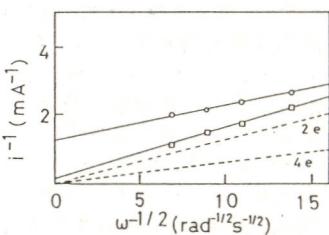


Fig. 2 Levich plots for O_2 reduction at GC/PPy/CoNc (○) and GC electrode (□) in pH 6.0

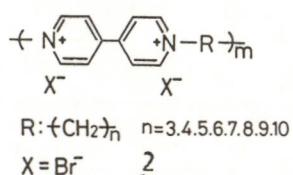
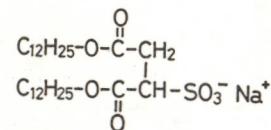
Arata Ito, Michiko Shimura, Nobuyoshi Baba

二分子膜-ポリビオローケン複合体の電子移動反応

東京農工大 工 究津木 功二、小山 昇、下村 政嗣

1)既に我々は、主鎖内にビオローケン基を有するアイオネンポリマー及びアニオン性二分子膜とイオンコンフレックスを形成し透明なフィルムとなり、フィルムの電子還元性へ吸収スペクトルにはメチレン鎖数nに対する奇偶効果が得られたことから、これにスピロビオローケン基の配向制御の可能性を示すT_n¹⁾また、フィルムの酸化還元電位はビオローケン基の配向によって著しく変化した。²⁾そこで今回は、分子配向の規制を持つ二分子膜-ポリビオローケン複合膜被覆電極を作成し、電子リレーのメカニズムを定量的に評価し、分子配向と熱力学的パラメータに関して検討した。

2,3) BPG電極上に膜厚約0.5 μm にようすうに既知量のコンフレックスクロロボルム溶液をキャストして被覆電極を作成した。電気化学的測定はサイクリックボルタシメトリー(CV)、ポテンショナルステップクロノアンペロメトリー(CA)、ポテンショナルステップクロノアモルメトリー(CC)、ノーマルパルスボルタシメトリー(NPV)を用いて行なった。サイクリックボルタモグラムのピ-アモルメトリーのScan rate依存性より、全電子



K. Utsugi, N. Oyama, M. Shimomura.

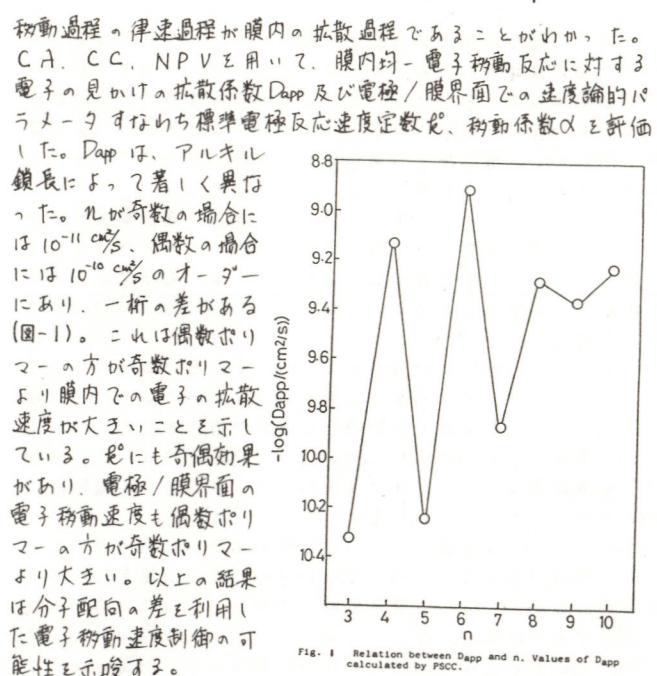


Fig. 1 Relation between D_{app} and n . Values of D_{app} calculated by PSCC.

1) M. Shimomura, K. Utsugi, K. Okuyama, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1986, 1805

2) 究津木、下村、電気化学協会第54回大会要旨集(1989)

阪大工 平井 隆之、桑畑 進、米山 宏

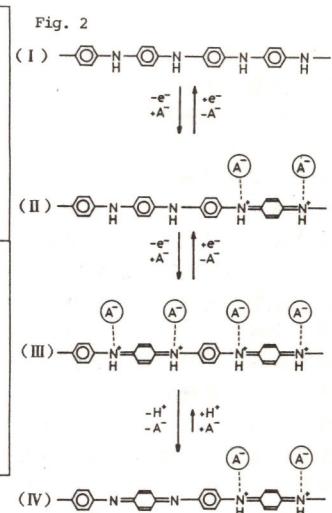
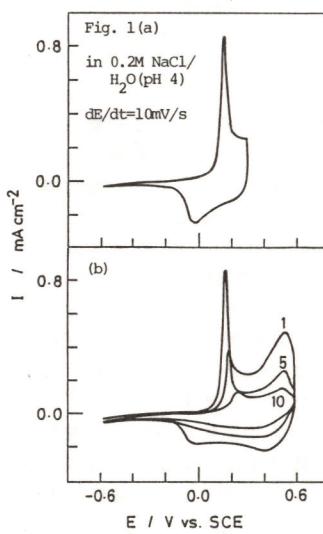
1. 目的 ポリアニリン(PAn)は非水溶液中や強酸性水溶液中で安定な酸化還元挙動を示すことが知られており、数多くの研究がなされてきているが、弱酸性水溶液中での電気化学的挙動に関しては、不活性化反応が起こりやすいということが知られている程度で、詳細な機構については明らかでない。本研究ではpH 4を中心とした弱酸性水溶液中のPAnの酸化還元反応および不活性化反応の機構について検討した。

2. 方法 PAnは1Mアニリンを含む2M塩酸溶液中での定電流酸化によりAu板またはITOガラス電極上に析出させた。

3. 結果 Fig.1にpH 4に調整した0.2MNaCl水溶液中でのPAnのサイクリックボルタモグラムを示す。アノード側の折り返し電位を0.3V vs. SCEに設定した場合、(a)に示すようにPAnは安定な酸化還元挙動を示した。この時の酸化体と還元体のPAn膜をEPMAにより分析した結果、pH 4ではPAnはFig.2のI \leftrightarrow IIで示されるような電解質アニオン(Cl⁻)の出入りを伴った酸化還元反応を行なうことが明らかとなった。また、種々のpHの水溶液中でサイクリックボルタムメトリーを行なった結果、PAnは強酸性水溶液中ではプロトンの出入りを伴った酸化還元反応を行なうが、電解液のpHが大きくなるにつれて徐々にアニオンの出入りを伴う酸化還元反応が支配的になり、pH 4以上ではほぼアニオンの出入りのみを伴う反応を行なうことが明らかとなった。

一方、折り返し電位を0.6Vに設定した場合には、(b)に示すように0.5V付近にFig.2のII \rightarrow IIIの反応に対応する第2の酸化ビークがみられる一方、酸化還元反応の電流は電位サイクルとともに減少し、やがてPAnは酸化還元反応の活性をほとんど示さなくなつた。このような不活性化したPAn膜は、活性なPAn膜では認められない600nm付近のプロードな吸収を示したが、この膜を強酸性水溶液中に漬けるとこの吸収帯は消失し、PAnは再びFig.1(a)のような安定な酸化還元挙動を示すようになった。このような結果から、弱酸性水溶液中におけるPAnの不活性化は、高度に酸化されたPAn(III)の窒素部位のプロトンが脱

離してIVの構造となり、再びIIIの構造にもどりにくくなることが原因であろうと考えられる。さらに、種々のpHや電位での吸収スペクトル測定の結果より、電解液のpHが大きいほど脱プロトン化反応が起こりやすく、また同じpHの水溶液中でもPAnの酸化状態が高くなるほどプロトンは多くは離れてしまい、PAnが不活性化しやすくなることが明らかとなった。

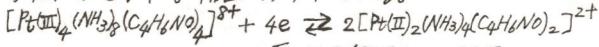


T. Hirai, S. Kuwabata, H. Yoneyama

白金ブルー吸着電極によるO₂の還元反応

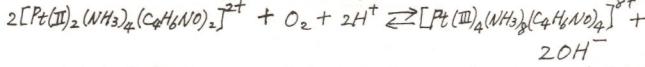
(早大・理工) 松本 和子・加藤 敏康

白金ブルーとは、Pt(II)とPt(III)を含む白金の四核錯体で、メチロリドンを配位子とする化合物については、次のような四電子反応がCTEにより確かめられている。¹⁾



$$E_f = 0.53 \text{ V vs. SCE}$$

またO₂とは次のような化学反応をする。¹⁾



このような白金ブルーの反応性を利用して、Fig.1のような機構で、O₂のH₂Oへの電気化学的還元が進行するのではないかと考え検討した。

用いた白金ブルーは、サクシンアミド酸、オキサミド酸、オロチ酸を配位子Lとする[PtLCl_{1.5}·3H₂O]₄と。

メチロリドンを配位子とする前述の錯体である。それまでの錯体の水溶液をグラッシャーカーボン電極に塗布吸着させ、CTEを測定した。一例としてオキサミド酸の白金ブルーの結果を。

Fig.2(A)に示した。O₂が存在しない場合の吸着電極のCTEは、白金錯体の水溶液のCTEと同一である。O₂飽和の0.1M H₂SO₄中では大きな触媒電流が観測される(Fig.2(A)実線)。この現象を回転リング・ディスクボルタムメトリーで測定した。グラッシャーカーボンディスクに錯体を吸着させ、白金リングは反応中に生じる可能性のあるH₂O₂を検出するため1.1V(vs. SCE)に設

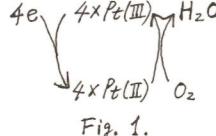


Fig. 1.

定した。結果としてH₂O₂はほとんど観測されなかった(Fig.2(B))。同様の触媒操作用は、サクシンアミド酸、オロチ酸の白金ブルーにも見られたが、メチロリドンではほとんど見られなかった。

これらの反応の電流値と回転数ωに關して、i^{1/2}とω^{-1/2}に對してプロット(Koutecky-Levichプロット)したところ、直線の傾きより反応はほぼ四電子過程で進行することがわかった。

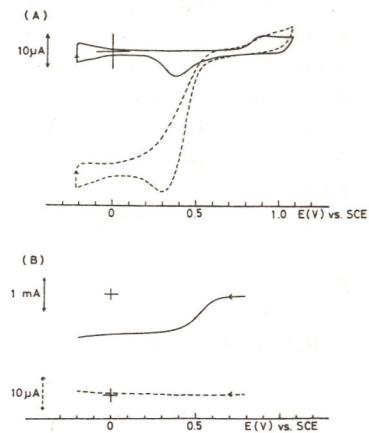


Fig. 2. (A) オキサミド酸・ブルーの0.1M H₂SO₄中でのCTE (実線; N₂下; 矢線, O₂飽和) (B) 回転リング・ディスクボルタムメトリー (実線, グラッシャーカーボン・ディスク, 矢線, 白金リング)

文献

1) K. Matsumoto et al., Inorg. Chem. Acta, 142, 59 (1988).

架橋化 P V P 薄膜への A g の電析

D305

電力中央研究所・北海道大学理学部・カンザス大学 斎木博・○嶋津克明・Theodore Kuwana

1. 緒言 ポリビニルピリジン (P V P) 薄膜でコートされた電極はポリマー修飾電極として広く使われている。たとえば私達も P V P は白金微粒子の三次元的分散のマトリックスとして有効であることを示した。しかし、酸溶液中で使用する場合には架橋化による P V P 薄膜の安定化が必要であった。架橋化は薄膜の電解液に対する透過度を変化させ、それに伴い電気化学の応答も著しい影響を受けると考えられる。本研究では A g の電析をプローブとして P V P 修飾電極の電気化学応答に対する架橋度、膜厚の効果を検討した。

2. 実験 アルミナで研磨した後、超音波洗浄したグラッシャーカーボンを基板電極として用いた。この電極上に既知量の P V P、トリアリルベンゼントリカルボキシレート、過酸化ベンゾイルの混合溶液をコーティングした後、110 °C で 6 時間加熱して架橋化を行わせた。架橋度は混合溶液の組成を変えることにより変化させた。A g の電析は 5 mM AgNO₃ - 0.5 M H₂SO₄ 中で行った。Ag/AgCl (飽和 K C I) を参照電極として用いた。

3. 結果と考察 A g の電析のサイクリックボルタムグラムを図 1 に示す。グラッシャーカーボンへの電析のピークは 330 mV に観測されストリッピングのピークは 500 mV に観測される。非架橋 P V P、架橋 P V P となるにしたがって電析のピークは負の電位方向にシフトした。架橋 P V P では正電位方向への電位走査時の電流が負電位方向への走査時の電流と交差する特徴的な挙動を示した。ストリッピングのピークはほぼ同じ電位に観測されたが、P V P では電析量の 4 分の 1 程度しかストリップさ

れなかった。また、この結果第 2 スキャンにおけるピーク電位は正電位方向へシフトしたので以下の解析では第 1 スキャンの電析ピークのみを扱った。

異なった架橋度、膜厚をもつ様々な P V P についてのボルタムグラムから、ピーク電位は架橋度の増加とともに直線的に減少すること、さらに架橋度が同一であれば膜厚に比例して減少することがわかった。ナフィオンや非架橋 P V P ではピーク電位に膜厚依存性はなかった。膜厚に依存する部分は電解質の膜内での移動に対する抵抗の増加に、膜厚に依存しない部分は架橋化によって引き起こされた P V P の構造上の変化 (疎水性の増加) に起因するものと考えられた。

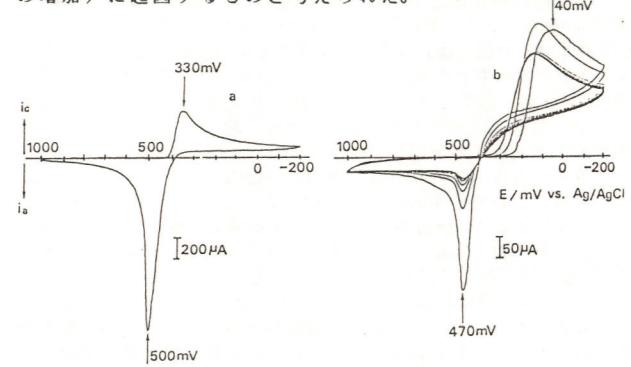


図 1 A g 電析のサイクリックボルタムグラム：(a) グラッシャーカーボン、(b) 架橋 PVP

H. Saiki, K. Shimazu, T. Kuwana

D306

オスミウム錯体単分子膜被覆電極によるハイドロキノン類の酸化

東工大総理工 杉山和人・青木幸一・徳田耕一

1. 目的 酸化スズ電極に固定した金属錯体 LB 膜をメディエーターとする水溶液中の様々な化学種の酸化反応については我々の研究室において、数々の報告がなされてきた。本研究では、種々の置換基を導入したハイドロキノンの酸化反応について、表題のオスミウム錯体との電子交換反応速度に対する置換基の効果を調べた。

2. 方法 オスミウム錯体は、Fig.1 に示すものを用いた。電極への LB 膜の固定は、40 mN/m の表面圧にて行った。測定は 25 °C にて行い、支持電解質としては、0.18 mol/dm⁻³ の硫酸を用いた。

3. 結果 例として、ニトロハイドロキノン (H₂O-NO₂) の酸化反応に対するサイクリックボルタムグラムを、Fig.1 に示す。裸の酸化スズ電極に対しては、0.8 V vs. SCE よりも正の電位においても流れる電流は小さい。しかし、オスミウム錯体 LB 膜を固定した電極においては、この錯体の酸化還元電位 (0.7 V vs. SCE) において、大きな電流がみられた。よって、この錯体 LB 膜は、ニトロハイドロキノンの酸化にたいして、メディエーターとして働いているといえる。

回転電極を用いた対流ボルタモグラムを Fig.2 に示す。裸の酸化スズ電極に対しては、0.8 V vs. SCE よりも正の電位においてもほとんど電流は流れない。しかし、オスミウム錯体 LB 膜を固定した電極においては、約 0.85 V vs. SCE 以上の電位において、限界電流が見られた。

Fig.3 は、この限界電流を Koutecky-Levich プロットしたものである。縦軸の切片から求めた電子交換反応速度は、未置換のハイドロキノンのそれに比べておよそ 1 オーダー低い。これは、ニトロ基の電子吸引効果のため、芳香環の電子密度が減少し、酸化反応が起りにくくなっている結果であるといえる。その他のハイドロキノン類のデータについては当日詳細に報告する。

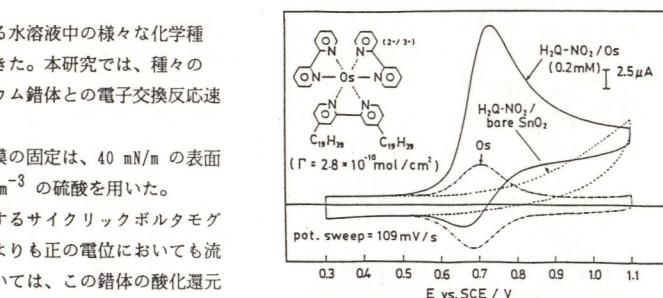


Fig.1 Cyclic voltammograms for the catalytic oxidation.

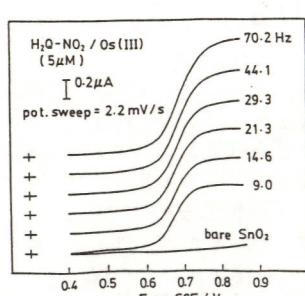


Fig.2 RDE voltammograms.

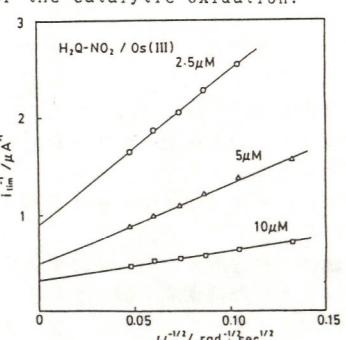


Fig.3 Koutecky-Levich plots.

K. Sugiyama, K. Aoki, and K. Tokuda

(阪大工) ○浜本貴洋、桑畑進、米山宏

1. 我々は汎用性高分子に界面活性剤や電気活性剤など、機能を有する分子をブレンドし、それを塗布した電極の研究を進めてきている。本研究では、このようにして作成した高分子修飾電極についての詳細な検討を行ない、さらに電極触媒としての応用として銅-ビリジン錯体を修飾した電極によるカテコールの電解開環酸化反応を試みた。

2. 銅-ビリジン錯体([CuPy]) 0.01M とアニオン性界面活性剤であるデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS) 0.01M およびポリスチレン(PSt, 平均分子量 176800) $6.0 \times 10^{-5} M$ を含むベンゼン溶液をグラッシャーカーボン電極上に $20 \mu l$ 塗布し乾燥させることによって作成した修飾電極を電気化学測定および定電位電解に使用した。電解液には、0.5M の支持電解質を含む水溶液または水とメタノールの混合溶液にカテコールを加えたものを使用した。

3. [CuPy]だけをPStにブレンドしたものと塗布した電極(PSt-[CuPy])を支持電解質 Na_3PO_4 を含む水溶液(pH 7) 中でサイクリックボルタントメトリーで調べるとレドックス波がまったく現れなかつたが、それにDBSをブレンドしたもの(PSt-[CuPy]-DBS)では[CuPy]のレドックスピークがはっきりと現われた。このことは、PSt中に界面活性剤をブレンドすることが[CuPy]と電極との間の電子移動を速やかに起こさせる効果を持っていることを示している。この修飾電極をカテコールと支持電解質 Na_3PO_4 を含む水溶液(pH 7) 中でサイクリックボルタントメトリーにより調べてみると +0.6 および -0.1V vs. SCE付近にカテコールと o-キノンの間の酸化還元に帰属される酸化波と還元波がそれぞれ現われる(図1-a)。一方カテコールと支持電解質 LiClO_4 を含む水-メタノール溶液中でのものでは酸化波ははっきり現われるが、還元波は大きく減少する(図1-b)。このことから水-メタノール溶液

中でPSt-[CuPy]-DBS修飾電極を用いてカテコールの酸化を行なうと不可逆な酸化反応を起こしうることが示唆された。そこで +0.4V vs. SCEで定電位電解を行ない、生成物を分析した結果、カテコールはこの電極によってメタノール存在下で開環酸化され、cis-cisムコン酸モノメチルになることが確認された(表1)。また生成された cis-cis ムコン酸モノメチルの量に対する電極上の[CuPy]のターンオーバー数は30以上と算出され電極表面に固定された銅-ビリジン錯体がこの反応に対して触媒的に作用していることが明らかとなった。これらのことより反応スキームは図2のように考えられる。

表1. 5クーロン通電後の生成物分析結果 (()内は電流効率)

MeOH/H ₂ O体積比	ムコン酸モノメチル生成量	o-キノン生成量
10/0	0 mol(0%)	$2.58 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (100%)
9/1	$2.50 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (19%)	$2.08 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (80%)
7/3	$6.98 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (54%)	$1.17 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (45%)
5/5	$7.08 \times 10^{-6} \text{ mol}$ (55%)	$1.17 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (45%)

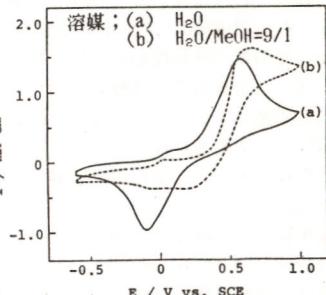


図1 PSt-[CuPy]-DBS修飾電極のカテコールを含む溶液中のサイクリックボルタモグラム

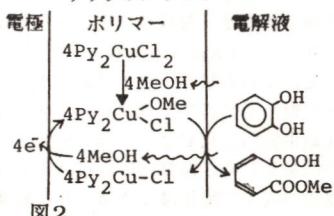


図2

T. Hamamoto, S. Kuwabata, H. Yoneyama

イオン性置換基を有するポリビニルフェロセン誘導体修飾電極の電気化学特性

(阪大工) ○河合壯、岩倉千秋、米山宏

1. 漢者らは、先に種々の置換基を有するポリビニルフェロセン(PVFS)誘導体の酸化還元電位が、フェロセンの場合と同様に、ハメット則に従い、導入した置換基の置換基定数に対して直線的に変化することを報告した¹⁾。この場合、アニオン性の置換基を導入すれば、電解質カチオンとの静電的な相互作用の強さが置換基の電子吸引性に影響を与えることが考えられる。そこで、本研究では、スルホン酸基がフェロセン部に結合したポリビニルフェロセンスルホン酸(PVFS)を合成し、そのスルホン酸基と電解液中のカチオンとのイオン対の形成およびその酸化還元電位に及ぼす影響について検討した。

2. 電気化学測定に用いた試験電極は所定の濃度(0.1~1mM モノマーユニット)のPVFSを含むメタノール溶液を平滑白金基板上にキャストすることにより作成した。電解液には、所定の電解質カチオンの過塩素酸塩($\text{ClO}_4^- = 0.1 \text{ M}$)を溶解させたメタノール-アセトニトリル(1:9)混合溶液(MeOH-AN)を用いた。

3. PVFSの酸化還元電位に及ぼす支持電解質カチオンの影響を検討するため、種々の割合の LiClO_4 と $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ (TEAP) を含む電解液中と Li^+ のかわりに Na^+ あるいは Mg^{2+} を含む電解液中におけるPVFS電極のサイクリックボルタモグラムを測定した。PVFS電極はいずれの電解液中においても電気化学的に優れた可逆性を示した。それぞれの電解液中における $(E_{pa} + E_{pc})/2$ を電解液中に含まれる金属イオン濃度の対数 $\log[M^+]$ に対してプロットした結果をFig.1に示す。このように金属カチオン濃度が中程度の領域(β領域)においてはPVFSの酸化還元電位は $\log[M^+]$ に対して60mVの傾きで直線的に変化するが、低濃度および高濃度の領域(α, γ領域)においては一定値を示した。α領域におけるPVFSの酸化還元電位(0.78V vs. Ag/AgCl)はこれまでに知

られているスルホン酸基の置換基定数から予想される酸化還元電位に一致することから、この領域におけるスルホン酸基は電離しているものと考えられる。XMAによる Mg^{2+} の定性分析の結果などから、α, β および γ 領域に相当する電解液中における PVFS の酸化還元反応はそれぞれ(1)~(3)式で表わされることが結論された。すなわち β 領域に相当する濃度の金属カチオンを含む電解液中で、PVFSの還元体におけるスルホン酸基はイオン対を形成しているが、酸化されるとこのイオン対は解離し、電解質中に金属カチオンが放出される。これは酸化体におけるイオン対の解離定数がフェリセニウムサイトのカチオン性のために、還元体における解離定数に比べてはるかに大きいことを反映している。Fig.1の結果などからそれぞれの解離定数などのパラメーターを決定した。

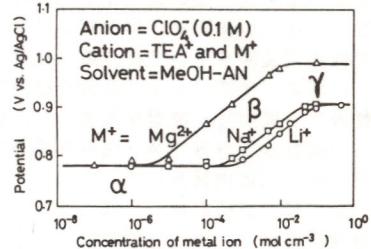
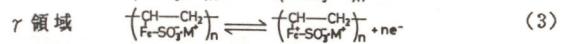
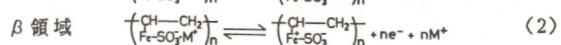
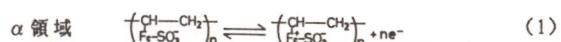


Fig.1 Plots of redox potentials of PVFS electrode against concentration of metal ions in electrolyte solutions.



1) 第28回電池討論会講演要旨集 p.135(1987).

メタロポルフィリン会合体修飾電極の電気化学挙動

(東北大工) ○沢口隆博、末永智一、内田勇、板谷謹悟

【緒言】我々は、ポルフィリン二量体モデルとしてカチオン性ポルフィリン(TMPyP)とアニオン性ポルフィリン(TPPS)による静電気的会合体の電子移動反応について検討している¹⁾。金属ポルフィリン二分子会合体の電子移動は、生体における分子集合体の機能の発現にも関連しているだけでなく、触媒反応、エネルギー変換などの応用においても興味深い。ここでは、鉄ポルフィリン二分子会合体修飾電極を中心に、酸化還元挙動及び酸素還元触媒反応について報告する。

【実験】Tetrakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin(TMPyP)及びTetrakis(p-sulfonatophenyl)porphyrin(TPPS)のFe, Cu, Mn, Co錯体は、文献記載の方法により合成した。金属ポルフィリン会合体は、カチオン性、アニオン性金属ポルフィリンを等モル量混合、攪拌して作製し、遠心分離後、水、アセトンで洗浄し真空乾燥した。会合体は酸素還元触媒及び生体系モデルの観点から4種類FeTMPyP-FeTPPS, CoTMPyP-FeTPPS, CuTMPyP-FeTPPS, MnTMPyP-FeTPPSを作製した。これらはジメチルスルホキシドに溶解させ、GC電極上に塗布・乾燥してポルフィリン二分子会合体修飾電極を作製した。

【結果】Fig.1(A)に、0.05M H₂SO₄中でのFeTMPyP-FeTPPS/GC電極のCVを示した。FeTMPyP-FeTPPS系では、FeTMPyP, FeTPPSの酸化還元電位が近く、酸化還元波は一波と観測される。他の二分子会合体もほぼ同様の酸化還元反応を行い、(1)式に対応している。

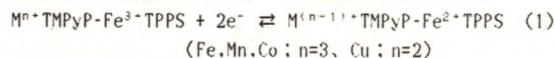


Fig.1(B)に、FeTMPyP-FeTPPS/GC電極の酸素還元のCVを示した。FeTMPyP-FeTPPSが還元されるとともに酸素還元が触媒的に進行して

いることがわかる。回転リングディスク電極を用いた検討より、酸素還元機構は-0.2V前後で異なり、酸素還元の初期段階でも酸素分子の約12%が4電子還元され水まで進行し、更にカソードではその割合は増加する。また、FeTMPyP-FeTPPS/GC電極のin situ反射吸収スペクトル(Fig.2)より、酸素還元の活性種は鉄が2価の還元体であり、初期段階では、取り込まれた酸素分子への電子移行は速く、電極からFeTMPyP-FeTPPSへの電子移行が速くなるにつれて酸素分子を取り込む反応が律速になることが示唆される。これは回転リングディスク電極の結果を支持している。以上より、FeTMPyP-FeTPPS会合体の一部がface-to-face型の4電子還元サイトとして機能していると考えられる。一方、CoTMPyP-FeTPPS会合体では2電子還元を行い、酸素還元は水まで進行しない。

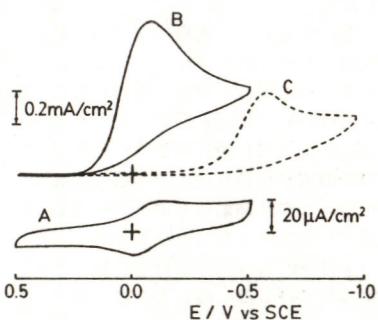


Fig.1 0.05M H₂SO₄ 中でのFeTMPyP-FeTPPS/GC電極のCV (A) N₂ sat. (B) O₂ sat. (C) GC bare

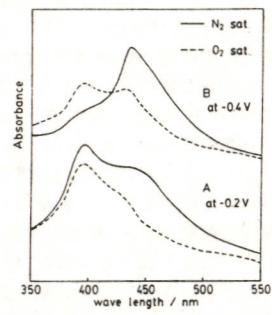


Fig.2 0.05M H₂SO₄ 中でのFeTMPyP-FeTPPS/GC電極のin situ反射吸収スペクトル

1) 第9回イレクトロ-カニックミストリ-要旨集(仙台) P.16 (1987)

T.Sawaguchi, T.Matsue, I.Uchida, K.Itaya

水溶液表面単分子膜の電気化学的その場測定

東京工業大学工学部 吉田 保隆、○藤平 正道

1. 目的 より完全な膜構造を持つ単分子膜ないしは累積膜の電気化学測定法として、我々は水平付着法によるその場測定について報告した。¹⁾この方法では電極表面を水面上の単分子膜に直に接触させた状態で電気化学測定を行うが、従来のLB膜作成装置では測定系から酸素を除去することが困難なため、用いる化合物に制限があった。そこで本研究では、密閉型LB膜作成装置を使用することによる、不活性ガス雰囲気下での単分子膜の形成及びその電気化学的その場測定について報告する。

2. 方法 協和界面化学株式会社との共同開発による密閉型LB膜作成装置を用いて行う電気化学的その場測定法の概略を図1に示す。サブフェイズ溶液及び密閉容器内をあらかじめ不活性ガスで置換し、酸素を除去した。動作電極の上下及びバリアーの移動は、容器外から磁石を用いて行った。

単分子膜形成物質として、
ビオロゲン部位を持つ両親
媒性化合物 (EPADOV)
を用い、

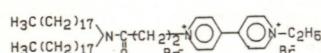
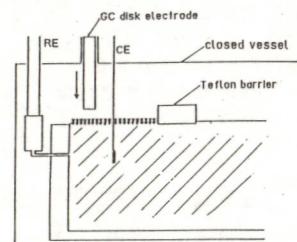


図1. 密閉型LB膜作成装置による電気化学的その場測定

Y. YOSHIDA, M. FUJIHIRA

その電気化学的挙動をサイクリックボルタノメトリーにより検討した。

3. 結果 0.02mol·dm⁻³ KClを含む水溶液上に形成されたビオロゲン誘導体単分子膜のサイクリックボルタモグラムを図2に示す。この図から、ビオロゲンの還元により生じるカチオンラジカルの二量化に基づくビークが、Epc = -0.37Vに観察された。このビークは表面圧の上昇と共に増加しており、単分子膜を圧縮するにつれてビオロゲン部位間の距離が減少し、二量化が起こりやすくなっていることがわかる。これに対して、ビオロゲン誘導体をアラキジン酸と混合したり、サブフェイズ溶液中に少量のアニオン性ポリマー（ポリビニル硫酸カリウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム）を添加し、ポリマーとビオロゲン間にイオン対を形成させると、二量化は阻害される。

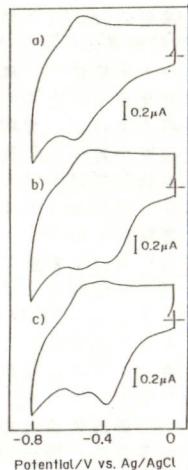


図2. ビオロゲン誘導体単分子膜のサイクリックボルタモグラム a) 5 mN m⁻¹
b) 20 mN m⁻¹ c) 40 mN m⁻¹
掃引速度: 0.1 V s⁻¹

1) M.Fujihira and T.Araki, Chem. Lett., 921 (1986).

(東北大工) 石王敦、末永智一、板谷謹悟、内田勇

[緒言] $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体LB膜を電極上に一層付着し、そのelectrogenerated chemiluminescence(略してECL)挙動の基本的特性を検討し、oxalateイオンへの適用を試みた。このECLは、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体を電子の行いとしたoxalateイオンの酸化、及び生成した $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体の1価体と3価体の衝突に基づく。従って電極上に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体を単分子固定することにより $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体の利用効率、応答速度の増大が期待できる。

[実験] C_{12} のアルキル鎖を2本持つ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 誘導体を用い、その単分子膜を $20\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ で SnO_2 電極上に1層付着させた。発光強度の測定には分光蛍光光度計(日立、850型)又はフォトカウンタ(浜松エレクトロニクス、C767型)を使用した。

[結果] Fig.1-(a)にはoxalate不在下、 0.5M NaClO_4 中の $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ LB膜修飾 SnO_2 のCV(0.1V/s)を、またFig.1-(b)、(c)には 10mM oxalate存在下での同溶液中、同電極のCV及び発光強度-電位曲線を示す。 1.0V 付近より発光は起り、これは酸化波の立ち上がり電位と一致しoxalateイオンの $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体による

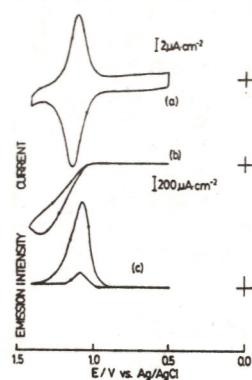


Fig.1 (a) CV of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ LB film modified SnO_2 in 0.5M NaClO_4 , (b) with addition of $10\text{mM Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, (c) Light intensity vs. potential profile.

A.Ishio,T.Matsue,k.Itaya,l.Uchida

キャラティックな酸化電流が確認される。

Fig.2に発光強度とpHの関係を示す。低pH領域で発光強度が弱いのは、このpH領域で生じるラジカル HCO_2^- は高pH領域で生ずるラジカル CO_2^- に比べ還元力に劣るためと考えられている。高pH領域での発光強度の低下は、酸素発生又は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ と OH^- の反応により $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の酸化が阻害されるためと考えられる。次にpH4広域緩衝溶液中で、 $0.5\text{V} \rightarrow 1.2\text{V} \rightarrow 0.5\text{V}$ と 0.5V/S で電位走査させた時の最高発光強度と

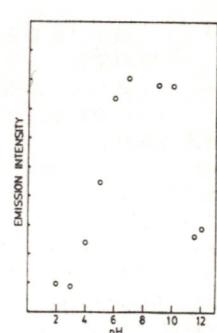


Fig.2 Dependence of the light intensity on the pH.

$1 \times 10^{-6}\text{M}$ から $1 \times 10^{-4}\text{M}$ の範囲で良好な直線性を示す。病理学的に重要な濃度範囲は 10^{-4} ~ 10^{-6}M であり、その要求に十分答える。 $1 \times 10^{-4}\text{M}$ での測定を行った後再びoxalate-freeの溶液で測定すると発光強度は元のレベルに戻り、吸着等の影響は見られない。比較のためナフキン/ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修飾電極における発光挙動を測定したところ、特に発光強度の点で大きな優位性が認められた。

Fig.3 Dependence of light intensity on oxalate concentration.

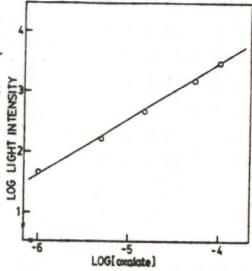


Fig.3 Dependence of light intensity on oxalate concentration.

導電性ポリマーからポリビニルカルバゾールへのキャリヤ注入

東工大・工・像情報

海老根俊裕・久保いずみ・半那純一・○小門 宏

最近、電子写真感光体に有機物系材料の進出が著しい。通常これらはアルミニウムドラム上に塗工され、ドラム自体が電極として働く。しかし、金属電極と有機ポリマー分子間の接合の問題は一般的には決して簡単ではない。演者らは、導電性高分子として知られるポリビニルの電極として用い、金属電極ではみられない新しい特徴が現れることを期待して、正孔輸送能力があるポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)中の電流特性につき実験したところ、ポリビニルの吸収光によって正孔注入が促進される現象が観測した。今回は、光感度に与える電極のポリマー材料の影響について実験した。

用いた導電性ポリマーは、すべて定電流電解重合法によつてITO(Indium-Tin Oxide)上に堆積した。膜厚は $1,000\text{Å}$ 以下である。その上に、PVKをスピンドルコートにより数 μm に塗布して、試料とした。電流測定は主に電子写真モード(コロナ帯電を与えた後、暗時、光照射時の表面電位の減衰を測定)で行った。PVK表面を負帯電したときの結果を表1に示す。

polymer(conductivity)	corona acceptance	photodecay
polypyrrole ($10\text{S}/\text{cm}$)	200V	1.4V/s
poly-3-methylthiophene (20)	78	0.0
polythiophene(10^{-7})	1025	66.5
polyaniline (10^{-7})	900	216

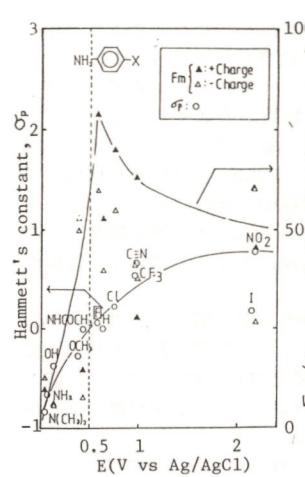


図1 p-置换アニリンからのポリマーにおける光メモリー効果(右軸)の大きさ、モノマーの酸化電位(横軸)およびハムテット定数(左軸)に対するプロットである。

1の対応が認められ、メモリーが電極からの光注入によって引き起こされることを確実である。

ここで、光減衰とは、電極ポリマーが吸収する 470nm 以下の波長光を与えたときの表面電位の減衰速度であつて、電極からの光による正孔注入の速度を表している。ポリアニリンは比較的導電率が低いが、特異な性質を示し、光照射の効果が光遮断後も持続するいわゆるメモリー効果を発現して照射後數十時間にわたって導電性が低下したままになる。アニリンの置換基によって感度は変わり、p-フルオロアニリンから重合した膜が表1のポリアニリンの値の3倍程度の感度を示した。多くのアニリン置換体についての光感度を、モノマーの酸化電位に対して図1にプロットした。なお、光減衰の速さとメモリーの大きさの間には明確に1対

(山梨大工、北大理)

渡辺 政広、○高橋 健、喜多 英明

(緒言) 膜中に触媒を分散させたSPE電極 [1,2]は、メタノール燃料電池の一方式である。この電極では、メタノールアノードの経時変化が極めて少ない。一方、渡辺らは高活性なRu ad-atom白金触媒、Ru-Pt合金等の製法とそれを用いた硫酸電解液高性能BFE型メタノールアノードを開発してきた[3]。

本研究は、この電極において、触媒表面をNafion被膜で被覆し、経時変化のより少ない高性能電極を開発することを目的とした研究の一環である。

(方法) 作用極に、平板の回転ディスクPt電極を用いた。Nafionのメタノール溶液にこれを侵した後、500 rpmで回転させNafion薄膜を形成させた。その膜厚は、Nafion溶液の濃度により制御した。Ru ad-atom白金触媒は、白金電極へのRuの電着により作製した[4]。

(結果) 図1に膜作製時のNafion溶液濃度の異なる単味白金電極の分極特性を示した。一定のターフェル勾配のまま、初めNafion濃度(膜厚)の増大と共に分極は低下し、極大特性を示すことが分かった。

Nafion濃度と活性との関係をRu ad-atom電極の結果と共に図2に示した。いずれも最適な膜厚が存在し、膜が存

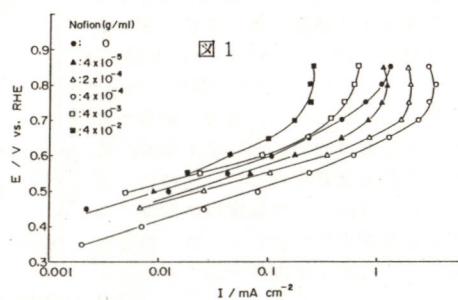


図1

在しない場合の数倍の特性が得られることが分かった。単味白金とそれを最適Nafion膜で被覆した電極の経時変化を図3に示す。Nafion膜で活性化された触媒の活性はほとんど低下しない。この結果より、従来開発してきた担持触媒に直接またはBFE型電極に成型後、Nafionを含浸などの方法で適当量被覆することにより、電極の高性能化が図れることが明らかになった。

- 1) A. Katayama-Aramata, H. Nakajima, K. Fujikawa, H. Kita, *Electrochim. Acta*, 28(1983)777.
- 2) A. Aramata, R. Ohnishi, *J. Electroanal. Chem.*, 162(1984)153
- 3) M. Watanabe, M. Uchida and S. Motoo, *ibid.* 229(1987)395
- 4) M. Watanabe and S. Motoo, *ibid.* 60(1975)267

Masahiro Watanabe, Takeshi Takahashi, Hideaki Kita

カルボン酸アニオンをドープしたポリビロール膜の導電性の制御

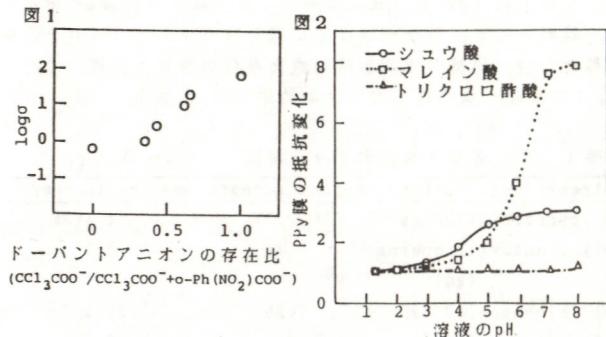
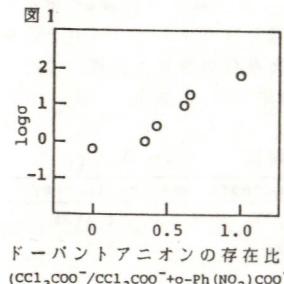
(阪大工) ○中村二朗、桑畑 進、米山 宏

1. 導電性高分子を電子素子などに応用していくことを目指して、その導電性を任意に制御する研究が最近注目されている。我々はポリビロール(PPy)膜について、そのドーバントアニオンのpK_aの大きいものほど膜の抵抗が大きくなることを、これまでの研究により明らかにした。本研究では、このような現象を応用し、pK_aの異なる2種類のアニオンをPPy膜に同時にドープすることによる膜の導電性制御の可能性ならびに、2つのカルボン酸基をもつアニオンをドープしたPPy膜を調製し、膜の導電性を種々のpHの水溶液中に浸漬することによって自由に変化させうる可能性を検討した。

2. PPy膜は、0.1Mビロールと各種カルボン酸アニオン20mMが存在する水溶液中で定電流電解酸化により調製した。本研究で使用したカルボン酸アニオンは、トリクロロ酢酸アニオン(pK_a 0.7), o-ニトロ安息香酸アニオン(pK_a 2.2), シュウ酸アニオン(pK_{a1} 1.2, pK_{a2} 4.3), マレイン酸アニオン(pK_{a1} 1.9, pK_{a2} 6.2)である。PPy膜の導電率は、四探針法により測定した。

3. 図1は、o-ニトロ安息香酸アニオンとトリクロロ酢酸アニオンの両方を同時にドープしたPPy膜の導電率を、両者のドーバントアニオンの存在比に対してプロットしたものである。pK_aの大きいo-ニトロ安息香酸アニオンだけがドープされたPPy膜の導電率は非常に低いが、トリクロロ酢酸アニオンの存在比が増すと導電率は上がっていく。このことによりPPy膜中にpK_aの異なる2種のアニオンをドープさせ、その存在比を変化させることによってPPy膜の導電率を任意に制御できることが明らかとなった。

図2は、シュウ酸モノアニオン、マレイン酸モノアニオンおよびトリクロロ酢酸アニオンをドープしたPPy膜の種々のpHの水溶液中で測定した抵抗をpH1.4で測定した値を基準としてそれに対する相対比として溶液のpHに対して示したものである。トリクロロ酢酸アニオンをドープしたPPy膜の抵抗は水溶液のpHが変化してもほぼ一定であったのに対して、シュウ酸モノアニオンをドープした膜ではpH4付近、マレイン酸モノアニオンをドープした膜ではpH6付近で大きな抵抗変化が見られた。このことは、シュウ酸ジアニオンのpK_aが4.3、マレイン酸ジアニオンのpK_aが6.2であることを考慮すると、その前後でドーバントアニオンがモノアニオンからジアニオンに構造が変化し、その結果PPy膜の抵抗の変化をもたらしたと思われる。



J. Nakamura, S. Kuwabata, H. Yoneyama.

ポリビロール中への TiO_2 微粒子の取り込み

阪大工 ○川合勝博、米山 宏

目的 導電性高分子の高機能化に関して機能性のアニオンをドーパントとして取り込ませる研究や金属塩のアニオンをドーパントとして取り込ませた後に、これを還元してPtやFeを取り込んだものとする研究が報告されている。本研究ではこれまでに検討されたことのない酸化物微粒子を取り込ませる方法についてポリビロールへの TiO_2 の取り込みを対象として検討した。

方法および結果 ホールスカベンジャー存在下で TiO_2 粉末に光を照射すると TiO_2 粒子が負に帯電することが知られている。そこでエタノールをホールスカベンジャーに用い、エタノール中に TiO_2 微粒子（アロエジエル社製p-25）2.5mMとビロール 0.1Mを加えたものを光照射し、白金電極間に高電圧を加えて $1mAcm^{-2}$ で定電流を通じた（表run1,2）。この場合ビロール膜の成長はみられず、 TiO_2 生成膜の表面に付着している程度であった。ビロールをホールスカベンジャーに用いてアセトニトリル溶媒中で同様な実験を行っても（run3）膜の成長はすぐに停止した。電解質としてよく用いられる無機塩が存在するとポリビロール膜の成長が見られることが良く知られているので、これらの電解質を微量に存在させて、同様な実験を行った（run4-6）。その結果5mM Na_2SO_4 存在下では、ビロールもしくは水がホールスカベンジャーとして働いて、 TiO_2 微粒子を取り込んだポリビロールの厚膜が生成することを見出した（run7）。

TiO_2 微粒子の表面が負に帯電するような溶液条件を選定すれば、これを光照射しなくてもポリビロール膜中に取り込ませうる可能性がある。そこで、光照射なしに、pH9の水溶液中にビロールと TiO_2 を共存させて電解重合を試みた（run8）。しかし、きわめて薄い膜しか生成せず、 TiO_2 の取り込みも確認できなかつた。しかし 5mM

Na_2SO_4 水溶液中にビロールと TiO_2 を共存させて電解すると（run9）、 TiO_2 を取り込んだち密な膜が生成することが見出された。この溶液では光照射をしても膜が生成したが、光照射の効果はあまりないものと判断される。反応機構の詳細は今後の課題であるが、 SO_4^{2-} が TiO_2 微粒子が表面に吸着して安定な負電荷を与え、これにより TiO_2 微粒子が電解液中に微量に存在する SO_4^{2-} と競争して取り込まれながらポリビロール膜の成長が起こるものと考えられる。

	溶媒	その他の条件	膜の形状	TiO_2 の有無
1	イソノール	光照射	フィブリ状薄膜	表面上のみ
2	イソノール：水=1:9	光照射	薄膜	—
3	アセトニトリル	光照射	薄膜	—
4	イソノール	光照射+5mM LiClO ₄	roughな膜	表面上のみ
5	水	光照射+5mM LiClO ₄	roughな膜	微量
6	水	光照射+5mM K ₂ HPO ₄	薄膜	—
7	水	光照射+5mM Na ₂ SO ₄	ち密な厚膜	有
8	イソノール：水=1:9	光照射なし (pH 9)	薄膜	—
9	水	光照射なし +5mM Na ₂ SO ₄	ち密な厚膜	有

K. kawai, H. Yoneyama

ブルシアンブルー二次電池の反応特性

(東学大、理研) 岡田徳男, 寺谷敏介, 田矢一夫, 金子正夫

1. 高分子量多核型錯体であるブルシアンブルー(PB)は、正・負両電荷の貯蔵体として機能することを報告してきた¹⁾。このPBを両極活性質に用いたPB/Nafion/PB三層膜二次電池の反応特異性を見いだしたので、両極PBのレドックス反応をサイクリックボルタグラム(CV)及び可視吸収スペクトルにより調べ、二次電池特性との関連を検討した。

2. 二次電池特性やCVと同時に両極PBの吸収スペクトル変化を測定するため、Fig.1に示したセルを構成した。PB($Fe^{3+}/2+$ 錯体)は10mMベルリングリーン(BG, $Fe^{3+}/3+$ 錯体)水溶液よりITO電極上に定電流電解還元法により薄膜化した²⁾。電解質膜には、 K^+ を含む電解質水溶液を吸着したNafion膜を用いた。

3. PBはCN基をはさんだ $Fe^{3+}/2+$ の混合原子価錯体で、単位格子の組成は、 $Fe^{3+}_4[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}_3$ で表される。PBは可逆的にBGに酸化され(BG/PB, $E_{\theta} = 0.875V$ vs. Ag/AgCl)、還元でまた $Fe^{2+}/2+$ のブルシアンホワイトに還元される(PW, PB/PW, $E_{\theta} = 0.185V$ vs. Ag/AgCl)。PB膜二次電池は起電力690mV、繰り返し充放電が可能で、充放電効率90%以上であった(Fig.2)。しかし条件により、繰り返し充放電で特性が劣化した。これは、PB二次電池の両極間電位差を-1.4~1.4Vの間で連続的に変えたCV(Fig.3)において電位0V付近に現れるレドックス波に起因する。電位±0.7Vに現れる

レドックス波はPB二次電池の本来の反応(BG/PB:PB/PWレドックスセル)に相当する。電位0V付近の両極反応は、可視吸収スペクトルの検討から、PB/PWのレドックス対のみによる酸化・還元であることが確認され、これが特性劣化の原因である。特性劣化した電池でも、PB被覆量が過剰な側を陽極にとり、片側(0~1.4V)のみの電位掃引により、本来の特性への回復がみられた。このように陽極PBを過剰に用いることにより安定な特性のPB二次電池が構成される。

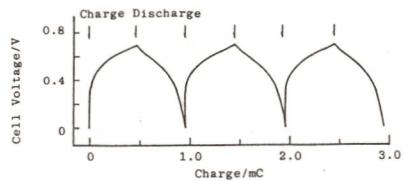


Fig. 2 Charge-discharge characteristics of PB film battery, ITO/PB/Nafion(1M KCl)/PB/ITO.
PB film area; 0.2 cm².

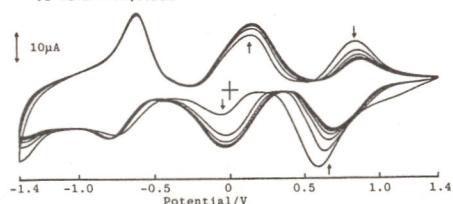


Fig. 3 Cyclic voltammograms of PB secondary battery,
PB/Nafion/PB. Scan rate 10mV/s.

1) K. Itaya, V. D. Neff, Acc. Chem. Res., 19(1986)162.

2) M. Kaneko, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 24(1986)435.

(学習院大学理学部) ○岡野光俊・戸田敦子・持田邦夫

1. 導電性高分子の中にあってポリピロールは、その安定性やフィルム形成能において大変優れている。我々は、4 B族有機金属置換基をポリピロールに導入し、その特性の変化について調べている。

2. N-トリメチルシリルピロール(I)はFressendenらの方法に従いピロールとヘキサメチルジシラザンの反応により合成した。N-トリメチルゲルミルピロール(II)、N-クロロメチルジメチルシリルピロール(III)、N-ベンタメチルジシリルピロール(IV)は、新規化合物でありピロールカリウムとハロゲン化物との反応により合成した。ガスクロ、NMR、IR、MSにより構造を確認した。

電気化学的測定および電解重合は、 0.1 mol dm^{-3} のテトラブチルアンモニウムバーコロレートを含むアセトニトリル溶液に、約 0.1 mol dm^{-3} のモノマーを溶解した溶液で行った。

3. これらのモノマーは、99%アセトニトリル溶液中では系内の水と反応して、ピロールとシロキサンまたはゲルマノキサンとに分解することがガスクロにより明らかになった。ピロールと置換ピロールとでは置換ピロールの方が酸化電位が高いので、ピロールの共存下では置換ピロールの電解重合はできない。そこで以後はカルシウムヒドリドにより乾燥させたアセトニトリルおよび真空乾燥させた支持電解質を使用した。

(I) - (IV) の酸化電流の立上がり電位は、+0.85, +0.85, +1.00, +1.20 V vs. SCEであった。酸化により電極上には重合体が得られた。ポリマーでは、鮮やかな膜の色変化を伴つ

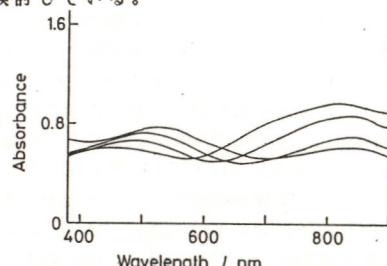
たドープ・脱ドープ電流が観測された。ドープ状態では青から青緑、脱ドープ状態では黄色、これらの中間の電位で赤味を帯びた色を呈した。この赤い色は、従来のポリピロールやアルキル基によって置換されたポリピロールでは観測されたことのないものである。ポリ(I)-ポリ(IV)のアノードピークは、それぞれ+0.25, +0.10, +0.30, +0.20 V vs. SCEであった。

XPSによる分析の結果、高分子中におけるシリコンおよびゲルマニウムの存在が確認された。バラトルエンスルホン酸ナトリウムを支持電解質として用いた場合には、ポリピロールの場合と同等に強いフィルムが得られた。また、電導度の測定では、どのポリマーに関しても数十ジーメンスの値がえられ、この点についてもポリピロールと同等であった。現在、電導度の温度依存性について検討している。

図にポリ(III)の吸収スペクトル

の電位依存性を示す。
800 nm, 500 nm, 250 nmあたりに三つのピークが見られた。通常のポリピロール系重合体では、500 nm付近のピークが速やかに減少するが、今

Fig. Absorption spectra of poly(*N*-chloromethylidimethylsilylpyrrole)回は異なった。



Okano Mitsutoshi, Toda Atsuko, Mochida Kunio

SPE膜電極の反応に伴なう構造変化－走査型トンネル顕微鏡による追跡

(北海道大学理学部) ○魚崎浩平 喜多英明

1. 固体高分子膜(SPE)電極は燃料電池や水電解用電極として検討が行われている。SPE電極の活性は用いるSPEや電極金属の種類さらに金属の析出方法に大きく依存し、また反応の経過とともに変化する。この活性を議論する上で金属の表面構造に関する情報は非常に重要である。本研究では固体表面の構造を簡便かつ高い分解能で観察できる手段である走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いてSPE電極の表面構造と、その反応にともなう変化を追跡した結果について報告する。

2. 用いた走査型トンネル顕微鏡はDigital Instruments社製のNanoScope Iであり、直径0.025mmのPt(80%) - Ir(20%)あるいはW探針を取り付けた円筒型ピエゾに電圧を印加することによりXおよびY方向の走査とトンネル電流を一定に保つためのZ方向の変化を行なわせた。XおよびY + Z信号をストレージオシロスコープ(菊水電子、COS5020-ST)に出力した。SPEとしては種々のタイプのナフィオンを用いた。金または白金を真空蒸着または化学析出法により膜の両面に析出させ電極とし、両極間にかける電位を走査し、酸化物の生成と還元さらに水電解を行なわせ、これにともなう膜上面の電極表面の構造変化をSTMで追跡した。

3. 図1はナフィオン117の上に真空蒸着した金のSTM像である。直径約20~30nm、高さ約10nmのドーム状の構造が見られる。これは他の基体の上に真空蒸着した金について報告されている構造に非常に似ている。また図2はナフィオン324の上に塩化金酸をヒドラジンで還元して析出させた金の表面構造であ

る。真空蒸着したものに比べて構造単位が大きく、また段差也非常に大きいことがわかる。これらの表面構造の違いと反応性の関連については今後の課題である。次に図1の膜について両面の金の間の電位を+2200mVと-2200mVの間100mV/秒で走査した。走査の進行にともなって金の酸化層の還元に要する電気量が増加した。これは実面積の増加を意味するが実際、走査後のSTM像(図3)は構造単位が小さくなり、切れ込みが深くまた鋭くなっている様子



図1 ナフィオン上に真空蒸着した金のSTM像

$V_t = -36 \text{ mV}$: $I_t = 0.58 \text{nA}$

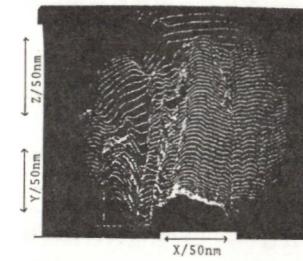


図2 ナフィオン上に化学析出させた金のSTM像

$V_t = +19 \text{ mV}$: $I_t = 0.42 \text{nA}$

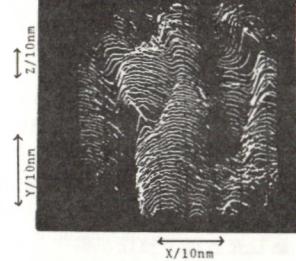


図3 図1の金の電位走査後のSTM像

$V_t = +14 \text{ mV}$: $I_t = 0.59 \text{nA}$

K.Uosaki H.Kita

1. 緒言 Long Optical Path Length Thin Layer (LOPTL) スペクトロエレクトロケミストリーは1983年にKuwanaによって開発された。図1に示す様にThin-Layer (A) 中の電解液に電極面と平行な光を透過させることにより電解液中の物質の定量、定性を行うことが出来る。電極面積に対して電解液容量が小さいため、 10^{-11} mol程度の濃度変化を電気化学測定と同時に吸光度変化として直接観測し得る。本研究では同手法のポリマー修飾電極系への応用を試みた。従来、膜内の電荷移動、物質移動及び界面での電荷移動過程などの検討は主に電気化学的手法により行われてきた。本手法は膜/溶液界面における物質の透過過程、電荷移動過程の検討に有効であると考えられる。本報ではナフィオン・金属錯体系についての結果を報告する。

2. 実験 鏡面研磨したグラッシーカーボン上にコーティングしたナフィオン薄膜（膜厚 $0.6\mu\text{m}$ ）を電極として用いた。この電極を一昼夜 $[0s(\text{bpy})_3]^{2+}$ 溶液中浸漬させた後、セルに固定し実験を行った。Thin Layer 中への溶液の出し入れは、真空排気、窒素ガスによる加圧によって行った。使用したセルのThin Layerの容量は $10\mu\text{l}$ 、

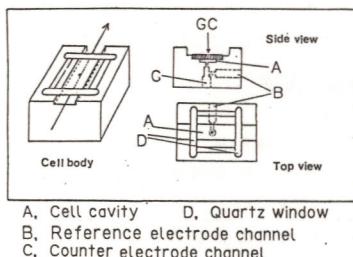


図1 LOPTL Cell

厚さ $150\mu\text{m}$ 、光路長は 1.0cm である。支持電解質には硫酸ナトリウム、参照電極にはSSCEを用いた。

3. 結果 $[0s(\text{bpy})_3]^{2+}$ で飽和した電極の電位走査時の電流と $[Ru(\text{bpy})_3]^{2+}$ の吸光度変化を図2に示す。電流は主に膜内種の酸化還元による。高電位側での吸光度の大きな変化で示される溶液種の酸化還元は膜内種の酸化還元に比べ速く終了する。また、 0.90 V で電極を保持すると再び負方向へ電位走査した時の吸光度が初期値より増加したことから酸化されることによって $[0s(\text{bpy})_3]^{2+}$ が膜から溶液に溶出することが分かった。低電位側における吸光度の緩やかな減少は溶出し還元された $[0s(\text{bpy})_3]^{2+}$ の再挿入に基くと考えられる。

K. Shimazu, K. Murakoshi, H. Kita, T. Kuwana

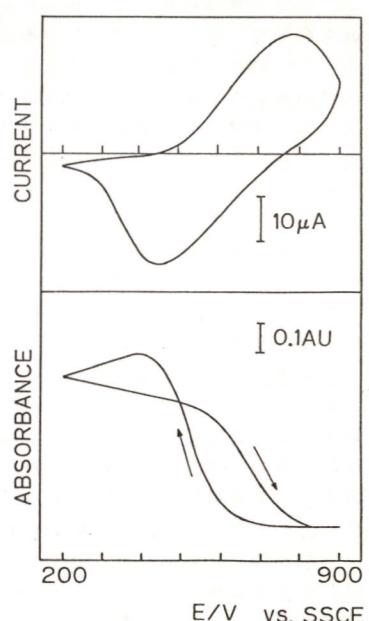


図2 オスミウムのビビリジル錯体-ナフィオン電極のサイクリック voltammetryと溶液中の $0s[\text{bpy}]_3^{2+}$ の吸光度変化

ポリビロール膜へのアニオンドーピング過程

D325 L O P T L スペクトロエレクトロケミストリーによる検討
北海道大学理学部 ○村越敬、嶋津克明、喜多英明

1. 緒言

ポリビロールへのアニオンのドーピング、脱ドーピング過程の検討は種々の電気化学測定法により行われている。しかし、アニオンの動きを直接測定した報告はラジオトレーサー法や回転リングディスク電極による例があるが非常に限られている。前報 [1] で報告したようにLOPTLスペクトロエレクトロケミストリーは溶液種の膜への透過過程、膜内種の溶液への脱離を直接測定出来る。従って、ポリビロールへのアニオンドーピング過程の検討に有用な手法であると考えられることからその適用を試みた。

2. 実験

セルおよび装置は前報と同じものを用いた。ポリビロールはグラッシーカーボン電極上にビロール (0.1M) を定電流重合 ($0.13\text{-}0.23\text{mA cm}^{-2}$) して調製した。重合および電気化学測定は 0.1M LiClO_4 または Na_2SO_4 水溶液中で行った。一部の実験では $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ などの金属錯体をさらに加えた溶液中でポリビロールを成膜させた。重合時の電気量から見積った膜厚は $0.07\text{-}1.4\mu\text{m}$ であった。電位走査、ステップに対する電流、吸光度の応答を測定した。

3. 結果

ClO_4^- や SO_4^{2-} は紫外可視領域に吸収ピークをもたないため吸収のある金属錯体アニオンのドーピングを検討することとした。 LiClO_4 水溶液中で重合したポリビロールは $0.4\text{mM K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ - 0.1M LiClO_4 中での電位走査時に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/-3-}$ の酸化還元に基

づく電流ピークと吸光度変化を与えたが、ドーピングによる吸光度の減少は観測されなかった。 $0.05\text{M Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 中でも吸光度の変化は見られなかった。これらの結果は金属錯体のドーピングが極めて遅いことを示す。次に $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ を含む溶液中で重合した膜を用いた。 $-0.6\text{~}-0.6\text{V}$ の電位走査では吸光度の変化は見られなかつたが -1.0V まで走査するか、 -0.6V に保持することにより吸光度は増加した。図は

-0.6V での保持時間に対するスペクトルの変化を示す。吸光度の変化は重合時に溶液の組成をもとに取り込まれると予想した場合の $\text{Co}(\text{bpy})_6^{3+}$ 量にほぼ対応した。この様に金属錯体の（脱）ドーピング速度は予め錯体をドープした膜においても遅いことがわかった。

[1] 嶋津、村越、喜多
Kuwana, 電化 55 大会 (1988)

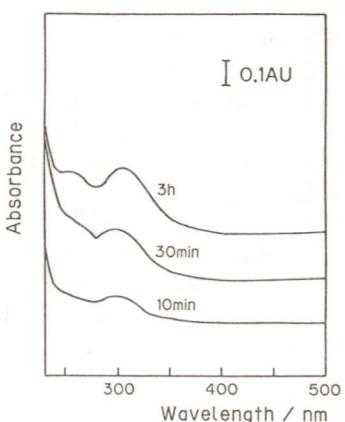


図 -0.6V に保持した時の $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ のスペクトルの経時変化

K. Murakoshi, K. Shimazu, H. Kita

プラズマ処理によるナフィオン薄膜の改質化

北海道大学理学部 ○嶋津克明、喜多英明

1. 緒言 電極触媒、センサーとしてのポリマー修飾電極の機能を最適化するにはポリマーの透過度を制御することが重要である。本研究ではRF-プラズマ処理によってナフィオン薄膜の透過度の選択性を向上させた結果について報告する。また、プラズマ処理ナフィオン薄膜のキャラクタリゼーションも行った。

2. 実験 アルミナにより鏡面に研磨したグラッシャーカーボン電極に膜厚 0.6μm のナフィオンを 1% 溶液からコーティングした。プラズマ処理は 150mTorr の Ar 気流中で 10-60 秒間行った。ナフィオン薄膜の透過度は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ および 1,1'-ジカルバジメチルフェロセン (DHMF) について調べた。電気化学測定に先だって電極をこれらの金属錯体溶液 (1mM) に 24 時間含浸させた。支持電解質には NaSO_4 (0.2M) を用いた。

3. 結果と考察 金属錯体溶液中で測定した未処理のナフィオン薄膜のサイクリックボルタムグラムにはいずれの場合も金属錯体の酸化還元にもとづくピークが観測されこれらの金属錯体が膜を透過し得ることを示す。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ の場合、プラズマ処理すると処理時間が 10 秒でもピーク電流は著しく小さくなり 20 秒以上の処理ではピークは観測されない。一方、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ では処理時間とともにピークはプロードになるが 60 秒処理しても膜への透過は進行する。また、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ と DHMF ではピークの電流、形にプラズマ処理 (40 秒迄) の効果はなかった。20 秒処理したナフィオン薄膜を $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ と $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ の混合溶液に含浸した後のボルタムグラムには $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/-3+}$ のピークのみが観測され選択的透過が行われたことを示した。

K. Shimazu, H. Kita

プラズマ処理したナフィオン薄膜について行ったキャラクタリゼーションの結果を未処理の薄膜に対する相対値で表 1 に示した。プラズマ処理をしても薄膜の総量は殆ど変わらないが膜厚は約 30% 減少し、メタノールに対する溶解度も著しく減少する。これらの結果はプラズマ処理により架橋化が起こり薄膜がより密の構造になったことを示す。 $-\text{SO}_3^-$ に帰属される赤外吸収ピーク強度および H^+ 、 Na^+ に対するイオン交換容量はプラズマ処理に依らず一定であった。また、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ の膜内での見かけの拡散定数は処理時間に依らず一定だったが、溶液から薄膜への透過速度は 10 秒処理で 1/2、60 秒処理で 1/25 となった。この様に短時間処理したナフィオン薄膜はもとの重要な性質を損なわず選択透過性を示すことが明らかになった。

表 1 プラズマ処理したナフィオン薄膜のキャラクタリゼーション (注)

	10秒処理	60秒処理
メタノールに対する溶解度	--	ca. 0.5
薄膜の総量	--	0.97
膜厚	0.85	0.72
イオン交換容量	1.0	1.2
溶液からの透過速度 ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$)	0.46	0.04
D_{app} ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$)	1.1	0.75

(注) 数値は未処理のナフィオンに対する相対値

白金微粒子を固定したカーボン電極

神奈川大工 ○松本清夫、長坂太郎、新井五郎、安盛岩雄

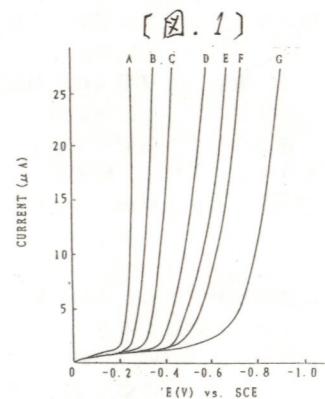
1. メルカブトヒドロキノンの電解重合によって得られる導電性ポリマー、ポリ(メルカブト-カーベンゾキノン) (SQE) は、錯体形成およびメルカブトヒドロキノンによる白金を固定し、電解還元法により白金粒子の成長を試み、粒子の大きさと水素発生電位との関係を検討した。

2. SQE は、基板電極にグラッシャーカーボン電極を用い、定電位電解法 (+0.5 V vs. SCE, 30 min) で作製した。生成した SQE の表面部にメルカブト基、2-メルカブトヒドロキノンあるいは4-メルカブトヒドロキノンを付加導入し、メルカブトヒドロキノン錯体形成により白金を固定した。純水十分に洗浄した後、ESCA 法で白金の固定を確認した。また、白金微粒子の成長過程は、SEM 法で測定した。また、水素発生電位と粒子の大きさとの関係は、これら白金を固定した修飾電極を作用電極とした還元ボルタムモグラフ法によりおこなった。

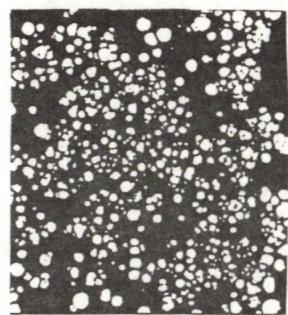
3. いずれの場合も、電解還元により粒子の成長が認められた。メルカブトヒドロキノン錯体形成直後の白金粒子は、SEM 写真で正確でない程小さなものが多かったが、白金の固定を示す水素発生電位の貴方向への移行が認められた。4-メルカブトヒドロキノンで固定した白金の場合、ヘキサクロロ白金(IV)酸カリウムを含む 1 M H_2SO_4 濃度中で -0.1 V vs. SCE で 1 分間還元後、粒径 0.1 ~ 0.5 μm の球状粒子が SQE 中に高分散化して成長していることが認められた。粒子の成長速度は、2 種のヒドロキノン錯体形成による白金錯体修飾電極が異なる傾向を示した。

K. Matsumoto, T. Nagasaka, G. Arai, I. Yasumori

一方、白金メルカブトヒドロキノン電極では、不定形の白金が成長する現象が認められた。図 1 には、2-メルカブトヒドロキノン-白金錯体 (10 min 還元) 修飾電極のボルタムモグラムと pH 変化 ((A) 1 M H_2SO_4 , (B) 0.2 M KCl + 0.2 M HCl (pH 1) Britton-Robinson 缓衝液の (C) pH 2, (D) pH 3, (E) pH 4, (F) pH 5, (G) pH 6) を示した。また図 2 には、4-メルカブトヒドロキノン-白金錯体 (10 min 還元) の SEM 写真を示した。粒子の成長は、電解時間 5 分以内ではそれが独立して進行するが写真によると 10 分以上になると、粒子間の寸隙がせんなり、一部に合体するような現象が現われた。



[図. 1]



[図. 2]

陽極酸化処理による HPLC 電気化学検出器の高感度化 (I)

D328

デノバミンの酸化反応に対する活性化効果

(田辺製薬・分析化学研)○安田全宏, 国仙谷良男, 津曲喜雅, 西山巖, 柿本年雄, 清水謙治

[目的] グラッシャーカーボン電極の陽極酸化処理にはリン酸塩、クエン酸塩溶液等が主に用いられ、電極表面にリン酸基、カルボニル基等が導入されると言われている。今回、四級塩を添加した酢酸塩溶液中で酸化処理を行うことにより、当社開発の強心薬であるデノバミンの酸化ピーク電流が増大することが判明したので報告する。

[実験方法] 電極の活性化は 1 mM デノバミン溶液 (pH 6.2 酢酸塩緩衝液) のボルタモグラムを北斗電工製 HA-501 型ポテンショスタット、HB-104 型ファンクションジェネレーター、グラッシャーカーボン電極は柳本製作所製 GC-P2 (直徑 3 mm ディスク型) を用いて測定することで評価した。

Table 1

[結果] (i) 陽極酸化処理の条件

(i) 添加剤の濃度 酢酸塩緩衝液に添加する四級塩は 2 mM の時に効果が最も認められた。

(ii) 緩衝液の pH 及び塩の種類 处理溶液の pH が 5~7 であれば、効果にほとんど差は認められない。また、酢酸塩以外の緩衝液では四級塩の効果はほとんどなく、酢酸塩との共存の必要が明らかである。

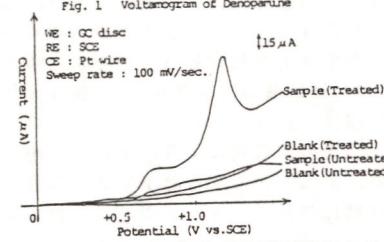
Additive	I _p (Treated)
	I _p (Untreated)
(CH ₃) ₄ N·Br	5.7
(CH ₃ CH ₂) ₄ N·Br	6.4
(CH ₃ (CH ₂) ₂) ₄ N·Br	7.6
(CH ₃ (CH ₂) ₃) ₄ N·Br	8.7
(CH ₃ (CH ₂) ₄) ₄ N·Br	3.9
(CH ₃ (CH ₂) ₅) ₄ N·Cl	2.2
(CH ₃ (CH ₂) ₅) ₄ N·I	2.0
(CH ₃ (CH ₂) ₅) ₄ P·Br	7.7
KBr	6.6
NaBr	5.6
NaCl	1.4
NaI	1.7

(iii) 酸化処理の電位及び時間 酸化処理の設定電位は +1.6 V vs. SCE が最も効果が大きく、 +1.7 V vs. SCE 以上になると逆に酸化波が全く現れなくなる。酸化処理の時間は 10 分で最高となり、それ以上ではほとんど差は認められなくなる。

(2) 陰極還元処理の条件

(i) 還元処理の電位及び時間 上記の陽極酸化処理に引き続いだ陰極還元処理を行うことにより、デノバミンの酸化ピーク電流が著しく増大することが判明した。還元電位は -1.0 V vs. SCE に設定した時に酸化波が最も増大した。また一度 -1.0 V vs. SCE に設定すれば、その時間は短いほど効果が得られることがわかった。

(ii) 添加剤の種類 添加剤を変えた結果を Table 1 に示す。Br 塩であれば四級塩以外でも効果が得られる。以上のことから陽極酸化処理により電極表面に酢酸の酸化膜の生成する際に Br が何らかの形でとりこまれ、これが電子授受反応を促進していると考えられる。本処理を行ったグラッシャーカーボン電極を用いることにより、デノバミンの酸化ピーク電流は約 9 倍に増大した。(Fig. 1)



Masahiro Yasuda, Y. Kokusenya, N. Tsumagari, I. Nishiyama, T. Kakimoto, R. Shimizu

D329 新しい機能性電極としての多層薄膜超微細電極

(分子研) ○平本昌宏、橋本和仁、東正志、坂田忠良

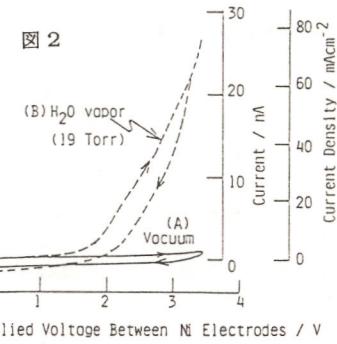
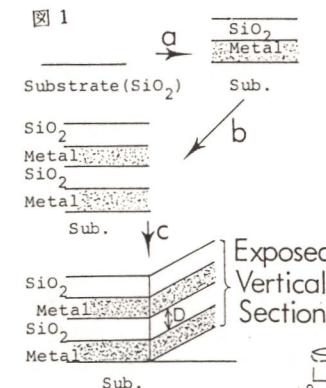
1. 目的 膜厚が数百 Å 以下の超薄膜を堆積させた多層薄膜は、量子井戸レーザーなど電子デバイスへの応用は多いが化学への応用は少ない。また、電気化学反応を積極的に制御するには、現在の光リソグライマー技術では作製困難なナノメーターオーダーの超微細構造が面白いと考えられる。本研究では、金属・絶縁体・半導体などから成る多層薄膜を作製し、その切断面を電極とし、電気化学反応に応用することを試みた。

2. 方法 図 1 に金属と絶縁体から成る多層薄膜超微細電極の作製手順を示した。金属 (Ni) と SiO₂ を連続して基板の SiO₂ 上に高周波スパッタリング、プラズマ CVD を用いて堆積させた(図 1 a, b)。断面の露出は、多層薄膜の一端を Ar⁺ イオンエッチングまたは化学エッチングで除去することによって行った(図 1 c)。

3. 結果 図 1 のタイプの多層薄膜超微細電極では、金属電極間の距離 (D) が非常に短いため、電解質の無い条件下、特に、ガス雰囲気下でも電気化学反応を行えることが期待できる。そこで、種々のガス導入下、金属極間に電圧を印加し、流れる電流を測定した。図 2 に D = 130 nm の超微細電極において水蒸気を導入した時の結果を示す。真空中ではほとんど電流は流れないが(図 2 A)、ここに水蒸気が導入されると、図 2 B で示される電流が掃引中長時間安定に流れる。水蒸気に対する応答は完全に可逆で非常に速い(10 s 以内)。露出した Ni 電極の面積から計算した電流密度は、非常に大きくなる。印加電圧で 70 mA/cm² に達する。さらに、電流が流れ始める電圧は約 1.6 V であり、これは電解質を含んだ水溶液中で見られる水分解に必要な電圧に極めて近い。これらの結

果は、吸着した水分子が直接この電極上で水素と酸素に分解されていることを強く示唆している。D = 130 nm の電極では、水蒸気に対する応答電流は約 8 Torr 付近から流れ始め、水蒸気圧が増えるとともに徐々に増加する。

この電極は、水蒸気以外にも酢酸・ギ酸・アンモニアなどのガスに応答するが、メタノール、アセトアルデヒドなどのガスには応答しない。さらに、低温において二酸化炭素などにも応答する。以上の結果は、多層薄膜超微細電極が種々のガスに対する選択性を持ったセンサーとして働くことを意味している。



M. Hiramoto, K. Hashimoto, M. Azuma, T. Sakata

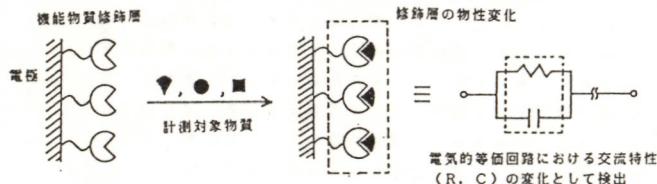
有機機能物質による分子認識と 認識情報の電気化学的な情報変換

(九大工・長崎大工*)

○中野 幸二, 高木 誠, 中嶋 直敏*

【緒言】 演者らは、化学的情報を電気信号に変換し抽出するという観点から、修飾電極～交流検出法に関する系統的な研究を行っている。一般に、被測定系の交流特性とその周波数分散から、電極素反応過程に関する知見を得ることができる。一方、酸化還元反応不活性な高分子溶液や固体高分子では、分子の双極子やイオンの吸着に基づく分極を反映し、分子の形態やイオンのゆらぎに関する情報を得ることができる。ここで、一对の電極が水溶液中で構成するキャビシタの電気容量は、電極界面の性質に依存して $10^{-9} \sim 10^{-5}$ F の範囲で変化する。従って、適切な機能物質の単分子層修飾により、交流電場に対する応答特性に立脚した、新規な化学計測法の設計が可能であろう。なお原理的には、4桁にわたるダイナミックレンジが予測される。

【実験】 本計測原理が適用できる機能物質、及び相互作用の範囲を明確とするために、1) 修飾層の荷電変化、2) 極性変化という二種の過程について検討した。系 1) としてポリビロール被覆電極、クラウンエーテル担持電極により、それぞれ pH、金属イオンの計測を行った。系 2) としては酵素固定化電極を適用した。交流測定には自動 LCR メーターを用い、一对の等



Koji NAKANO, Makoto TAKAGI, Naotoshi NAKASHIMA

価な修飾電極を試料溶液に浸漬し、電気容量を測定した。

【結果と考察】 測定結果の一例として、Glutamic pyruvic transaminase (GPT) 固定化電極の基質応答特性を示す。GPT の基質となる L-Alanine だけが明確な応答を示し、D-Alanine は全く応答しないという特異な挙動を示した。その他の系でも良好な結果が得られ、本研究で提唱する計測法を、分子認識情報の一般的な電気化学的変換・計測原理として基礎づけることができた。このような報告は、過去に類例を見ない。

本法の原理は、まず①電極上のリセプタ型分子と計測対象との相互作用の過程（分子認識）を、界面の交流特性、またはその周波数分散として検出（電気信号への情報変換）する。従って、②適切な機能物質の選択により、原理的にはあらゆる物質が検出・計測できる。さらに、測定には一对の電極のみを用い、参照電極・内部標準液等を必要としない。従って、③小型化が容易であり、また気相物質にも適用可能である。一方、④応答の直線性は保証できず、⑤温度の影響が大きく、⑥感度は修飾法によって専ら支配される。

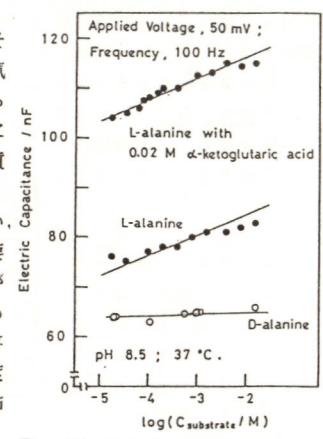


Fig. Electrical response of GPT-immobilized electrodes

D331 二分子膜修飾電極の交流電気化学特性

(長崎大・工*・九州大・工) ○中嶋直敏*、藤尾一功*、真鍋 修*、山下浩太郎、中野幸二、高木 誠

1. 本研究の目的は、自己組織性をもつ高度配向体である人工の二分子膜(合成二分子膜)で修飾された電極の電気化学的特性を明らかにすることにある。演者らは、最近二分子膜修飾電極の交流電気化学特性に関する系統的な研究を行っている。¹⁻² 誘電性と導電性の両方の性質が現われる本系では、交流測定法の通用により、電極／二分子膜界面及び集合体の構造に関して種々の情報が得られるものと考えられる。

2. ①修飾電極の調製、
二分子膜形成化合物、 $2C_{18}N^+$ 、ある
いは $2C_{18}GluC_2N^+$ とポリスチレン
ホン酸ナトリウム(PSS)とのポリイ
オンコンプレックスを白金電極(常
法により前処理)に固定した。
②電極の交流測定

YHP4192A(あるいはANDO電気AG-4311)

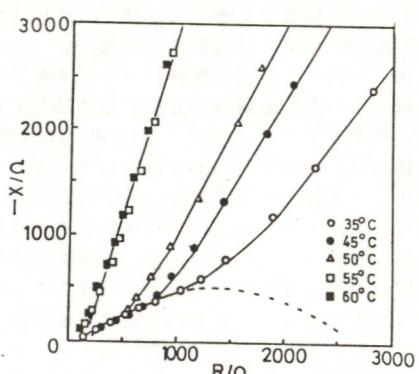
及びSOLARTRON1250A型周波数応答分析器を用いて、修飾電極の複素インピーダンスを測定した。

3. 未修飾の白金電極では、交流パラメータ(インピーダンス、キャビシタンス)に特異な温度依存性は見られないが、二分子修飾電極では、二分子膜の相転移(結晶相→液晶相)によりリバランメータの値は、急激に変化する。この現象には支持電解質イオンの拡散と二分子膜の配向分極が関与していることが推定される。

図は、周波数応答分析器を用いた修飾電極の複素インピーダ

ンスプロットである。二分子膜の相転移温度(54°C)以下では低周波での直線領域と高周波での半円の軌跡が見られる。ところが、転移温度以上では、半円軌跡は極端に小さくなる。低周波部の直線領域は、電気二重層におけるイオンの拡散現象に基づくと考えられる。一方、高周波における半円の軌跡は、二分子膜の荷電部位の配向分極に起因するものと考えられる。

以上の様に、交流電気化学手法は、二分子膜修飾電極の特性の解明に対して多くの情報を提供することがわかった。

図. 二分子膜($2C_{18}GluC_2N^+$ -PSS)修飾電極の Cole-Coleプロット 支持電解質 0.1 M KCl

1) N. Nakashima, K. Yamashita, J. Jorobata, K. Tanaka, K. Nakano, M. Takagi, Anal. Sci., 2, 589(1986).

2) 山下、中野、高木、中嶋、日化、4II-H10, 11 (1988).

修飾マイクロアレー電極のスイッチング特性

D332

(東北大工)。末永智一、鳴海学、石王敦、内田勇、(新野電子) 小網一裕

【緒言】マイクロアレー電極（電極幅及び電極間隔：数 μm ）はその上に導電性高分子を修飾する事により、ダイオードあるいはFET的特性を持った分子素子の開発につながるものと期待されている。本研究では、導電性高分子としてポリピロールを用い、電解重合法によりマイクロアレー電極上に修飾した電極の水溶液中におけるスイッチング特性に關し検討した。

【実験】マイクロアレー電極（幅及び間隔 $5\mu\text{m}$ 、長さ 1.5mm 、厚さ $0.1\mu\text{m}$ ×6）は、スライドガラス上にスパッタしたAuからフォトリソグラフィー法により作製した。このマイクロアレー電極上にポリピロールを電解重合（電荷量： $325\mu\text{C}$ 、膜厚： $0.8\mu\text{m}$ ）することで目的の素子電極とした。測定はFig.1に示すセル構成で行った。

【結果と考察】1)ダイオード特性：Fig.1-(a)に示す構成で、 V_G は一定（ -1.0V vs.SCE）に保持し、 $V_D = -1.0 \sim 0.0\text{V}$ 間で掃引（ 0.002Vs^{-1} ）した。その際 Drainを流れる電流(I_D)を測定したところ、Fig.2に示す様にダイオード的特性が見られた。これは、酸化状態では良い導電性を示し、還元状態では絶縁体と見なせるポリピロールの特性によるものである。この性質を利用した、電気化学スイッチングが行うことができる。

2)スイッチング特性：Fig.1-(b)に示す構成を用い、これをフロー系へ適用して測定した。電解質溶液（1M硝酸カリウム）を $5\text{mL}/\text{min}$ で流し続けながら、 $S_{\text{W}}\text{-on}$ の状態で V_G を -1.0V に設定してポリピロールを電気化学的に還元し（この状態では $I_D=0\text{mA}$ ）。その後 $S_{\text{W}}\text{-off}$ にして Gateをポテンシオスタットから切り放し

た。次いで酸化剤（0.5M K₃Fe(CN)₆、 $E^\circ=0.24$ vs.SCE）の溶液 $250\mu\text{L}$ をマイクロシリジングでセル内に注入したところFig.3に示すように電流の立ち上がりがみられ、約5秒で最大電流値に達した。この電流は K₃Fe(CN)₆の溶液が全て流れ去った後も継続して流れ続け、素子のスイッチング特性が実現された。

還元剤によるスイッチング特性及び酸化還元酵素を修飾膜に固定した場合のスイッチングについても検討する必要がある。

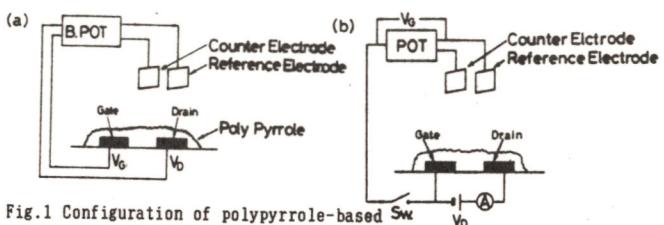


Fig.1 Configuration of polypyrrole-based microelectrode device

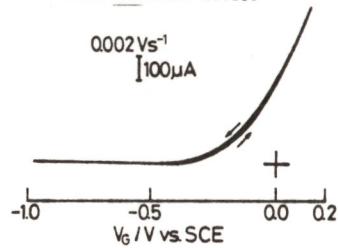


Fig.2 Characteristic of the device shown in Fig.1-(a)

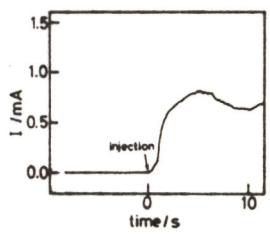
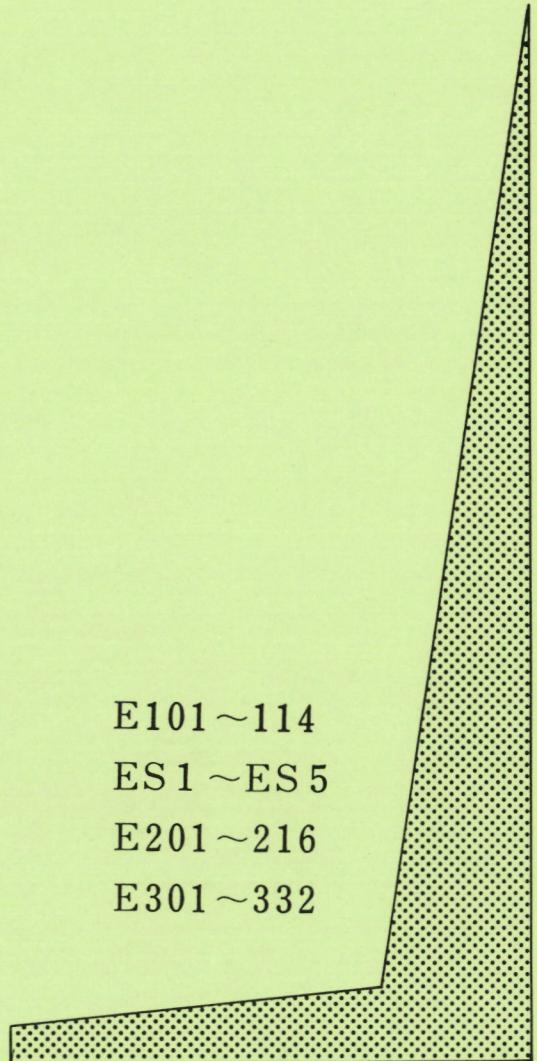


Fig.3 Characteristic of the device shown in Fig.1-(b)

T.Matsue, M.Narumi, A.Ishio, I.Uchida, K.Koami

E 会 場

E101～114
ES1～ES5
E201～216
E301～332



○アミノチオフェノールの電解重合

E101

東京農工大学・工学部 ○大坂武男, 石本和久, 小山 昇

(目的) 最近、我々は、 α -フェニレンジアミン及び α -アミノフェノールの電解酸化重合により電気化学的に活性なラダー構造ポリマーを電極被覆膜として合成できることを報告した¹⁻³⁾。ここでは、これらの類似化合物でありラダー構造ポリマーの生成が期待される α -アミノチオフェノール(ATP)の電解酸化重合反応及び重合膜の電気化学的挙動について述べる。

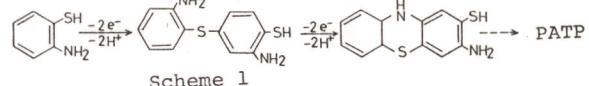
(方法) ATP電解重合膜(ポリ(α -アミノチオフェノール), P A T P)は、10~100 mM ATPを含む水溶液(0.5M Na₂SO₄, pH 1.0)中で、BPG(basal-plane pyrolytic graphite)を作用電極とし、定電位電解法及び電位掃引電解法により得られた。

(結果) Fig.1Aは、ATPの電解酸化反応に対するサイクリックボルタモグラムを示す。第一電位掃引において0.28および0.74 V(vs. 鮎和塩化ナトリウムカロメル電極, SSCE)に得られる酸化ピークは、それぞれSH基及びNH₂基の酸化に相当することがわかった。 $-0.8\sim1.0$ Vの電位範囲で10回電位掃引電解後、電極を0.2M NaClO₄水溶液(pH 1.0)に移して膜の酸化還元応答を調べた。最初はほとんど応答は観察されないが電位掃引を繰り返すにつれて $-0.6\sim0.6$ Vの電位領域での酸化還元応答が増加し、約1時間後に定常になった(Fig.1B)。この結果およびPATP膜、フェノチアジン、トリフェノチアジン及び化学的に合成したポリフェノチアジンの電気化学的挙動及びIR吸収スペクトルから、ATPの電解重合の主反応はScheme 1のように推定された。PATP膜は広いpH範囲(pH 1~12)において可逆な酸化還元応答を示した。また、式量酸

Ohsaka Takeo, Ishimoto Kazuhisa, Oyama Noboru

化還元電位(E°)のpH依存性($\Delta E^\circ / \Delta \text{pH} \approx -59 \text{ mV/pH}$)から、この膜の電極反応にはH⁺とe⁻が1対1で関与していることがわかった。

1) K.Chiba, T.Ohsaka and N.Oyama, J. Electroanal. Chem., 219, 117(1987). 2) S.Kunimura, T.Ohsaka and N.Oyama, Macromolecules, in press (1988). 3) T.Ohsaka, S.Kunimura and N.Oyama, Electrochim. Acta, in press (1988).



Scheme 1

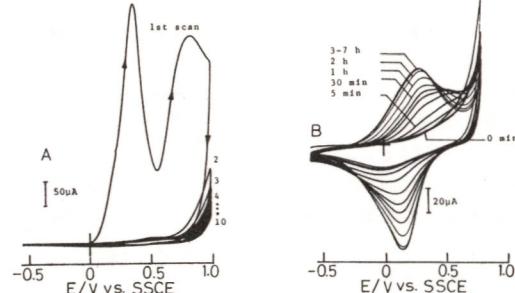


Fig.1A Cyclic voltammograms for ATP recorded continuously at BPG electrode (0.19 cm^2) in $0.5\text{M} \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution (pH 1.0) containing 0.1M ATP. (B) Cyclic voltammogram demonstrating the electroactivity of the PATP film in $0.2\text{M} \text{NaClO}_4$ solution (pH 1.0).

1-ナフチルアミンの電解重合

E102

東京農工大学・工学部 ○大坂武男, 平林和彦, 小山 昇

(目的) アミノ基を有する芳香族化合物の電解重合により得られる高分子薄膜および薄膜被覆電極は、興味ある様々な物性・機能を有することがわかってきており¹。ここでは、1-ナフチルアミンの電解酸化重合反応による薄膜合成、合成膜の電気化学的挙動および構造について述べる²。

(方法) 1-ナフチルアミンの電解重合は、5~50 mM 1-ナフチルアミン、0~50 mM ピリジンおよび0.2M 過塩素酸ナトリウムを含むアセトニトリル溶液中で、定電位電解法(0.8~1.5 V vs. 鮎和塩化ナトリウムカロメル電極、SSCE)によって行われた。

(結果) Fig.1Aに示すように、第一電位掃引において約0.7, 1.3 および 1.6~1.7 V に酸化ピークが観察され、その復路から約0.1 V に生成物の酸化還元応答が得られた。ナフタレンの酸化ピークは約 1.7 V (Fig.1B) にみられ、0.7 および 1.3 V の酸化ピークはそれぞれ、1-ナフチルアミンのアミノ基のカチオンラジカルへの酸化反応およびカチオンラジカルのジカチオンへの酸化反応に相当していると推定される。電位掃引を繰り返すにつれて電極表面に黒っぽい紺色の膜(ポリ(1-ナフチルアミン), PNA)が得られた。PNA膜は水溶液中で可逆な酸化還元応答を示し、0.2M NaClO₄水溶液(pH 1.0)中の式量酸化還元電位は0.22 V vs. SSCEであった。この膜は、大きさ約1 μm程度の円板形をした生成物がさらに樹枝状に成長したモルフォロジーを有していることがわかった。ClO₄⁻イオンをドープした膜の導電率は $10^{-7}\sim10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であった。PNA膜のIR吸収スペクトル測定の結果およびPNA膜が水

溶液中で電気化学的に活性でありしかもその酸化還元応答がpHに依存するという事実から、PNA膜はアミノ基に対して1,2-位および/あるいは1,4-位でC-NH-CおよびC=N-C結合で重合した構造になっていると推定された。

(文献) 1)たとえば、N.Oyama, K.Hirabayashi and T.Ohsaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2071(1986). T.Ohsaka, T.Okajima and N.Oyama, J. Electroanal. Chem., 200, 159 (1986). K.Chiba, T.Ohsaka, Y.Ohnuki and N.Oyama, J. Electroanal. Chem., 219, 117(1987). 2)大坂, 平林, 小山, 日化誌, 2038 (1987).

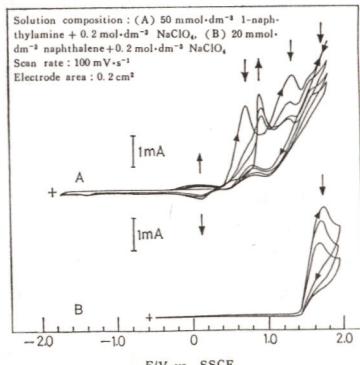


Fig.1 Typical cyclic voltammograms of (A) 1-naphthylamine and (B) naphthalene at BPG electrodes in acetonitrile solutions under an atmosphere of nitrogen.

Ohsaka Takeo, Hirabayashi Kazuhiko, Oyama Noboru

水溶性マンガンポルフィリンの電気化学

(東北大工) ○指方 研二, 板谷 謙悟

1. 目的: 光化学系II複合体内で進む H_2O 水酸化、 O_2 発生反応にマンガンの関与している事は広く知られており、この観点からマンガン化合物の酸化還元挙動を調べる事は非常に興味深い。そこで本研究では、Mnの配位したカチオン性ポルフィリン; Mn-N-メチルピリジルホルフィリン(MnTMPyP)とアニオニン性ポルフィリン; Mn-ルテラスルホナトフェニルホルフィリン(MnTPPS)の酸化還元挙動を水溶液中で検討すると共に、高配向熱分解グラフアット(HOPG)上への吸着を検討した。

2 実験; 2-1. 水溶液中の測定。試料水溶液のpHをpH5~pH13に渡って変化させ、窒素雰囲気下、サイクリックボルタメトリ(CV)法によって測定した。

2-2. HOPG上への吸着。HOPG基板上にMnTMPyPの水溶液を滴下し、数分間放置した後に所定の緩衝液で洗浄してからCV法により試料の吸着について検討した。又、HOPG上に吸着したCo-TSP(コバルトトリスルホン酸)上へのFeTMPyPの吸着について検討した。

3 結果; 3-1. 水溶液中の測定。図1に0.1M NaOH水溶液中でのMnTMPyP及びpH7緩衝液中でのMnTPPSのCVを示す。 $+40mV$ 及び $-330mV$ に現れる可逆波は各々マンガン

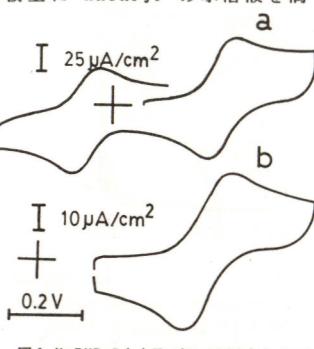


図1. MnTMPyP(a)及びMnTPPS(b)のCV
(a)1.2, (b)0.5mM

Sashikata Kenji, Itaya Kingo

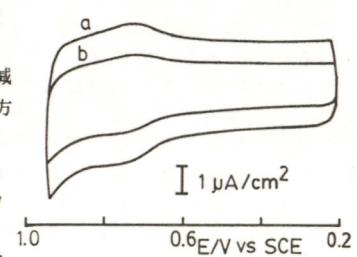


図2. HOPG上のMnTMPyPの吸着波
(a)0.2, (b)0.1mVs⁻¹

3価/4価 及び 2価/3価の酸化還元波に対応している。

3価/4価のビーカ電位はpHの減少と共に $120mV/pH$ でアノード方向にシフトし、それに伴い不可逆波となりpH9以下では消失する。一方2価/3価のビーカーはpH5~pH12の間で一定となりBettelheim等の結果¹⁾と一致した。MnTPPSでは $-510mV$ に可逆波が現れ、このビーカ電位はpH6~pH13の間で一定値である。

3-2. HOPG上への吸着。図2にHOPG上に吸着したMnTMPyPのpH7緩衝液中での吸着波を示す。この面積からMnTMPyPの吸着量は $2.3\mu C/cm^2$ と求まりMnTMPyPが単分子層でHOPG上に吸着する事を確認した。同様の結果をFeTMPyP, FeTPPSで得た。又、吸着したCoTSP²⁾上にFeTMPyPが吸着する事を確認した。MnTMPyPの吸着したHOPG上ではアノード電流の増大する電位が、bareなHOPGでのハックランドよりもカソード側にあり、水溶液中の測定結果と一致した。この事から、水溶液中の測定に見られるアノード電流の増大には吸着種の関与が示唆される。

3-3. STMによる測定。CoTSPの吸着したHOPG表面の走査型トンネル顕微鏡(STM)に依る観察が報告されており³⁾メタロポルフィリンについても同様の測定を検討中である。

【文献】1) A. Bettelheim et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1986, 2297 2) E. Yeager et al., J. Electrochem. Soc., 127, 1506 (1980) 3) 板谷謙悟他 日化第54春会予稿集 518頁

芳香族化合物の電解還元における酸添加の効果

(横浜国大工) 神谷信行、○永里賢治、太田健一郎

1. 目的 液体アンモニア中、リチウムのようなアルカリ金属を用いた芳香族化合物の核の還元、いわゆる Birch還元で種々の有用な試薬が合成されているが、アルカリ金属塩をメディエーターとした電解還元を試みフェニル基の1,4-還元に対する電解 Birch還元の優位性を検討する。

2. 方法 カソードにはNi板を、アノードにはCを用い、主として無隔膜の状態で電解を行なった。溶媒として用いたエチレンジアミン(EDA)はナトリウムを加えて蒸留したものを用いた。電解質としてLiClを用い、N₂下で熱時EDAに溶かした後、冷却し、ベンゼンを加えて電解を行なった。電解後、EDA溶液を水に注ぎ、n-ヘキサンで抽出し、ガスクロで分析定量した。カラムにはKOH処理したPEGを用いた。

3. 結果 Fig 1に35°C、0.4A(0.11Acm⁻²)でベンゼンを電解還元した結果を示す。2電子還元の所用量は約4500Cであるがその前後における反応の電流効率はあまり変化なく、4電子還元生成物であるシクロヘキセンが主として得られた。1,4-シクロヘキサジエンの生成量は時間とともに多くなったが、7000Cでも収率はわずか6.4%であった。これに対して溶液中にNH₄Cl₁を加えるとFig 2の様に1,4-ジエンに対する選択性が著しく向上した。しかしながらNH₄Cl₁の量が多すぎると1,4-ジエンの選択性はよいが全体の電流効率が落ち、ほとんどベンゼンが回収された。電解反応でカソードではLi⁺が還元されLi⁻になりこれがベンゼン環の還

元に使われるが、この際生ずるアミドが電極近傍に残存すると2電子還元体である1,4-ジエンと1,3-ジエンへ異性化し、さらにシクロヘキセンへ反応を進める。従って塩基であるアミドを中和することが必要であり、NH₄Cl₁の様な酸の添加が有効であると思われる。NH₄Cl₁の代わりにEDA・HCl₁を加えても同様のことが起こった。隔膜を付けた電解槽では1,4-ジエンはほとんど得られなかつたが、隔膜なしの場合でも電極の構造等で大きく影響されるものと思われる。

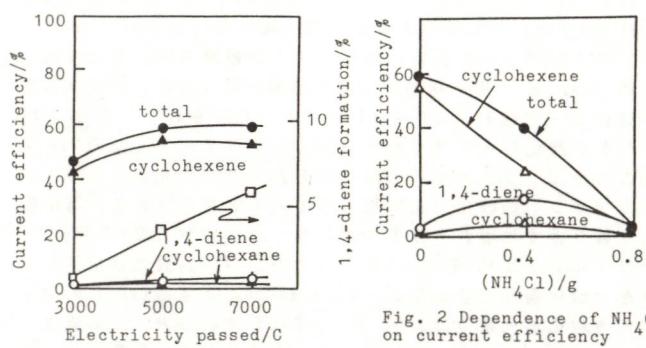


Fig. 1 Dependence of input electricity on current efficiency
0.4A, 35°C, LiCl 0.5g
benzene 22.5mmol

Fig. 2 Dependence of NH₄Cl on current efficiency

0.4A, 35°C, LiCl 0.5g
benzene 22.5mmol

[目的] 無機物 (CO , ヒドラジン等)、脂肪酸 (ギ酸、酢酸)、アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブロビオンアルデヒド等)、アルコール類 (メタノール、エタノール、エチレングリコール等) の電解酸化に対する白金電極上の各種ad-atom (吸着原子) の電極触媒効果を調べてきた。その結果、これらのad-atomは酸化反応に対し、次のような機能を持つことが分かった。(1) 不活性なad-atomを電極表面に分散析出させることにより、反応場の大きさを制御することができる。(2) 酸素種を吸着するad-atomを電極表面に分散析出させることにより、マイルドな酸化を低電位で進行させることができる。(3) ad-atomの電気陰性度の大きさによって、反応種の配向を制御することができる。(4) ヒドロキシ化合物の水酸基の脱水素に対して、スズ、ルテニウムを除き、すべてのad-atomはこの反応を抑制する。

本報の目的は、これらの機能を有するad-atomの種類とその被覆率を適切に選び、ad-atomによる反応制御が可能かどうかを調べることである。

反応選択性を(a) $A \rightarrow B$, $X \rightarrow Y$, (b) $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$, (c) $A \rightarrow B \rightarrow C$ の3つの基本型に分けることができる。このうち今回は(a)型のエタノール共存下のホルムアルデヒド酸化反応をモデル反応とした。エタノール酸化を抑え、ホルムアルデヒド酸化のみを進行させるために、機能(2)と(4)を持つアンチモンad-atomおよび機能(1)と(4)を持つビスマスad-atomによる反応制御の有無を調べた。

M. Shiba

[方法] ad-atom修飾白金網 (実表面積 124.5cm^2) 電極はアンチモン原子あるいはビスマス原子をunderpotential (電位 0.5V vs. RHE) で白金上に電析させて調製した。この電極を 0.5M エタノールと 0.05M ホルムアルデヒド混合物を含む硫酸水溶液 (容量 12mL) 中に移し、反応温度 40°C 、電位 0.4V で $5.8\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 通電した。この電解液を液体クロマトグラフィーで定量分析した。

[結果] アンチモン、ビスマスad-atomによって、エタノール共存下のホルムアルデヒド酸化のマクロ電解を行った結果を表1に示す。白金電極による電解生成物としてアセトアルデヒドとギ酸が検出されることから、白金電極上ではエタノールとホルムアルデヒドがともに酸化されることが明かである。ところが高被覆率のアンチモンad-atomあるいはビスマスad-atomで修飾するとアセトアルデヒドおよび酢酸の生成が観察されない。すなわち、これらのad-atomの修飾によってホルムアルデヒド酸化のみが選択的に進行する事が明かとなった。

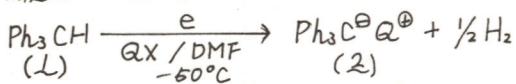
以上のように

ad-atom の酸化反応に対する機能の組合せによって	Electrode	Product (%)			
		CH_3CHO	CH_3COOH	HCOOH	CO_2
(a)型の反応を制御できることが分かった。	Pt(subs)	51.9	0	45.2	2.9
	Sb-Pt(subs) $\Theta = 0.97$	0	0	88.3	16.7
	Bi-Pt(subs) $\Theta = 0.75$	0	0	33.3	66.7

E106 陰極生成トリケルアニオニ種を利用する有機合成反応 東工大総理工 鈴木 薫、渕上寿雄、野中 効

1. 陰極発生アニオニ種は特異な塩基 (EGB) として働くため、これを用いた有機合成反応が近年活発化しつつある。¹⁾しかししながら、これまで知られている EGB は一般に塩基性が低く通用範囲は限られていた。²⁾このような観点から、本研究では従来にない高い塩基性を有する新しい型の EGB の開発と合成反応への応用を計ることを目的とした。EGB前駆体としてトリフェニルメタン (1) を選び、陰極還元によるトリケルアニオニ (2) の生成を検討することとともに (2) がケトン類の位置選択的アルキル化などの反応に有効な塩基として機能することを見出したので報告する。

2, 3 隔膜付電解槽を用い種々の第4級アンモニウム塩 (RX) を支持電解質として、DMF 中、窒素雰囲気下白金電極により (1) の定電流電解還元を行った。その結果、 Bu_4NBr を用いた場合にトリケルアニオニ (2) が比較的安定に生成することが見出された。低アルキル錠のアンモニウム塩は (2) によるホフマン分解が併起し、不適であった。

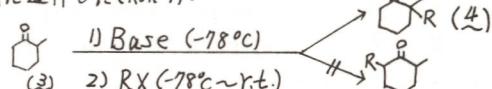


つきに、このようにして発生させた (2) を用い、非対称ケトン (3) のアルキル化について検討を行った。結果の一部を Table 1 に示す。

第4級アンモニウムイオンを対カチオンにもつトリケルアニオニ (2) を用いた場合には、金属イオンを対カチオンにせずも

K. Suzuki, T. Fuchigami, T. Nonaka

のに比べ (Run 2), ベンジル化が効率良く、しかも位置選択的に進行した (Run 1)。また反応性の低い Bu_4I によってもベンジル化が円滑に進行した (Run 4)。



本反応は速度論的支配の条件下でアルキル化を行っているにもかかわらず、熱力学的支配のことで生成するはずの生成物 (4) が選択的に得られており興味深い。これらに対し、適用範囲の広い EGB として有用されているピロリドンアニオンは、塩基性が低く本反応には適さない (Run 3) がわかり、トリケルアニオニ EGB の有用性が示された。

Table 1 Alkylation of 2-Methylcyclohexanone^{a)}

Run	RX ($\text{RX}/3$)	Base	Product	Yield (%)
1	$\text{Ph}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (1.1)	$\text{Ph}_3\text{C}^\ominus\text{NBu}_4$ (2)		64
2	$\text{Ph}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (1.1)	$\text{Ph}_3\text{C}^\ominus\text{Li}^+$		22
3	$\text{Ph}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (1.1)	$\text{Ph}_3\text{C}^\ominus\text{NBu}_4$	3 (4)	64
4	Bu_4I (4)	$\text{Ph}_3\text{C}^\ominus\text{NBu}_4$ (2)		38

a) Kinetic control

Ref. 1) T. Fuchigami and T. Nonaka et al. Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 2873 (1986); ibid, 60, 3315 (1987).

1. リグニンは種々のフェニルプロパン単位から成る網状高分子であり、低分子化により各種の有用な芳香族化合物への変換が期待され、古くから種々な低分子化が研究されてきた。しかし、今日まで有望視される有効な方法が開発されておらず、これまでに化学変換の方法が提案されているが、高価で有毒な試薬や触媒または過激な反応条件（高温・高圧）を必要とし、実用化プロセスとして極めて少ない。そこで、演者らは反応条件が温和で安全性、経済性に優れている電解酸化反応を適用してリグニンの低分子化を検討してきた。その結果、電解酸化による低分子化によって30種に及ぶ芳香族化合物が生成することが明らかとなり、詳細な検討を行った。今回はその結果に基づきリグニンの種類による影響、また電解条件の違いによる生成物分布について包括的に報告する。

2, 3. 10種類のリグニンについて各々電流密度、通電量を組合せた条件下で電解を行った。その結果各生成物の収率が通電量の影響を強くかつ複雑に受けることが明らかとなった。通電量の増加に伴って収率が単純に増加しないことは酸化反応の経路が複雑でかつ一度生じた生成物の再酸化が示唆され、個々の生成物に対して固有の最適通電量が存在することになる。また電流密度の影響も極めて大きく、リグニンの種類によってもきわめて低分子化生成物に与える影響は大きかった。従って通電量、電流密度、

リグニンの種類とも実用化における重要な指針となるが、これからも分かるようにリグニンの陽極低分子化は余りにも煩雑であり、電解データから直接的に全体を把握することは困難であるので、データを整理して解析した。また、本報ではリグニンを有機炭素資源として有効・高度に利用する道を拓くという観点から、各生成物の炭素収率にも着目してデータの解析を行った。

以下にデータ解析の結果の一部を示す。

通電量及び電流密度の収量変動指数と変動型（X：単調増加、Y：減少、Z：他）への影響

リグニン	電流密度 (A/dm ²) 一定			通電量 (F/g) 一定		
	0.5	3.0	5.0	0.2	0.4	1.0
広葉樹 - 1	1.5 (Y)	0.8 (Y)	0.3 (Z)	1.6 (Y)	0.8 (Y)	0.6 (Y)
	2	0.9 (Z)	0.9 (Z)	0.5 (X)	1.1 (Y)	1.0 (Z)
	3	1.5 (Y)	1.8 (Y)	0.8 (X)	1.8 (Y)	1.5 (Z)
	針葉樹 - 1	0.6 (Y)	0.7 (Z)	0.2 (Z)	1.4 (Z)	0.9 (Y)
		2	2.4 (Y)	1.1 (Z)	1.7 (Y)	2.3 (Y)
	3	2.5 (Y)	1.4 (Z)	0.6 (Z)	1.0 (Y)	1.2 (Z)
草本 - 1	4	1.6 (X)	0.9 (Z)	0.7 (Z)	1.3 (Z)	1.5 (Z)
	2	0.9 (Z)	0.8 (Y)	0.0 (X)	0.4 (Z)	0.0 (Z)
		1.6 (Y)	1.1 (X)	2.1 (Z)	1.2 (Y)	1.3 (X)
					最大値 - 最小値	平均値

YOSHIYAMA AKIKO, NONAKA TUTOMU, SATO NORIO, FUCHIGAMI TOSIO, CHEN CHING-SY

発光性細菌を用いる微生物センサー

(東京工業大学資源化学研究所) 李寿美、早出広司、民谷栄一、軽部征夫

1.目的

既に演者らの研究室では各種バイオセンサーに関する研究を行っている。特に微生物センサーは種々の化合物に対して応答するため、BOD等の測定用として極めて重要である。本研究では特に発光性細菌の発光能に着目し、この発光能を指標とした新しい測定システムを開発することを目的として種々の化合物に対する応答について検討した。

2.方法

本実験で用いた発光性細菌 *Photobacterium phosphoreum* MT10204は3日間、30°Cでプレート上に生育させた。得られた菌体を3%NaClを含むpH7.0, 0.1Mのリン酸緩衝液にOD660=1.0になるように懸濁させた。この菌懸濁液1mlを二トロセルロース膜に吸着固定化した。次にこの膜の菌が吸着している面をフォトマルチプライア-の方向にむけ、フローセルに装着した。このセンサーに種々の濃度のグルコースまたは他の有機化合物を添加し、発光量の変化を記録した。またアルコールの測定には固定化微生物膜をガス透過性膜で被覆したシステムを用いた。

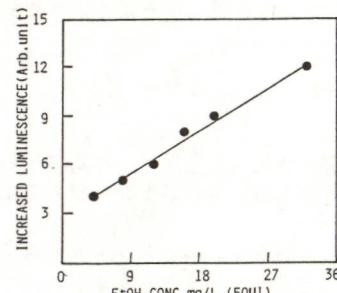
3.結果

まず、本システムのグルコースに対する応答について検討した。0.01mg/dlのサンプル20μlを流速1.2ml/minの条件下でシステムに添加したとき、約1分後に発光量が最大に達し、8分以内に元の定常値に戻った。次に、グルコース以外の糖類、アミノ酸、有機酸について応答性を調べた結果をTable1に示す。グルコースの発光量を100にした場合、ガラクトース、マルトースには約10、アミノ酸と有機酸には逆に定常値より減少する傾向が認められた。次にガス透過性膜を用いたセンサーにより種々のアルコールに対する応答性を調べ

たところ、エタノールと2-ブロパノール、1-ブタノールには応答性が見られたがグルコースとメタノールには応答しなかった。なおこのセンサーはグルコース、有機酸には応答しなかった。そこで、エタノールの定量性について検討したところ、図1で示すように発光増加値とエタノールの濃度(4mg-32mg/L)との間に直線関係が認められた。

substrate	change of luminescent intensity(Arb.unit)
glucose	100
galactose	11
maltoose	9.3
fructose	7.2
lactose	1.7
saccharose	2.2
L-glutamic acid	-1.8
L-aspartic acid	-6.7
L-cysteine	-23
acetic acid	-1.4
formic acid	-1.8
lactic acid	0
citric acid	0

(Table1)
Response of photomicrobial sensor to various substrates



(図1)
Calibration curve of EtOH

Soo-mee.Lee, K.Sode, E.Tamiya, I.Karube

酵素反応を用いたビリルビンオキシダーゼ-ポリアニリン膜の合成とその電気化学特性

東京工業大学工学部 相澤益男・○王麗莉・篠原寛明

1. ポリアニリンの化学合成、電気化学合成及びその応用が広く研究されているが、本研究では酸化還元酵素であるビリルビンオキシダーゼを用い、酵素反応を利用することにより、活性を保持したビリルビンオキシダーゼを包括したポリアニリン膜を合成できることを見いたした。酵素法によるポリアニリン膜の合成条件、合成された膜の電気化学特性を検討したので報告する。
 2. 洗浄、乾燥したガラス板、 In_2O_3 蒸着ガラス板あるいはPt板電極をビリルビンオキシダーゼを含む緩衝液中に数分間に浸漬してBODを基板上に吸着させた。続いて、アニリンを溶解した緩衝液中に浸漬した。数時間後、これらの基板表面に黄赤色膜が生成した。溶液のpH、BOD濃度、アニリン濃度を種々変えて膜の合成を行った。生成膜の組成、構造は元素分析ならびにIR分光法によって検討した。膜の表面形態はSEMによって観察した。膜中に包括されたBOD活性はビリルビン、フェノール、4-アミノアンチピリン、ベルオキシダーゼ溶液を反応液として比色法により測定した。電気化学特性は三電極方式により常法にしたがって測定した。
 3. 膜の生成条件を種々検討したところ、ビリルビンオキシダーゼの溶液がpH=7、10mg/mlビリルビンオキシダーゼで、アニリンの溶液がpH=7、0.2Mアニリンにおいて均一、密着性のよい膜が生成することが確かめられた。このような条件下合成した膜のIRスペクトルを図1に示す。3060, 1590, 1560, 1500, 700 cm⁻¹のピークはC-H, C-Cの振動モードで、3400-3150 cm⁻¹のピークはN-Hの振動モードで、1235, 1270, 1310, 1330 cm⁻¹のピークはC-Hの振動で、1625-1620 cm⁻¹のビ

ークはC=Nの振動モードである。また電気化学合成されたポリアニリン膜のIRスペクトルともよく一致した。元素分析の結果により、膜の組成式はC₆H₅Nであることが確かめられた。以上から生成膜はアニリンポリマーであることが明らかになった。膜の表面形態をSEMによって観察したところ、なめらかで均一であった。合成膜は $4 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ のBOD活性を有しており、BODが活性を有する形でポリアニリン膜中に包括されていることが示された。更にBODを用いて合成されたポリアニリン膜の電気化学特性をpH=0, 5, 6, 7の溶液中でサイクリックボルタムメトリーによって調べた。pH=0では図2(a)に示すようにポリアニリンの酸化還元波が認められ、導電性を有することが示された。一方、pH=7の溶液中では、その酸化還元波は認められず、非導電性であるものと推察された。

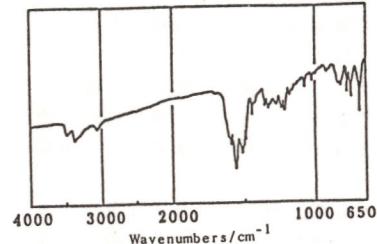


Fig.1 IR Spectrum of the film obtained by oxidation of aniline with bilirubin oxidase.

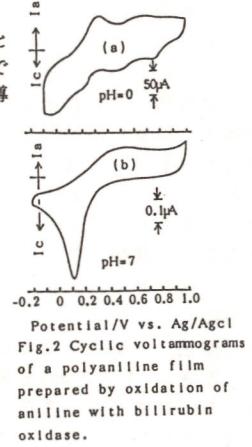


Fig.2 Cyclic voltammograms of a polyaniline film prepared by oxidation of aniline with bilirubin oxidase.

M. Aizawa, L.L. Wang, H. Shinohara

フロー型マルトオリゴ糖センサーの検討

神崎製紙(株)研究所

・林 隆造、刈米 昭夫、橋爪 義雄

1. 目的

従来マルトースセンサーの一種として、グルコースオキシダーゼ(GOD)とグルコアミラーゼ(GA)を同時固定化した酵素電極が報告されている。しかしこの形式の電極には2つの問題点が残されている。つまり、

①特性 — GAはマルトース以外に重合度の大きなオリゴ糖およびデンプン分子にも作用し、これらの糖の共存系での挙動が明確ではない。

②選択性 — 本質的に共存するグルコースにも応答する。

本研究では、GA/GOD同時固定系の挙動を検討し、さらに共存するグルコースの影響を除くために2電極を用いた同時計測システムを開発した。

2. 方法

①電極の作成

直径2mmの白金線を研磨後、希硫酸中で酸化処理を行い乾燥する。その表面にアミノシラン化処理を施す。その後牛血清アルブミン(BSA, Sigma, Fr. V)の層を形成しその表面にGOD/BSA固定化層またはGA/GOD/BSA固定化層を設けた。GOD(Sigma, Type II, A. niger), GA(Sigma, A. niger)は各々、グルコース、マルトースを基質として活性を測定した後、所定の比率に混合した。架橋剤としてはすべてグルタルアルデヒドを用いた。

②計測系

2本の電極はシリアルにセルを配置した自作フローインジェクション分析(FIA)システムに組み込んだ。各電極にボテンシオスタットにより+0.45V(v.s. Ag/AgCl)の電圧を印加した。検出した電流値は12bit A/D変換ユニットでデジタル化しRS-232C通信ケーブルを介してパソコン用に取り込みデータ処理を行った。

③特性の検討

FIAシステムに流す緩衝液を交換しpH依存性を検討した。また至適pHにおける温度の効果等を調べた。

これらの結果得られた最適条件下GA/GOD活性比をえた電極に対する、マルトースへマルトヘプタオースの感度を測定した。

3. 結果

2電極を用いた計測系の至適pHはpH6であった。また安定に2電極を使用できる温度は37°C前後だった。この条件下でGOD電極の寿命は90日以上、GA/GOD電極の寿命は60日以上であった。GA/GOD電極においてGAの活性が低い場合はマルトオリゴ糖の単位%濃度当たりの感度が大きく変化したが、GAのGODに対する相対活性を上げると、感度をほぼ一定にすることができた。また2電極計測系を用いることによってグルコースとマルトオリゴ糖の同時計測が可能となつた。実試料として水飴の濃度測定を試みた。

R. Hayashi, A. Kariyone, Y. Hashizume

プレーナ型微小グルコースセンサの開発

(立石ライフサイエンス研究所 °滝沢 耕一・遠藤 英樹・中嶋 聰・荒井 真人・楓 邦男)

1. 目的: 酵素電極の研究における最近の動向は、センサの微小化、ワンチップ化、多機能化であり、この具現化に向けての開発が活発に行なわれている。私たちは、アンペロメトリック方式の酵素電極で、 H_2O_2 検出型の微小なプレーナタイプの電極を開発¹⁾し、電極基板や形状の検討、酵素膜の製造法、さらに2項目測定などを試みたので報告する。

2. 方法: プレーナ型微小電極は、次のように製作した。基板として従来用いていたアルミナセラミック板（アルミナ9.6%、厚さ0.4mm）とともに、より廉価なフレキシブル基板も用いた。電極金属は、作用極として白金、対照極として白金あるいは銀をスパッタリングにより形成（約1500Å）し、また電極の形状についても検討した。つぎに、フォトレジスト法により、電極感応面の露出面積を変えて、両極の面積比の電極出力に対する影響を調べた。酵素膜は、アセチルセルロース（AC）膜のサンドイッチ構造で中間が酵素層である。酵素はグルコースオキシダーゼ、およびアミノ酸オキシダーゼを、牛血清アルブミンとともにグルタルアルデヒドで架橋固定化した。酵素層を挟むAC膜は、ディップ法によって形成した。測定はバッチ（ディスクリート）法さらにミニフローセルによるフロー方式で行なった。

3. 結果: フレキシブル基板として、耐熱性ポリイミドフィルム（厚さ0.125mm）を選定し、センサー化した。電極の形状として、従来の同一基板に両極一対のタイプだけでなく、基板の表に作用極を、裏に対照極を設ける「表裏型」（図1）または

K.Takizawa, H.Endo, S.Nakajima, M.Arai, K.Kaede

両極を別の基板にする「分離型」も製作でき、プレーナ型電極の多様性を確認した。面積比の検討の結果、面積比は応答速度に影響を与えた。溶液側（表面）のAC膜の製作では、溶媒の混合比によって図2のようなグルコースに対する検量線を得ることができた。また、このグルコースセンサとアミノ酸オキシダーゼを固定化した電極とで、同時測定を行ない、電極相互の干渉なく、測定することができた。以上のように、このプレーナ型微小電極は、多様な形態が可能であり、広範な適用性を有していると思われる。

1) 滝沢、中嶋、荒井
本協会第54回大会
講演要旨集 p.163
(1987)

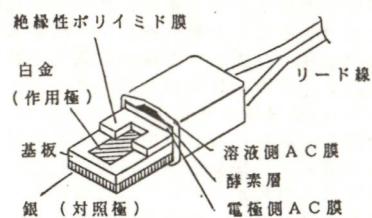


図1 電極（表裏型）の構造図

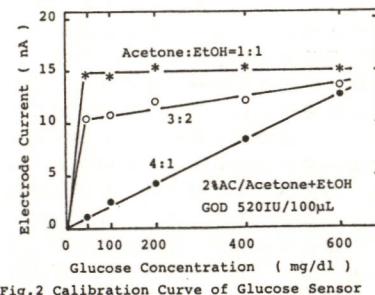


Fig.2 Calibration Curve of Glucose Sensor

ミクロ酵素電極を用いるグルコースの高速フロー分析

(国立リハビリセンター研究所、住友セメント中研*)

1 我々は既に、多孔性電極内部に酵素分子を化学的¹⁾ および電気化学的²⁾ に固定化する技術を報告した。この酵素電極を用いると、高感度かつ高速応答のミクロ酵素電極を作製できる。本報では、各種サイズのミクロ酵素（グルコース酸化酵素）電極を作製し、グルコースのフロー分析を行った結果について述べる。

2 酵素電極の作製法は、既に報告した二段階法¹⁾に従った。作製した酵素電極（直径10 - 500 μm）を、図1に示す薄層電気化学セルに組みこんだ。電位印加は三電極系あるいは対極と基準電極を、銀・塩化銀電極とする二電極系で行った。酵素電極、すなわち作用電極には0.6 Vの電位を印加した。移動層溶液としてリン酸緩衝液（0.1 M, pH 6.8）を用い、グルコース試料5 μlを流速0.8 ml/minのもとで注入し、出力電流を記録した。

3 直径100 μmの酵素電極を用いて、グルコース（10 mM）試料を注入したところ、酵素電極は直ちに応答し、約2秒後にピークに達し、数秒後に元のベースラインに戻った。そこで酵素電極のサイズと応答時間との関係を検討したところ、図2に示す結果が得られた。

つぎに直径100 μmの酵素電極を用いて、各種濃度のグルコースに対する応答（ピーク電流）を調べたところ、図3に示す測定曲線が得られた。すなわち、グルコース濃度とセンサ出力との間に、50 μMから20 mMの範囲で直線性が認められた。ところで、バッチ方式でのグルコース測定の際の検出感度は0.5 μMである¹⁾。一般にフロー方式の方が、バッチ方式よりも高感度であるが、本報ではダブルプランジャーポンプに由来する

滝山義人、山内 繁、行足智明*、潮田博夫*

脈流のためにS/N比が低く、さらに送液チューブ内の試料の希釈があるために高感度測定を達成するまでに至っていない。

本方式でのグルコースのフロー分析の信頼性を検討したところ、変動係数（N=100）は1%以内であり、アッセイ間誤差は±5%であることが明らかにされた。

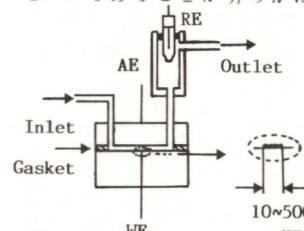


Fig.1 Micro-enzyme electrode in a thin-layer transducer cell

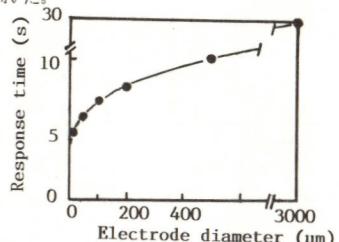
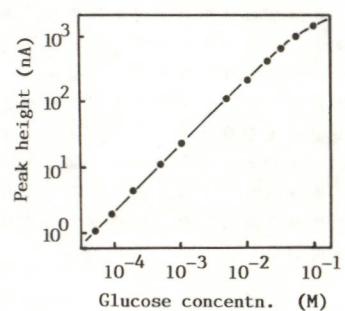


Fig.2 Relation of response time to electrode diameter

Fig.3 Calibration curve for glucose with micro-enzyme electrode transducer cell ⇒

1) Y.Ikariyama, S.Yamauchi, T.Yukiashi and H.Ushioda, Anal.Lett., 20, 1407 (1987).

2) Y.Ikariyama, S.Yamauchi, T.Yukiashi and H.Ushioda, Anal.Lett., 20, 1781 (1987).



Y.Ikariyama, S.Yamauchi, O.T.Yukiashi, H.Ushioda

白金黒担体中に酵素、メディエーターを固定化したグルコース電極

(繊維高分子材料研究所、国立身体傷害者リハビリテーションセンター) ○水谷文雄、浅井道彦、碇山義人、山内繁*

1. 目的 先に、白金黒付白金電極の白金黒層中に酵素（例えばグルコースオキシダーゼ、GOD）を固定化する方法により酵素電極が容易に構成できることを示した¹⁾。酵素反応生成物のH₂O₂を検出する形式のものである。ここで白金黒層中に酵素と共にフェロセン等のメディエーター機能物質をも固定化すると、①より小さな印加電圧下で酵素電極の作動が可能となり、易酸化性の物質が共存しても測定の妨害になりにくい、②より高濃度の基質の測定が可能となる、等の特性の向上が期待される。さらに、白金黒のような導電性の担体中ではメディエーターと電極との間の電子移動が効率よく進むことが示されており²⁾、一層、このような系の構成は興味深い。そこでここでは、GODと1,1'-ジメチレフェニン(FcR)とを白金黒層中に固定化した酵素電極を作製し、その特性を調べることとした。

2. 実験 目的とする酵素電極は図1に示す手順で作製した。すなわち、GODを固定化した後FcRのアセトン溶液（濃度10-1,000 mg/ml）中に電極をディップするものである。得られた酵素電極の特性はバッチ式で、電位0.18V vs. Ag/AgCl、温度30°Cの0.1Mリン酸緩衝液(pH 7)中、アルゴン気流下で測定した。

3. 結果 酵素電極の応答時間は30秒前後と、H₂O₂電極型の場合より長時間を要した。校正曲線（電極応答の定常値とグルコース濃度との関係）において、直線性が成り立つグルコース濃度の上限値はFcR濃度に大きく依存した。例えば、図2に示すように、FcR濃度が10 mg/mlの場合は1.5 mMであるのに過ぎないが、濃度1,000 mg/mlの場合には25 mMにも達している。

F. Mizutani, M. Asai, Y. Ikariyama, S. Yamauchi

FcR濃度1,000 mg/mlで得られた電極にアルゴンに代わって空気を通気した場合、グルコース濃度ゼロでの電流値は若干低下したが、校正曲線自体にはほとんど変化が認められなかった。

このように、H₂O₂電極型の場合より、0.5 V程度印加電圧を小さくできること、及び、高濃度のグルコースを酸素分圧にほとんど影響されずに測定できること、との点で基本的には、in vivo測定等にも応用し得る優れた特性を示した。しかし、一方、図1の酵素固定化方法においては、比活性の高い酵素を利用しないと十分な電極応答が得られないこと、又、FcRが電極から剥離しやすく、これに伴い特性の低下が起こること、の二点の問題が残り、一層の検討を要する。

1) S. Ikariyama, et al., Anal. Lett., 20, 1407(1987)等。

2) F. Mizutani, M. Asai, '87電気化学日米合同大会 1381.

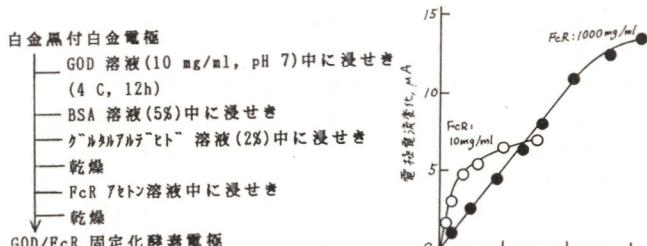


図1. 酵素電極の作製方法

図2. 校正曲線

グルコースデヒドロゲナーゼを用いたマイクログルコースセンサー

(東京工業大学資源化学研究所、山口大学農学部) ○横山憲二、早出広司、民谷栄一、鈴山寅一、輕部征夫

1. 目的 従来から多くのグルコースセンサーが開発されているが、そのほとんどはグルコースオキシダーゼを用いたものである。しかし、この場合にはメディエーターを使用する、しないにかかわらず溶存酸素濃度変化の影響を受けることが指摘されている。本研究では、酸素と電子の授受を行わないキノプロテイングルコースデヒドロゲナーゼ(GDH)を用い、メディエーター型マイクログルコースセンサーを作製した。またFig. 1に示すようにGDHとガラクトースオキシダーゼ(GAO)を固定化した集積型バイオセンサーも作製した。

2. 方法 電極は真空蒸着法により作製した微小電極(0.2 mm × 1 mm)を用い、以下のように酵素の固定化を行った。まずGDH、BSAをPQQを含むHEPES緩衝液に溶かし、この溶液を電極基板上に薄く塗布した。さらにこの基板をグルタルアルデヒド蒸気にさらし、GDH固定化電極(GDHE)を作製した。GAO/GDHE固定化電極(GGE)も同様にして作製した。次にメディエーターとして用いたフェロセンカルボン酸(FCA)を溶かしたHEPES緩衝液(10 mM, pH 7.4)にGDHEを浸し所定電位に設定した。電流が定常状態に達した後、所定濃度のグルコース溶液を添加し定常電流値を求めた。なお参照電極には銀/塩化銀電極を用いた。GGEについてはメディエーター酸化電極(ME)および酸素還元電極(OE)の電位をそれぞれ+350 mV、-300 mVに設定し、同様に測定を行った。

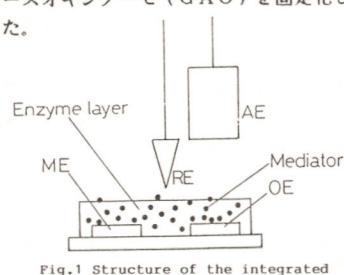


Fig.1 Structure of the integrated glucose and galactose sensor

3. 結果 グルコースまたはガラクトース添加前の定常電流値と添加後の定常電流値の差をセンサーの応答値として種々の特性を検討した。はじめにGDHEの応答値に及ぼす溶存酸素の影響について調べたが全く影響はなかった。次に電極電位依存性について調べた。Fig. 2はグルコースを過剰量添加したときの応答値(最大応答値)を電位に対して図示したものである。さらに最大応答値のFCA濃度依存性を調べたところ、メディエーター濃度が応答の律速になっていることが明らかになった(Fig. 3)。次にGGEについて調べた。GAOは酸素だけではなくメディエーターとも電子の授受を行うので、MEはグルコースとガラクトース両者に応答する。そこでガラクトースはOEの応答値から、グルコースはME、OE両方の応答値から求めた。これにより集積型マイクロバイオセンサーの実現が可能であることを示した。

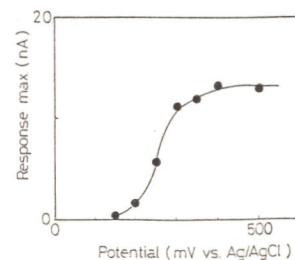


Fig. 2 Relationship between maximum response and potential of GDHE. HEPES buffer solution (10 mM, pH 7.4) containing FCA (2.17 mM) was employed under nitrogen.

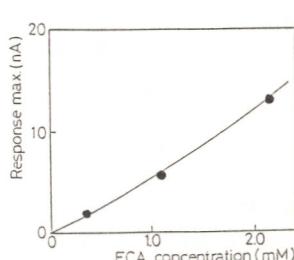


Fig. 3 Relationship between maximum response and FCA concentration. Experiments were done under nitrogen and potential was 500 mV vs. Ag/AgCl.

K. Yokoyama, K. Sode, E. Tamiya, M. Ameyama, I. Karube

バイオコンピュータへのアプローチ

東京都臨床医学総合研究所
神沼二真

1. はじめに

1980年代の始め、いわゆる第5世代コンピュータや人工知能が注目を集めたが、このブームが静まらないうちに、バイオチップ、バイオコンピュータ、ニューロコンピュータなどという、より革新的な用語が使われだし、急速に広がるようになった。しかし、そもそも「人工知能」という言葉の意味内容が曖昧であるように、バイオチップ、ニューロコンピュータ、バイオコンピュータなどの用語も、明らかな技術概念を意味するというよりは、漠然とした新しい技術目標を意味している。本講演では、バイオコンピュータとは具体的にどういうコンピュータであるのか、それはどのような段階を踏んで実現できるのか、そのための技術的な障害は何かを明らかにすることを目的としている。むしろ、今なぜバイオコンピュータという言葉が関心を集めているのか、またバイオコンピュータを意識して、どのような研究が具体的に展開されているのか、さらに、新しい研究は従来の研究とどういう関係があるのかについて紹介したい。

2. バイオコンピュータとは何か

バイオコンピュータの定義は人によって異なる。ここでは、「バイオコンピュータとは、現在のコンピュータと生物の双方の特徴を備えたコンピュータである。」と便宜的に定義しておく。そうすると、問題は生物のどのような特徴を重視するかに帰着する。

第1に生物の「もの」の特徴を参考にするという立場があろう。すなわち生物体を構成している物質と同じ材料、ないし類似した素材をコンピュータの素材に採用するという考え方である。実際、これまで専ら金属素材で作られていた自動車や航空機にプラスチックのような有機高分子材料が使われようとしているから、コンピュータないしエレクトロニクス製品が周辺部から心臓部へと、有機高分子に置換えられて行くことは十分考えられる。このような路線の最終ターゲットは、心臓部の電子回路そのものを、有機高分子やタンパク質のような生体分子で構成できるかである。前者は分子素子（MED, molecular electronic device）、後者はバイオ素子（blockchip）となる。

第2は、生物の「こと」の側面を参考にすることである。これはさらに2つの技術に区分されよう。そのひとつは、神経系や脳で行なわれている情報処理機構を明らかにし、そのような知見をコンピュータのデザインに生かすことである。このような方法論は、神経回路網理論などとして昔から知られていたが、近年、生物の巧みな情報処理は、個々のニューロン（神経細胞内）だけでなく、一般の細胞内でも明らかにされてきた。従って、われわれが参考とすべき対象も急速に広がってきている。生物の「こと」のもうひとつの側面は、生物特有の物質の生産方法や、構造体の構築方法にある。このうち前者については、DNAが荷う遺伝情報からタンパク質が生産される過程として、基本的に明らかにされ、すでに遺伝子工学として、工業的な利用技術にまで発展している。しかし、単一細胞である卵から、複雑な多細胞生物が構築されている発生過程は、ほとんど明らかにされていない。コンピュータ工学者が生物に感じている魅

力として、しばしば自己組織化や自己修復、自己増殖などが指摘されるが、これらは上記のような生物の「こと」の側面に大きく依存している。

3. アプローチと具体的な研究課題

結局、バイオコンピュータの実現には、およそ次の3つの基本的なアプローチが考えられる。

- (1) ニューラル・アプローチ：生物の働き、特に神経系や脳の機能を明らかにして、その成果を半導体技術をベースとした現在のコンピュータのソフトウェア、あるいはアーキテクチャに反映させる。ニューロコンピュータはこの範疇に属する。アメフラシ、ヤリイカなど生物を用いた神経系・脳の実験研究もこの範疇に入る。
- (2) バイオチップ・アプローチ：生体高分子に類似したバイオ素子をまず開発し、これを用いてバイオチップ・コンピュータを組立てる。タンパク質工学、LB膜、バイオセンサーなどは、このアプローチの基礎研究になる。
- (3) 発生・形態形成アプローチ：個体発生や生物進化のメカニズムを解明し、この原理を取り入れた自己構築機能や自己増殖機能を備えたマシンを開発する。線虫を用いた研究はひとつの例である。

この他に応用からのアプローチとでも呼ぶアプローチもある。これは、バイオコンピュータが何故必要か、バイオコンピュータでなければ解決できない応用課題は何かを先にイメージして、この問題解決手法を求める、結果としてバイオコンピュータに到達するという立場である。

4. おわりに

バイオコンピュータという言葉から連想される魅力的なコンピュータのイメージはまだ存在しない。今、話題となっているニューロコンピュータは、バイオコンピュータの走りであるとはいえ、現在のコンピュータテクノロジー上のアプリケーションに過ぎない。しかし、バイオコンピュータのイメージが不明確であっても、バイオコンピュータをめざした研究は、コンピュータと生命科学のもっとも自然なトレンドであり、大きな成果をもたらすことが期待される。現在、焦眉の課題となっているのは、従来の人工知能とバイオコンピュータの間のギャップを埋める、現実的な研究テーマの設定であろう。ニューロコンピュータは、そのひとつであるが、他にも具体的な研究テーマが数多く設定できるであろう。

参考文献

- (1) 神沼二真：バイオコンピュータ—生命科学とコンピュータの接点、システムと制御、Vol. 30, pp. 623-631, 1986
- (2) 神沼二真、松本 元（編）：バイオコンピュータ、紀伊國屋、1988
- (3) 神沼二真（編）：生物化学素子とバイオコンピュータ、サイエンスフォーラム、1985

臭覚をセンシングする

工業技術院 電子技術総合研究所

外池 光雄

1. 目的

私達の日常生活において、ニオイは大変身近で親しみのある存在である。すなわち、ニオイは、無意識のうちに私達に影響を及ぼし、例えば、そのニオイが快いか、不快かという感情に結びつき、「好き-嫌い」の気持までも左右してしまうものである。

しかし、臭覚の研究は、視覚や聴覚の研究のようには進んでいないので、臭覚は現在でも尚、未知の感覚となっている。

臭覚は味覚と同様に化学物質を知覚するセンサーであるが、ニオイの分子を遠隔的に、高感度で捉えることができる。更に、臭覚は多種多様なニオイを識別、認識し、私達にその物質が何であるかを知らせてくれる。

一般に生体センサーの特徴は、外界の刺激に対して、これらを知覚するにとどまらず、その刺激が意味する内容を私達に知らせるという大変優れた機能を有している。このような機能は、単に鼻というニオイの受容器が単独で働くのではなく、大脳によるニオイの解釈という情報処理、特徴抽出が行われていることによる。つまり、生体のニオイセンサーは大脳神経系の一部が外界に向って飛び出したものと考えられ、大脳の神経ネットワーク機構が伴つたものである。

以上のような生体のニオイセンサーの存在は、私達が人工的なニオイセンサーを開発、設計する場合に、極めて重要な視点を示唆しているものと考えられる。

本報告では、このような生体のニオイセンサーの特徴を明かにし、生体におけるニオイの受容・情報伝達を学ぶ一方、現在のニオイ計測法やセンサー開発の実態を明かにして、今後の客観的なニオイ計測法、ニオイセンサー開発等に対する展望を述べる。

2. 方法

2.1 神経生理学的手法による臭覚機構の解明

生体の臭覚機構の神経生理学的解明は、

主として、(1) 動物実験による臭覚受容器-臭細胞-ニオイ受容・伝達メカニズムを研究する方法と、(2) 臭覚生理情報が臭神経ネットワークを通じてどのように大脳中枢に送られ、どのような情報処理が行われているかを調べる方法とに分けられる。

(1) 動物臭細胞の単離培養による実験

臭細胞のニオイ受容特性を調べるために、ヤツメウナギ、カエル、昆虫などの臭細胞を単離培養し、ニオイを与えた時のイオンチャンネルの反応特性や、臭細胞膜の抵抗変化、膜流動性変化等が測定されている。これらの実験から最近、臭細胞膜にニオイ分子が吸着される結果、膜に界面電位変化が発生し、膜流動特性が変わるとの説が出されている。

(2) 微小電極法による臭神経と臭覚中枢に関する研究

臭球部においては、微小電極法等の手法により臭神経のネットワーク機構を調べる研究が行われており、臭球内のある種の細胞の間では単に神経終端部のシナプス結合だけでなく、これらの神経の樹状突起間に多くの結合が多数存在しており、極微小なネガティブフィードバック回路が複雑なネットワークを形成していることが明かとなった。これは、臭覚の高感度化と高選択性を産み出す機能として注目される。

また、アカゲザルによる大脳の臭覚中枢に関する生理実験から大脳前頭葉の2箇所の部位(LPOFとCPOF)にニオイの中枢が発見され

ている。

2.2 脳波による臭覚の客観的計測法

上記のような臭覚に関する最近の生理学的知見をもとに、ニオイに対する人間の心理的な「ニオイ感覚」の客観的な計測法の確立が求められている。そこで筆者ら大脳の細胞活動の反映である脳波を精密に計測することによって、客観的なニオイを計測する手法の開発を行った。

(1) 臭覚誘発脳波法(OEP)によるニオイ計測

図1は、呼吸同期式ニオイ刺激装置を用いて臭覚誘発脳波実験を行っている様子を示したものである。これは、約200msecのニオイパルス(流量: 約3l/min)を被験者の鼻孔に注入して、大脳頭皮上より臭覚誘発脳波を測定し、ニオイの応答変化を調べたものである。

(2) 事象関連電位法(ERP)によるニオイ計測

図2は、筆者らが新しく考案したニオイに対する事象関連電位法の実験パラダイムを図示したものである。この方法では、S1のニオイパルス刺激後、約2秒後にS2のLED光刺激が被験者に与えられるが、この時、被験者は直ちにボタンを押してこのS2光を消すという反応課題が義務づけられている。このような方法で被験者の脳波を計測すると、ニオイ刺激に対する臭覚誘発脳波の電位応答と共に、ニオイ刺激に対する精神的な内因性成分である興奮性、鎮静性を示す応答が得られる。

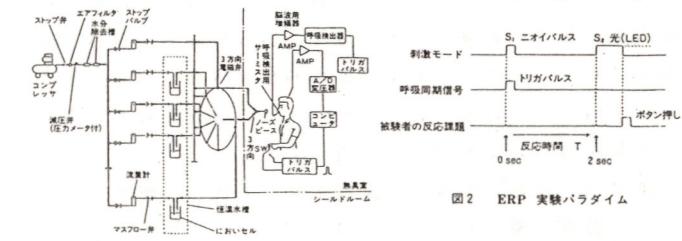


図1 ニオイパルス刺激装置(エルスバーグ型)

3. 結果

3.1 臭覚神経路と臭覚中枢

図3は、群馬大学医学部の高木らによる生理学的研究によって明らかにされた、アカゲザルの大脳内における臭覚神経路と2つの臭覚中枢部位を示したものである。LPOFの中脳ではニオイの種類に対して、一对一に対応する脳細胞の比率が50パーセントもあり、この部位でニオイの識別が成されていることを示唆するものであった。

3.2 脳波(ERP)による測定結果

図4は、上述のERP法による脳波実験によって測定した結果の例である。ニオイは悪臭公害で問題となっている不快臭の一つである硫化メチルの濃度を変えたときの脳波応答結果である。臭気の濃度が増すと、当然ながら臭気の不快性も増大するが、この時、ERPの脳波は図のように変化し、悪臭の不快性が、客観的に測定できる可能性が得られたものである。

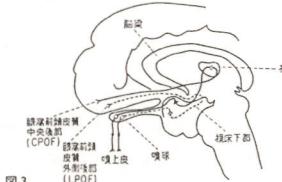


図3 アカゲザルの2つの嗅覚中枢と、2つの嗅覚神経路

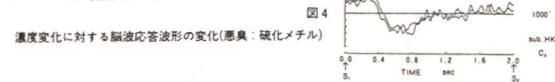


図4 濃度変化に対する脳波応答波形の変化(悪臭: 硫化メチル)

STMで分子を観る

(東北大工) 板谷謹悟

1.はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (STM) は 1982 年に IBM の Binning と Rohrer により発明されたものである。発明の当初から、超高真空中で実測される清浄表面、特にシリコン等の半導体表面の再配列構造が STM によって直接観察され、その驚くべき空間分解能が実証されていった。¹⁾一方で、測定対象は超高真空中の試料から、空气中、さらには最近では液体中においても原子オーダーの解像力を示す事が明らかとなってきた。^{2),3)}

電極／溶液界面構造が、電気化学反応の本質を握っていることは言うに及ばないが、その構造（ここでは 2 重層の構造も含めて）が原子レベルでも溶液中で直接解明されようとしている段階を迎えていると言つてよい。

STM の登場は、STM ファミリーとしての関連技術の発展を著しく助長している。例えば分光 STM (STS) による吸着分子の非弾性電子トンネルスベクトロスコピー (IETS) の測定、さらには、絶縁物表面にも応用可能な原子間力マイクロスコープ (AFM) 等である。さらには最近、STM 装置を原子・分子レベルの領域で操作可能なマニピュレーターとしての応用が研究され始め、分子エレクトロニクスあるいは分子デバイスの分野に極めて重要な情報をもたらす可能性も出現して来た。

演者は、現在、電気化学反応追跡のための”電気化学 STM” 装置の開発及びその応用を行つてゐるが、ここでは立場を少々広めて、表面に存在する原子、分子の直接観察、さらにはマニピュレーターとしての STM の応用を述べつつ、現在急速に発展している STM 及び STM 関連技術について解説することにする。

2.応用

2-1. 電解質溶液中の STM: 溶液中でグラファイト電極 (HOPG) 表面の原子像を明確に測定することに成功したのは Hansma (1986 年) である。²⁾ その仕事を契機としてその後、Hansma のグループ、 Bard、あるいは演者らのグループによって各種金属の電析・溶解過程、あるいは白金に代表される貴金属電極表面構造が検討の対象となっている。⁴⁾ 半導体／溶液界面構造の検討も演者らは既に開始した。これらの基礎的研究は電気化学の根本的理解から始まって広義のウエット系での表面処理プロセス（メッキ工業、腐食・防食、半導体工業等）に重要な知見をもたらすことになろう。電気化学系には腐食と不働態化という現象がある。多くの不働態化皮膜は電気的に絶縁体であり、STM を直接応用することは不可能

と考えられるが、AFM を用いれば可能となろう。AFM は既に液体中においても原子レベルの解像力を示すことが昨年 Hansma によって明らかにされている。⁵⁾

2-2. 吸着分子の STM による直接観察: 電気化学系は別としても一般化学の領域で STM が重要な手法として台頭するには、やはり分子 1 個が STM で明確に観測される必要がある。Ag 上に吸着した Cu-フタロシアニン⁶⁾、DNA⁷⁾、LB 膜が検討されてきたが、解像性の乏しい像が報告されてきた。しかし、HOPG 上に吸着したソルビン酸数分子の像と STS の Quate 等によって得られた結果は、STM が”分子を観る” 手法となりうることを強く示唆したものである。⁸⁾ 今後の 1 年間にこの方面的成果が多数報告されるものと考えられる。

2-3. STM による原子・分子のマニピュレーション:

STM の測定原理からすると、探針を原子 ($\sim \text{\AA}$) レベルの精度で機械的に表面上を移動させうることが可能である。すなわち、表面加工と言うようなマニピュレーションを行うことができる。リソグラフィーが可能であるとする報告、⁹⁾ あるいは、液体中で光エッチャングが行われるとした結果は、¹⁰⁾ この線上にいる。

この様な研究を、分子・原子レベルで行った研究が極く最近報告されている。1 つは Ge 単結晶表面上への Ge 原子の付加であり、¹¹⁾ 他は、フタレート 1 分子の分子マニピュレーションである。¹²⁾ この場合、フタレートのベンゼン環が見えたなどといつてゐる。

3.おわりに

従来までに電気化学が集積してきた界面・表面に関する知識の上に STM 及びその関連技術が活用され、さらに電気化学の領域が深く広く発展することを期待したい。

【文献】 1) IBM J. Res. Develop., 30, 354 (1986). 2) R. Sonnenfeld, et al., 232, 211 (1986). 3) K. Itaya, et al., Chem. Letters, 1927 (1987). 4) 木戸谷，“表面材料”，8, 480 (1987). 引文略。 5) O. Marti, et al., Appl. Phys. Lett., 51, 484 (1987). 6) J. K. Gimzewski, et al., Surface Sci., 181, 267 (1987). 7) G. Travaglini, et al., Surface Sci., 181, 380 (1987). 8) D. P. E. Smith, et al., J. Chem. Phys., 86, 1 (1987). 9) M. A. McCord, et al., J. Vac. Sci. Tech., B4, 86 (1986). 10) A. J. Bard, et al., J. Electrochem Soc., 134, 1038 (1987). 11) R. S. Becker, et al., Nature, 325, 419 (1987). 12) J. S. Foster, et al., Nature, 331, 324 (1988).

電子機能性のペプチドを設計する

東京工業大学 資源化学研究所 安戸昌彦

1. はじめに

ポリペプチドやタンパク質と電気化学は古くから神経伝達や膜電位の制御の問題と関連して深いつながりを持っていたが、最近になり、バイオエレクトロニクスや生物素の概念の登場により新しい局面に入っている。それらの場合、生体分子あるいは生体系で行われている電気化学現象、すなわち酵素のレドックス反応や細胞の電気化学応答などを人工的に修飾し、材料化、素子化する事によってより人間が制御し利用し易い形に直そうとする試である。したがって生体物質をそのままの形で用いるのではなく、それらを人工的な組織構造に組み入れたり化學修飾したりする事、または精密な機能設計のもとに生体類似物質を合成しこれらを生体系とのインターフェースとして用いる等の研究が主題となる。本講演で与えられた題もそのような趣旨のものと自己流に解釈し、電気化学には門外漢であるのを承知で最近の研究例を紹介したい。

2. ペプチド、タンパク質の光・電子機能化

合成ペプチド、ポリペプチドの大きな特徴は、特定のアミノ酸シーケンスをもつものが比較的容易に合成でき、しかも α -ヘリックスや β -シートなどの二次構造についてある程度予測ができる事である。したがって分子メカニクス、分子グラフィックスの手法により、複数のアミノ酸側鎖機能基が特定の空間配置を取るように分子設計することが可能である。しかし天然の20種のアミノ酸の側鎖機能基だけではバイオエレクトロニクスなどに必要な機能は果せない。例えば電極との間に電子を授受できるようなアントラキノニル基や電子供与性のジメチルアミノフェニル基、あるいは光増感基としてのピレニル基などが必要である。我々はこのような機能基を含む人工アミノ酸を合成し、これらを含むペプチドやポリペプチドの光誘起電子移動を研究した。例えば一本の α -ヘリックス上で約11 Å離れたピレニル基とジメチルアミノ基との間では、ピレニル基の光励起により室温で $k_{et} = 7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ のオーダーの電子移動が観測された。距離が約8 Å程度まで近づくと電子移動速度は1ケタ以上大きくなる。

このようにペプチド系では機能基の空間配置が固定できることで、電子移動素過程の研究に最も好都合である。最近の例として、Schanzeらは一端に Ru^{II} 、他端にベンゾキノン(Q)を結合したオリゴアロリン: $\text{Ru}^{II} + \text{Pro}_n Q$ を合成し、 Ru^{II} からQへの電子移動 ($\Delta G = -0.35 \text{ eV}$) を測定しているが、 k_{et} の $\text{Ru}^{II} \cdots Q$ 間距離依存性は我々の結果と大体一致している。

Polypeptide Photon Counter

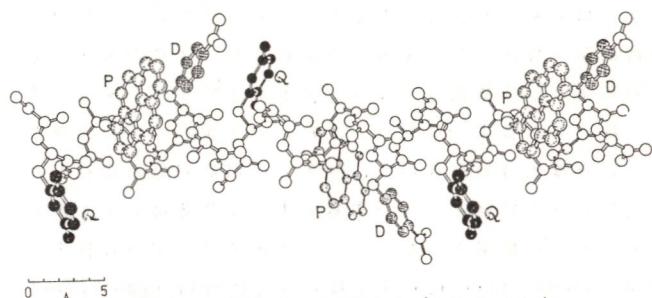
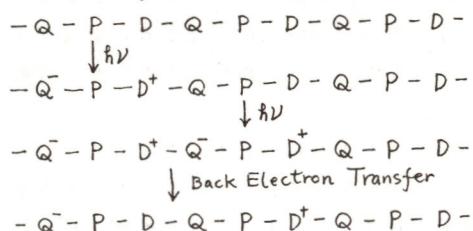


図1. 光子吸収を数えるポリペプチド

このような電子移動の強い距離依存性を利用して、いくつかの分子素子が設計できる。図1はその一例であるがベンゾキノン(Q)、ピレン(P)、ジメチルアミノ(D)がこの順で一次元的に配列している。この分子は光吸収によって次のように荷電が移動すると予想される。



これは単に一例にすぎないし、このような研究が生物素と結びつかどうかも不明である。しかし電子移動過程そのものをより深く知るには良い材料と言えるであろう。

タンパク質中の電子移動を調べるため、修飾ヘムと内部にもち、側鎖ヒスチジンに Ru^{III} などを配位したヘムタンパクなどが盛んに調製され、光誘起電子移動が研究されている。これらについても講演とは触れたい。

3. 電極と生体分子や細胞とのインターフェース

レドックス酵素反応を電極上で行なって制御したり、細胞を電極表面に生きたまま接着し、その活動を電極で制御したりする事もバイオエレクトロニクスの具体的な目標の一つとなる。タンパク質のレドックス中心と電極との間で電子移動を起させたためには電子媒介体を必要とする場合が多いが、電極を導電性ポリマーやポリペプチド、あるいは特殊な有機化合物(プロモーター)でコートすることによって電子移動が起る。一方タンパク質中にフェロセンなどの電子媒介体を結合して電極とのインターフェースを行なった例もある。

細胞を電極やIC上に接着する研究も始められてい。この場合オリゴペプチドが細胞接着因子として重要な役割を果すものと期待されている。

バイオエレクトロニクスの新展開

東京工業大学資源化学研究所教授

軽部 征夫

1.はじめに

半導体デバイスを中心とするエレクトロニクスの進展は目をみはるものがある。しかしながら一方では、シリコンの微細加工技術などに限界がみえはじめ、1個の分子を素子の要素として機能させようとする分子電子デバイスの考えが注目されるようになってきた。分子デバイスの素材として、有機化合物を利用しようという研究が盛んに行われており、さらには、タンパク質のような生体高分子を用いるデバイスも提案された。ここで生体分子を用いる特徴はself-assembly(自己組み立て能)、およびself-organizing(自己組織能、自己修復能)などがあり、これを利用してデバイスの構築が可能と予想されるからである。すなわち、これらの特徴を利用したバイオエレクトロニクス素子には、従来の方法で製作した素子に比べて以下のような利点が考えられる。

(1)三次元的に極めて自由度のある高密度素子の組立てが可能である。

(2)分子のself-assemblyによる構築は、 100 \AA 以下から可能であり、極めて小さいサイズのデバイスができる。

表1には、バイオエレクトロニクス素子として利用できると考えられる生体分子を示す。これらの生体素子は、非常に不安定であり、デバイスとして機能させるには極めて困難であると思われている。さらには、生体分子の反応は、ミリ秒オーダーでおこなわれる所以反応速度が極めて遅い問題もある。しかしながら、全く新しい概念のデバイスを実現できる可能性があり、今後の研究が期待されている。

2.バイオエレクトロニクス素子の試み

生体物質を用いるスイッチ素子の可能性は、多彩な機能(特に膜タンパク質とリン脂質)をもつ生体膜にみることができる。ハロバクテリウムハロビウムという高度好塩菌がもつ膜タンパク質である紫膜は、バクテリオロドプロシンを含んでいる。これは、光エネルギーをえてプロトンを能動輸送する。いわゆるプロトンポンプとしての機能を持つことが知られており、このバクテリオロドプロシンを用いるスイッチ素子モデルが提案されている。このポンプの性質は、これをISFETのゲート上にそのまま、あるいはバクテリオロドプロシンを含むリボソームとして固定化し、光の照射により、バクテリオロドプロシンが取り込む水素濃度変化をISFETのゲート電圧の変化として検知して調べることができる。また、ATPaseやアセチルコリンレセプターのような膜タンパク質も、バクテリオロドプロシンと同様に、

外界からの刺激によるポンプ機能を有しており、これらは最終的にスイッチ素子のモデル物質として利用できる可能性が示唆されている。

一般に、タンパク質の導電性が低いことは知られているが、好熱性細菌から分離したチトクロムC(生体の電子伝達物質)とヒドロゲナーゼ(水素生成酵素)は、薄膜状に展開されると、酸化と還元状態で電気抵抗が $10^6\Omega\text{ cm}$ も異なることが見いだされている。これらの酸化、還元状態をうまく利用できれば、分子レベルでの記憶素子の構築も可能と考えられる。

また、デバイスとは異なるが、外部記憶媒体としてのDNAの利用も興味深い。DNAは周知のとおり、4種の核酸塩基が連続的に配列した2重らせん構造をとっており、この配列に生命を維持するための膨大な遺伝情報が組み込まれている。このDNAのメモリとしての特性を光ディスクと比較すると、DNAの記録波長は、0.3nmであり、光ディスクの約 3×10^3 倍の記録容量を有し、さらに3次元の展開を考えると、記録密度は大幅に増加する。

特定のDNA配列を読み出すDNAプローブの研究も盛に行われている。この研究は、現在遺伝子に欠陥のある遺伝病の研究に使われているが、もしDNAの配列を迅速に読み取ることができるようにすれば、DNA類似メモリとこれを組み合わせたバイオメモリが実現するかもしれない。

バイオエレクトロニクス素子の研究は始まったばかりであり、分子スイッチ、分子メモリ、分子エネルギー変換器情報伝達素子、分子センサーなど多くの要素が研究されている。将来、これらを集積化させて1つの概念で機能するバイオデバイスの構成が可能であるかもしれないが、そのためには、今後エレクトロニクス、バイオテクノロジー、素材化学、分子生物学など種々の分野の密接な共同研究が不可欠であると思われる。

表1 利用可能と考えられる生体素子

スイッチ素子	光合成系、バクテリオロドプロシン、ATPase、アセチルコリンレセプター
記憶素子	バクテリオロドプロシン、チトクロムC、Cyt、コラーゲン、ブループロテイン、フェリチン、DNA
接点用素子	接着性分子
リード線	抗生物質、導電性高分子
入力/出力素子	光応答性分子、レセプタ、金属錯体

E201 シリコン等の基板上に吸着したハロゲン分子の共鳴ラマン
(三重大学工学部, 北海道大学応用電気研究所*) 尾内良行, 松島竹夫, 笠谷和男, 川崎昌博*, ○佐藤博保

【目的】77 Kに冷却したシリコン等の基板上に蒸着した臭素は 300cm^{-1} （結晶）と 273cm^{-1} にラマンバンドを示す。シリコンのほかに種々の金属基板を用いたがスペクトルの差は小さかった。カドミウム基板についての例を図1に示す。この二個のバンドのうちで、蒸着した当初にはほとんど結晶のピークしかみられない。 273cm^{-1} のピーク強度はレーザー光を照射し続けると増加し、やがて一定値となる（図2の点）。我々はこの変化が臭素分子の結晶から吸着サイトへの移動によって起こると考えている¹。本実験は 273cm^{-1} のピークが基板表面上の吸着種によるものであることを明らかにし、また吸着種増加の機構を考察する。

【方法】 10^{-4}Torr に排気したチャンバー内で液体窒素温度に冷却したシリコン等の基板上に臭素分子を蒸着する。励起光源として波長 514.5nm のアルゴンイオンレーザーを用い、基板上の臭素の共鳴ラマンスペクトルを測定した。

【結果と考察】基板上に蒸着した臭素は 273cm^{-1} にピークを生ずるが、冰の上に蒸着した臭素では結晶のピークのみが現れ、十分な時間レーザー光を照射した後も 273cm^{-1} にピークは現れなかった。このことから 273cm^{-1} のピークは、アモルファス状などの臭素ではなく、金属基板表面の吸着種によるものである。

吸着種の基板に対する吸着の強さを知るために、温度依存性を調べた。基板温度を上昇させていくと、吸着種のラマン強度は約180 Kで急激に減少した。この結果からこの吸着種は化学吸着種ではなく基板に弱く吸着している臭素分子である。

つぎに吸着種のラマンバンド強度の増加曲線（図2の点）に

誘導期が現れるに注目した。このような誘導期が生ずる理由として、『基板上で蒸着された臭素はレーザー光照射により徐々に吸着種に変化する。この変化は生成物である吸着種自身により促進される。』というモデルを考えた。我々はこのモデルに基づきコンピューターシュミレーションを行ない、図2の実線の様な曲線を得た。この結果は、実験値をよく再現している。

1. T.Matsushima, M.Kawasaki, and H.Sato, Proceedings of MRS 1987 Fall Meeting (Boston), in press.

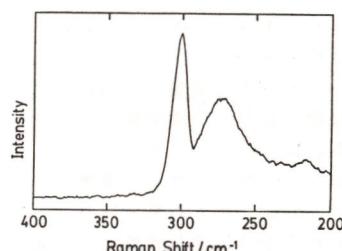


図1. 基板上に吸着した臭素のラマンスペクトル（カドミウム基板）。点：実験値
実線：シミュレーション

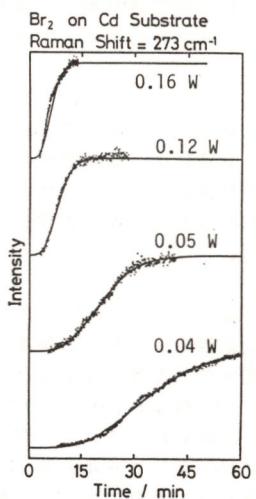


図2. 吸着種のラマンバンド強度のレーザー光照射時間に対する依存性（カドミウム基板）。

Yoshiyuki Onai, Takeo Matsushima, Kazuo Kasatani, Masahiro Kawasaki, Hiroyasu Sato

E202

Zn_3P_2 単結晶界面の表面処理と表面準位

横浜国立大学工学部

°大平卓也, 中西和美

1. 目的

Zn_3P_2 は、1.5 eV の直接遷移バンドギャップを有し、成分元素が豊富で生成の容易なことから、低価格の太陽電池材料として有望視されている。しかし現在まで Zn_3P_2 を用いた高変換効率の太陽電池の発表は見られていない。この大きな因子として、完全な結晶が得たいこと、接合界面でのキャリアの再結合の大きいことなどが考えられる。

本研究では、 Zn_3P_2 太陽電池特性向上の基礎的検討として、 Zn_3P_2 単結晶の生成と、水素処理に伴う結晶界面の接触電位差の変化を測定することにより、光導電性に及ぼす表面準位への影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

Zn_3P_2 単結晶は、それぞれ純度 6 N の市販の亜鉛と日本化学工業株式会社製の赤磷を組成原料として用いた。化学量論比に採取した原料を $4 \times 10^{-6}\text{Torr}$ の真空石英管中に封入、 1000°C 、1 時間加熱溶融した後除冷して多結晶 Zn_3P_2 とし、これを Bridgeman 法により単結晶化した。得られた試料の X 線回折、半導体電気特性、分光感度測定とともに温度を変えて水素処理し Kelvin 法を用いて接触電位差を測定した。

T. Ohira, K. Nakaniishi

3. 結果

Bridgeman 法により得られた Zn_3P_2 は、室温で暗導電率 $2.3 \times 10^{-7}\text{S/cm}$ の P 型結晶である。

水素処理温度と Kelvin 法による接触電位差の関係を図-1 に示した。この図は、1 気圧水素中の各測定点で 15 分間ずつ熱処理した場合の金を基準電極に用いた値である。2 次的な表面吸着に伴う不純物準位の減少が 150°C まで進んでいる。この吸着界面変化と導電性について報告する。

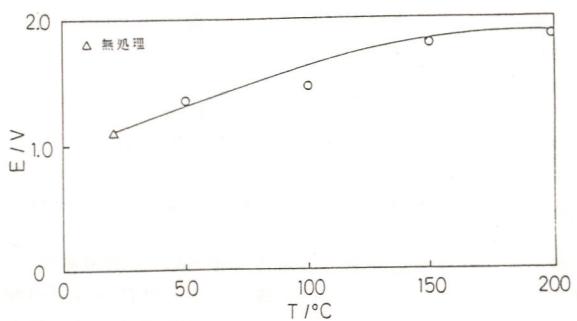


図-1 接触電位差の水素処理温度依存性

微粉末を原料として生成したCuInSe₂膜の導電性に及ぼす水分の影響

E203

横浜国立大学工学部

霜田直人 中西和美

1. 目的

化合物半導体であるCuInSe₂はカルコバイライト構造を持ち、直接遷移型の半導体で0.9~1.07eV¹⁾のバンドギャップを有することから太陽電池材料として注目されている。

本研究では、CuInSe₂を用いて安定性が高く工業的にも低価格の光電素子膜を得るために、微粉末を原料とした混合ベースト法により焼結膜を生成した。焼結膜の半導体特性は焼結時の雰囲気ガスにより変化するため、本研究は焼結時の水蒸気が導電性がどの様な影響を及ぼすか明らかにすることを目的とした。

2. 方法

焼結膜生成原料には粒度がそれぞれ1000Å, 2000Å純度6Nの市販のCu及びIn微粉末と、粒径2mm、純度6NのSe粒子を自動メノウ乳鉢により窒素雰囲気中で粉碎したもの用いた。これらを化学量論比に採り、窒素雰囲気下でプロピレンジコールと共に6時間混練し、ベーストとした。これをガラス基板に塗布し、乾燥後、アルゴン・セレン雰囲気、500°Cで30分間水蒸気圧だけを変化させて焼結させた。この焼結膜における粉末X線回折、導電率の温度依存性、及び光導電性等について測定し、水分による影響を比較、検討した。

N. Shimota, K. Nakanishi

3. 結果

CuInSe₂膜生成に組成原料のCu, In, Se微粉末を用いることによって、350°C以上の温度で化合物膜が得られることが認められた。焼結雰囲気における水蒸気が生成膜の光感度に及ぼす一例をFig.1に示す。この図は焼結時の水蒸気圧Pwと全圧Pとの比Pw/P=0及び0.2の膜の場合である。焼結時のPw/Pの値により分光光電流Ipが大きく変化することが認められる。

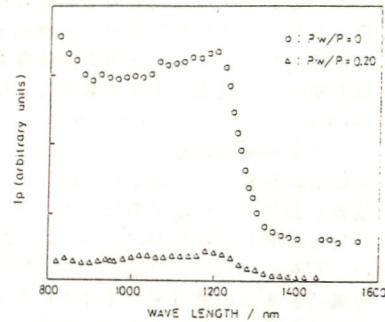


Fig. 1 焼結膜の分光感度曲線

参考文献

- 1) J. E. Jaffe and Alex Zunger, Phys. Rev. B: Condens. Matter., 5822-47, (1983)

E204

In₂Se₃の結晶転移と導電性

横浜国立大学工学部

大羽隆元 中西和美

1. 目的 III-V族化合物半導体の一つであるα-In₂Se₃は、層状構造を有して居り、そのファン・デル・ワールス結合のへき開面においてはダングリングボンドが少ないとより有効な接合形成が考えられる。さらにバンドギャップの値は可視光領域にあり、太陽光光電変換材料として高い光電変換効率が期待される化合物である。

本研究ではα-In₂Se₃を、組成蒸気圧の異なる化合物生成により選択性よく生成し、その電気的性質を調べ、この結晶の界面特性を明らかにすることを目的として行った。

2. 実験 α-In₂Se₃結晶は、市販の純度6N In、及び日本鉱業(株)製、無酸素高純度Se(純度6N)を真空石英管中に封入し、SSD法により生成した。

生成した結晶は粉末X線回折を行い、Popovicらの報告、及びASTMカードを用いて同定した。この結晶について、伝導型の判定(熱起電力測定)、暗導電率測定、Hall効果によるキャリア密度及び移動度測定、分光感度測定、吸収スペクトル測定、導電率の温度特性測定、直流電圧印加による電流の振動現象測定を行った。

3. 結果 SSD法で融液部分の温度勾配25°C/cm、融液底部温度760°C、として生成した試料は、X線回折ならびに熱起電力測定から、全結晶が均質なα-In₂Se₃であり、導電型は電子伝導を示すn型半導体であることが分かった。また、室温(25°C)における導電率、ホール移動度、ならびにキャリア密度は、それ

ぞれ1.2×10⁻²S/cm⁻¹、54cm²V⁻¹s⁻¹、1.4×10¹⁵cm⁻³であった。

また、分光感度及び吸収スペクトルから、禁制帯幅の値は、1.32eVであった。

この薄片状結晶の直流電圧印加による電流の振動現象をFig.1に示す。また、この振動の振幅の印加電圧依存性をFig.2に示す。振幅は-15°C~50°Cの間では、雰囲気温度にはあまり依存せず、印加電圧に対して、負の傾きを持った直線関係があることが分かる。

また振動の周期は、印加電圧の増加により減少して、電圧増大に伴ってその変化は小さくなっている。0°C以下の低い温度では、周期はかなり長くなるが、室温付近では測定雰囲気の温度にはあまり依存していないかった。

この振動電流は、α型→β型、β型→α型の相転移に起因していると考えられる。

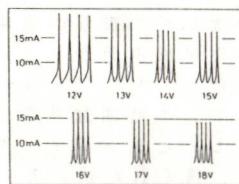


Fig.1 Current oscillation at 10°C.

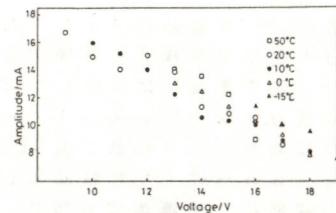


Fig.2 Applied voltage dependence of oscillation amplitude.

T. Ohba, K. Nakanishi

白リンを出発原料とする InP の生成

横浜国立大学工学部

○中島正人，中西和美

1. 目的

InP は、現在光通信用のレーザーダイオード (LD) や、発光ダイオード (LED) の基板として用いられている。

InP の生成については、種々の方法が研究されているが、いずれの方法についても、安全という見地から赤リンが用いられている。しかし、白リン空気に触れない状態では、取扱はさほど困難ではない。また、赤リンは白リンを空気が侵入しないように密閉容器内で長時間 260°C に熱して得られるものであり、その工程を省ければ、工業的にも非常に有利になると考えられる。

そこで、本研究では、赤リンよりもはるかに活性である白リンを用いて、より低温で InP を生成することを目的とした。

2. 方法

InP の生成には、それぞれ純度 6N の三菱金属製、超微粉末 In、日本鉛業製、ペレット状 In、並びに純度 6N の日本化学工業製の白リンを用いた。反応は、窒素雰囲気中で、あらかじめ In 微粉末、または In 蒸着膜に白リンのベンゼン溶液（濃度約 3.3%）を In に対しリンをやや過剰（1:1.3）となるように加えたものを、80~90°C で反応させた後、300~600°C の窒素ガラス管中で加熱して行った。このようにして得られた結晶及び薄膜について、粉末 X 線回折により InP が生成されていることを確認した。生成した InP の電流-電圧特性、及び導電率の温度特性について測定した。

M. Nakajima, K. Nakaniishi

PVDF 薄膜生成における下地半導体の影響

横浜国立大学工学部

○橋高秀吉，中西和美

1. 目的

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) は、 CH_2-CF_2 の連鎖を持つフッ素樹脂である。この物質には、ラセン構造をした無極性の α 型結晶、平面ジグザグ構造をした有極性の β 型結晶等、数種類の結晶型が存在する。また、 β 型 PVDF は自発分極を持ったため強誘電性を示し、この材料を用いた圧電素子・焦電素子への応用が期待されている。本研究では、PVDF の応用素子に対する基礎的研究として、Si を下地半導体として用いたときの PVDF の蒸着速度、及びこれにより生成された接合系における電気的特性を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

Si 基板への PVDF 薄膜生成は、真空蒸着法を用いて行った。まず、膜厚制御を行った。HF:HNO₃:CH₃COOH = 1:4:3 溶液でエッチング処理した Si 基板上に、 3×10^{-5} Torr 蒸発源温度 420°C で α -PVDF を蒸着し、膜厚と蒸着時間の関係を明らかにした。生成蒸着膜の組成は、蒸発源粉末との赤外吸収スペクトルにより、分解物のないことを確認した。また、同様に β -PVDF の場合、蒸発源温度 350°C として薄膜生成を行った。このデータをもとにして得られた薄膜に対して、電流-電圧測定、容量-電圧測定、及び容量の周波数依存性を測定した。

H. Kitsutaka, K. Nakaniishi

3. 結果

温度を変えて生成した試料の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。350°C から高温域ではいずれについても InP の生成が認められる。同時に低温域で顕著に認められる In のピークは、520°C では非常に小さくなっている。

この 520°C で生成した試料の（導電率の温度特性から得られた）活性化エネルギーは、0.56 eV となった。In 粉末と白リンによる反応と同時に In 薄膜との反応から白リンを用いた InP 生成で生成温度を下げ得る可能性が見出された。

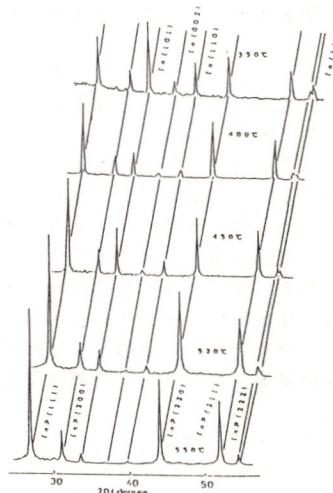
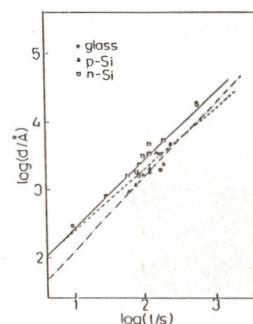
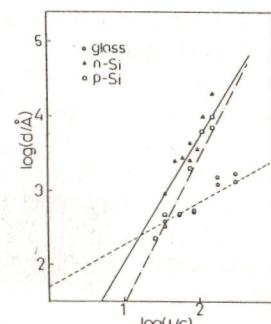


Fig. 1 作成試料のX線回折パターン（微粉末）

3. 結果及び考察

膜厚と蒸着時間の関係のグラフを Fig. 1, 2 として示した。この図からわかるように、 β -PVDF が α -PVDF に比べ Si 基板に蒸着しやすいことがわかる。これは、 β -PVDF の方が、 α -PVDF に比べ配向性を持って Si 基板に蒸着しているためと思われる。また、ガラス基板と Si 基板との違いは、それぞれの基板表面の電荷の蓄積量により生じるものと思われる。次に、Si 基板に蒸着した PVDF 薄膜の容量の電圧依存性も、Si の n 型、p 型による接合界面の影響が認められる。

Fig. 1 膜厚と蒸着時間との関係
(α -PVDF)Fig. 2 膜厚と蒸着時間との関係
(β -PVDF)

メチルビオロゲン/GaAs接合系の熱刺激電流

横浜国立大学工学部

○藤田貴史，中西和美

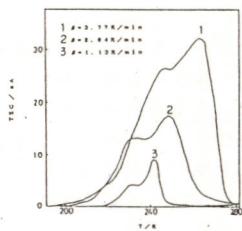
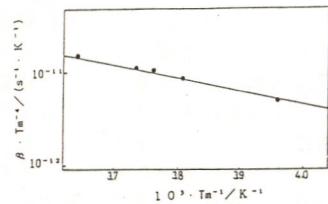
1. 目的 近年に至り、フォトクロミズムやエレクトロクロミズムを起こす有機化合物のエレクトロニクスへの応用が期待されている。本研究では、有機化合物の持つ機能性と、無機半導体の接合系によって得られる新たな機能性素子の基礎的解明を目的として、メチルビオロゲン(MV)薄膜とガリウムヒ素接合系の雰囲気ガスに対する導電性変化とその機構について考察した。

2. 方法 メチルビオロゲンは市販の98%のものを塩析によって再結晶精製して用いた。基板のガリウムヒ素に吸着している酸素を除くため、水素中で400°Cに60分間加熱した後、その上に、メチルビオロゲンのエチレングリコール溶液を滴下し、窒素中で100°Cに90分間加熱し、MVを析出させた。接合系の電気的性質の測定には、真空蒸着により金電極を作製して用いた。雰囲気ガスによる導電性の変化と可逆性をみるために、窒素・酸素・窒素・水素と雰囲気ガスを置換し、暗状態における電流-電圧特性・分光光電流を測定した。また、雰囲気の影響によって生じる不純物レベルの活性化エネルギーとその捕獲断面積等を求めるため熱刺激電流(TSC)の測定を行った。

3. 結果 V-I特性から、GaAs, 500ÅMV/GaAs, 1000ÅMV/GaAsとも15V付近までオーミック性接触であることがわかった。また、どの素子の場合も酸素中で導電性が向上したが、その可逆性は膜厚の大きい程高かった。

TSCは、GaAsでは50°C付近で電流の飽和する部分が

みられた。1000ÅMV/GaAsでこれはみられず、酸素中でだけ-10°C付近の非常に大きなピークがみられた。このピークを種々な昇温速度 β に対して測定し、Fig. 1に示した。また、500ÅMV/GaAsではその両方が観測された。このピーク温度をT_mとして β/T_m^4 vs $1/T_m$ のプロットをFig. 2に示した。これか、 $E_c - E_f = 0.29\text{ eV}$ を得た。これを上式に代入して、捕獲断面積 $S_h = 10^{-21}\text{ cm}^2$ が求められた。このレベルは酸素とメチルビオロゲンによって生じ、酸素だけのものとは異なる。今回の測定により、酸素雰囲気のGaAsの導電性に寄与する不純物レベルは、酸素そのものによるものと、酸素とメチルビオロゲンによるものの2つがあることがわかった。

Fig. 1 TSC peaks for various β sFig. 2 $\beta \cdot T_m^{-4}$ vs T_m^{-1} plot

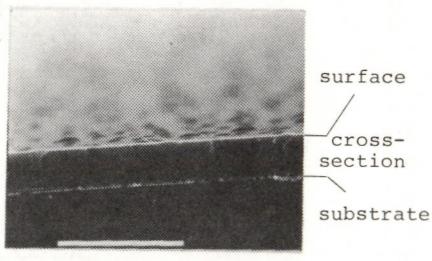
T. Fujita, K. Nakaniishi

プラズマCVDによるスルホン酸基を固定した薄膜の作製

(京大工) ○内本喜晴・小久見善八・竹原善一郎

1. 近年、固体状態で比較的高いイオン導電性を示す高分子固体電解質が活発に研究されている。高分子固体電解質は電気化学デバイス、リチウム電池、センサ、ECOD素子等の電解質として応用が期待されている。この高分子固体電解質をプラズマ重合によって薄膜化することにより抵抗の低い安定な膜を連続行程で作製できることとともにデバイスの小型化、薄膜化のニーズに対応できる。電気化学デバイスの電解質として用いる場合、アニオン、カチオン両種が導電種であるとデバイスの内部抵抗が増大する。そこで今回は、スルホン酸基を膜内に固定したりチウムイオン伝導性薄膜をプラズマ重合により作製することを試みた。

2. モノマーとしてオクタメチルシクロテトラシロキサン、スルホン酸基の供給源としてベンゼンスルホン酸メチルエステルもしくはメタンスルホン酸メチルエステルを用いた。プラズマは容量結合型の平行平板電極間に13.56MHzのRF電力を印加して発生させた。導電率の測定は交流Fig. 1 Scanning electron micrograph法によって行なった。



Y.Uchimoto, Z.Ogumi, and Z.Takehara

3. 作製した膜の断面のSEM写真をFig. 1に示す。膜は均一で、ビンホールは認められなかった。また、基板と強固に密着していた。FT-IRの測定より膜中にスルホン酸エステルが導入されていることを確認した。この膜をヨウ化リチウム・炭酸プロピレン溶液中で処理することにより、次式の反応によってエステル基をスルホン酸基へ変換した。



スルホン酸基が固定されていることは、IR測定、ESCA測定によって確認した。また、交換能の測定から膜中の硫黄の95%がスルホン酸基であることが分かった。

この、スルホン酸基固定膜とポリエチレンオキシド(平均分子量300)を複合化することにより非水系高分子固体電解質を作製した。Fig. 2に導電率の温度依存性を示す。温度依存性は上に凸のいわゆるWLF型となった。導電率は、60°Cで $1.3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($80\Omega \cdot \text{cm}^2$)であった。

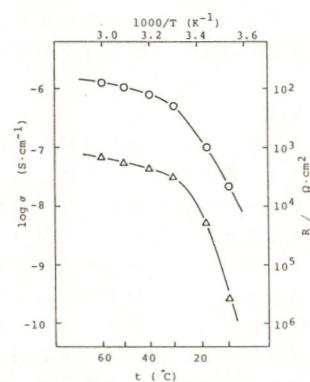


Fig. 2 Ionic conductivity dependences of plasma polymer, containing sulfonic acid group on temperature, which contains PEO(10%).
○ $\text{Li}^+(0.3\text{M})$
△ $\text{Li}^+(0.1\text{M})$

プラズマMOCVD法によるCuO及び Y_2O_3 薄膜の形成

青山学院大学理工学部 ○小野 熊、宇山晴夫、松本 修

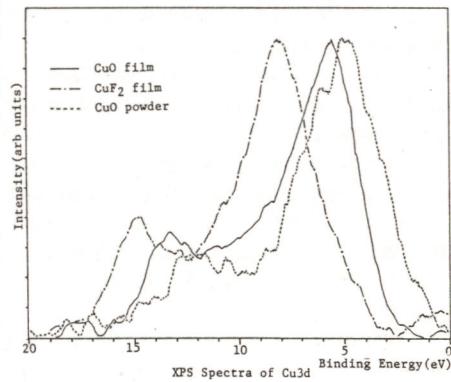
1. 目的 プラズマCVD法は無機薄膜の作成において、きわめて有用な方法の一つである。我々は、出発試料として金属キレートを用い、マイクロ波放電によりCuO および Y_2O_3 薄膜を作成した。

2. 方法 金属キレートとして、(a) CuO 薄膜の生成には、ビス(ヘキサフルオロアセチリヤセトナト)銅(II) [Cu(CF₃COCH₂COCF₃)₂] を、(b) Y_2O_3 薄膜の場合、トリス(ジビパロイルメタン)イットリウム[Y(Me₃CCOCH₂COCMes)₃]を用いた。基板には10×10mmに切断した石英板を使用し、それを放電中心部から上流へ11～7 cmの範囲に並べた。反応系を10⁻³Torr迄排気した後、酸素ガスを50ml·min⁻¹の流量で供給し、圧力は3 Torrに調節した。放電は150 Wの出力で1時間行なった。基板表面に析出した薄膜は、X線回折およびXPSにより同定した。

3. 結果 (a) 銅キレートを放電中心部から上流36cmの位置にある試料管に入れて75°Cで加熱、放電した。上流11～8 cmにわたって600 nmより短波長側になだらかな吸収をもつ褐色の膜が生成した。表面接触抵抗を測定したところ、1～10 MΩの抵抗を示す膜Aと絶縁性の膜Bが生成しており、A膜がより下流に形成する傾向があった。X線回折により、B膜においてCuF₂が同定されたが、A膜の場合、回折線は全く認められないか、または強度が著しく小さかった。CuO 膜の形成については、X線回折では確認できなかった。XPS測定では、A膜においてCu3dおよび2pの結合エネルギーが、5.5 eVおよび935.1～936

eV (Ag3d=368.2eVで補正)に観測された。これらの値は、CuO 粉末(市販)の結合エネルギー (Cu3d=4.5 eV, 2p=934 eV)と比較的よく一致した。しかし、B膜の場合、結合エネルギーは、それぞれ8.3 eVおよび938.7 eVとなり、Cu3dについて図に示すように著しく高エネルギー側にシフトしている。X線回折において、A膜にCuO が確認できなかつたのは、膜がアモルファスであるか、きわめて薄いためと考えられる。発光スペクトル測定によりプラズマ中にCuおよびO が生成していることが確認された。

(b) イットリウムキレートを放電中心部から16cmの位置に置き、190 °Cに加熱して放電した。基板上に干渉膜が生成した。XPS測定ではY3dの結合エネルギーは、260 eVおよび258 eVであり、 Y_2O_3 粉末の値と一致した。プラズマ中にはY0およびO の発光スペクトルが観測された。



I. Ono, H. Uyama, O. Matsumoto

マイクロ波放電プラズマによるホウ化チタンの生成

青山学院大学理工学部 ○石川智規、松本 修

1. 目的

マイクロ波放電によって発生したB₂H₆-H₂-Arプラズマを利用してチタン基板表面をホウ化し、生成物の同定およびその性質の測定を行なうとともに、発光分光分析の結果とあわせて、ホウ化反応について検討した。

2. 方法

0.1×10×20cm³のチタン基板を研磨、脱脂、風乾後、導波管に設置した放電管中の所定の位置に置き、B₂H₆(1%)-Ar混合ガスとH₂(10%)-Ar混合ガスを1:2に混合して10ml·min⁻¹の流量で放電管内に供給し、反応系内圧を5Torrとした。マイクロ波(2.45GHz)を供給し、放電電力200Wでプラズマを発生し、所定の時間放電を継続した。所定時間ホウ化後の試料基板重量を測定し生成物をX線回折およびXPSによって同定した。試料断面を顕微鏡により観察し、表面および断面のピッカースかたさを測定した。また、発光分光分析によりプラズマ中の種の同定を行なった。

3. 結果

放電の発生によって試料基板は加熱された。導波管中心部より離れるにつれて温度が低くなる傾向が認められ、基板表面温度は導波管中心部で1000～1100°C、上流25cm部で約400°Cであった。放電時間の増加にともなって、基板重量は増大し、中心部試料は放物線に、上流部試料は直線則に従った。放電によって、中心部試料表面は灰色に変化し、X線回折によってTiB およびTiが同定され、XPSによる表面解析の結果Ti-B結合が認

められた。上流部試料表面は金属光沢をもつ黒色膜に覆われ、X線回折からはTiの回折線のみが認められ、XPSによる表面解析の結果からは、基板であるTiの結合エネルギーが認められず、B-B結合のみが認められた。これらのことから中心部においてはTiB が生成し、上流部においてはアモルファスホウ素が析出したものと推測された。

各試料の断面を顕微鏡によって観察したところ、中心部試料の表面には層が明確には認められず、全体にわたってマルテンサイト変態による相が認められた。この部分のピッカースかたさは900～1000kg·mm⁻²であり、表層部のかたさと一致した。上流部試料の表面には析出物層が明確に認められ、その厚さからホウ素の析出速度は約120Å·min⁻¹と見積もられた。上流部においてホウ素を析出させた後、中心部においてH₂(10%)-Arプラズマで加熱した試料の表面には明確な層が認められた。この試料は、X線回折、XPSおよびピッカースかたさの測定結果がB₂H₆-H₂-Arプラズマ中、導波管中心部においてホウ化した試料と類似していることから、中心部でホウ化した試料では内部にまでホウ素が侵入していることが推測された。

発光分光分析によって、B₂H₆(0.3%)-H₂(6.6%)-Arプラズマ中にはAr、H、BおよびTiが確認された。上流部にはB原子ラジカルが多量に存在することから、アモルファスホウ素の析出にはB原子ラジカルが関与していると推測された。

T. Ishikawa, O. Matsumoto

1. 目的

我々はこれまでに、希釈された種々のメタンガスを用いてマイクロ波放電およびプラズマジェットによりプラズマを発生させ、その気相-気相反応ならびに気相-固相反応を検討してきた。今回その一環として ECR 放電によって発生したプラズマの特性を調べた。また基板上に炭素質膜を析出させその構造と性質を調べるための結果とあわせて析出物とプラズマ状態の相関性について検討した。

2. 方法

装置はプラズマ発生室と反応室からなり、プラズマを観察する石英窓と四重極質量分析計を取り付けるポートをそなえつけている。プラズマ診断は電気的複探針法、発光分光分析法、質量分析法を用い放電により発生したアルゴンおよびメタンプラズマについてその特性を調べた。試料基板として用いた石英板およびシリコンウェハ(111)をそれぞれ反応室の試料ホルダーおよび発生室の ECR マッチングポイント付近に設置した。メタンガスを約 10SCCM の流量で供給し、系内を 3×10^{-4} Torr に保った。マイクロ波(2.45GHz)を供給し磁場 875G を印加し、放電電力 200W および 500W でプラズマを発生させた。10時間放電後基板上析出物について X 線回折および赤外吸収、可視分光、XPS スペクトル測定による同定を行なった。

3. 結果

プラズマの電子エネルギーおよびイオン密度はともに ECR マッチングポイント付近で最大値をもち印加した磁場の減少と

ともに減少していった。また放電電力を増加することによって電子エネルギーは増加したがイオン密度はあまり変化しなかった。質量分析の結果反応室内にはメタンプラズマ中の C_xH_y ($x=1 \sim 4$) の種が存在することを確認した。また放電電力を増加すると、 $x=2 \sim 4$ の質量数の大きい種のスペクトルの強度が増加した。

基板上析出物について、ホルダー部では放電電力 200W、および 500W とも密着性の良い半透明の均一な膜が得られた。X 線回折の結果析出膜は非晶質であった。IR スペクトル測定の結果 CH 結合に特徴的な吸収帯が認められた。UV スペクトル測定の結果 1100nm から吸光度は増加し 500nm 以下は一定となった。ECR マッチングポイントでは放電電力 500W においては黒色の析出物が得られた。X 線回折の結果 $2\theta=23^\circ$ 、 25° 附近に回折線が現われ黑鉛状の構造をもつことが示唆された。さらに放電電力 200W においては透明な伝導性のある膜が得られた。X 線回折の結果析出膜は非晶質であった。IR スペクトル測定の結果ホルダー部で顕著であった吸収帯は小さくなっていた。ラマン分光測定の結果 CH 結合以外に C=C 結合が確認された。UV スペクトル測定の結果 260nm に吸収帯を持ち共役な二重結合をもつことが示唆された。四端子法によって求めた伝導度は 10^{-6} Scm^{-1} でありその温度依存性は低温において半導体的挙動を示した。

発生したプラズマの状態の変化により、異なる性質をもつ析出物が得られた。

T. Fujita, O. Matsumoto

減圧プラズマジェットによるモリブデンの炭化とダイヤモンドの析出

青山学院大学 理工学部 青田充弘、松本修

1. アルゴン-メタン-水素プラズマジェットを用いてチタンを炭化するとともに、チタン基板上にダイヤモンドを析出させることができた! 今回はチタン上へのダイヤモンド析出と同様の方法により、モリブデンの炭化とダイヤモンドの析出を試みた。

2. 反応装置は反応容器の一端に直流プラズマトーチがとりつけある。容器内を排気後、アルゴン-メタン(0.1%)、アルゴン-メタン(0.1%) - 水素(2%) またはアルゴン-メタン(0.1%) - 水素(7%) の混合ガスを流量約 12 l/min で供給し、反応容器内を圧力約 200 Torr とし、電流約 40 A のプラズマジェットを発生した。この際の電圧は約 20 V である。反応容器内に設置した水冷試料台上にモリブデン基板をとりつけ、所定の時間プラズマジェットを衝撃してダイヤモンドを析出した。析出したダイヤモンドは SEM 観察、ラマン分光、X 線回折、XPS 等により調べた。

3. 各々の水素添加量のプラズマジェットを衝撃後のモリブデン表面の X 線回折の結果、水素添加量 % のプラズマジェットにより、モリブデンは α -M₂C に炭化され、モリブデン基板上に少量のダイヤモンドの析出が認められるようになり、水素 7% の添加によつて多量のダイヤモンドの析出が確認された。この傾向は SEM 像観察によつても認められ、7% の水素添加の際に、自形面のはつきりしたダイヤモンド結晶の析出が認められる。これはチタン基板上への析出物とはかなり異なつたものであった。

M. Aota, O. Matsumoto

ダイヤモンドの析出が認められたアルゴン-メタン(0.1%) - 水素(7%) プラズマジェット衝撃の際の衝撃時間変化によらず SEM 像を見ると、時間の増加とともに結晶成長が認められた。結晶の成長速度は約 $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。チタン上への析出物と比較すると、モリブデン上への析出物においては自形面がはつきりしていることが特徴的である。衝撃時間変化にともなう生成物の X 線回折結果を見ると、M₂C の生成後にダイヤモンドの析出がなされることが認められ、この傾向はチタン上へのダイヤモンド析出の場合と類似している。しかし、XPS スペクトルにおいては Mo-C の結合は認められず、チタン上へのダイヤモンドの析出の際に Ti-C 結合が認められることがあることをつづる。ラマン分光の結果からは、モリブデン上への析出物がチタン上への析出物に比べて、非晶質炭素含有量が少ないことが認められた。析出ダイヤモンドの硬さは HV $\approx 10000 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ であり、天然ダイヤモンドの硬さに匹敵した。

プラズマの赤外分光分析の結果より、チタンおよびモリブデンと衝撃して得たプラズマジェット中の種は同一であることが確認されおり、基板金属の相違がダイヤモンド析出に影響を与えることがあることが推測されるが、その詳細については検討中である。

文献 1) 松本修、古川龍一、古瀬敏郎、第2回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 p. 15 (1987)。

光MOCVDにおけるInP析出と基板物質

E213

横浜国立大学工学部、日本化学工業[†] 織田光徳、與水仁[†]、中西和美

1. 目的

気相成長法の一種である有機金属気相成長法(MOCVD)は、均一なエピタキシャル層の形成など、化合物半導体の成長技術としてすぐれた点が多く、この技術を用いた結晶成長について多数報告されている。しかしながら、MOCVD法は生成系内に化学分解のプロセスを含んでいるため、成長層形成は単純には進行しないことが多い。本研究では、光電変換材料としてのInP薄膜を、光照射MOCVD法により種々の金属基板上に析出させ、反応系内の基礎的検討を行った。

2. 方法

基板は金、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、及びソーダガラスの6種をそれぞれ10mm×10mmの正方形にしたものを使い、金属基板5種についてはエッチング処理として、約10⁻²Torrの窒素雰囲気中にて約2000Vで真空放電を行った。反応管は長さ300mm、内径35mmのHeraeus-Schott社製スラブを用い、これに、ホスフィン(PH₃)ガス、及びH₂ガスでキャリーアーしたトリエチルインジウム(TEIn)蒸気を導入した。水平に置いた反応管内に温度等の外部因子が同等となるよう6種の基板を配置し、これに反応管外上部より低圧水銀ランプ(波長184nm)にて紫外光を照射し、さらに加熱は反応管の下部よりニクロム線ヒーターを用いて行った。以上のものとに、反応時間、加熱温度、ガス流量を変化させて、個々の基板への析出状態を観察した。作成した試料膜については、その重量変化より膜厚を計算し、さらに基板上への生成物をX線回

M. Oda, H. Koshimizu, K. Nakanishi

折により同定した。

3. 結果

低温部では、過剰に供給されたリンの堆積が各基板上に見られた。これは基板の特性に依存するものではなく、ガス流等物理的な因子に因っている。しかし、基板温度が高温になるにつれて(100°C~400°C)，基板によっては金属リン化物の生成(Cu, Fe)が観られ、さらに高温・長時間(400°C~600°C, 3~5時間)でNi, Cu, Feの各基板上にInPの生成が選択的に行われ、他の3種の基板については変化がなかった。以上のことより、MOCVDによるInP析出において、下地基板の特性はその析出状態と密接な関わり合いをもち、金属基板を用いた場合、供給原料と基板材料との反応性が化合物半導体生成に影響を及ぼすと考えられる。

また、紫外光照射を併用することにより、従来のCVDに比べて比較的低温(400°C~600°C)でInPを生成することも可能であることが確認された。

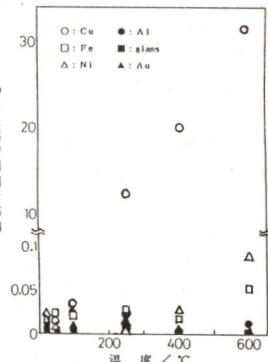


Fig. 1 加熱温度による基板重量の変化(反応3時間)

CVD法によるZrB₂被膜の作成

E214

室蘭工業大学・工学部 ○佐藤忠夫、西野宇太雄、太刀川哲平

[目的]

ZrB₂は高融点、高硬度で電気伝導性、耐熱性、耐食性に優れた化合物として知られている。ホウ化物は共有結合性の強い物質で、高温でも原子の移動度は低いため酸化物のように通常の焼結法によってち密な成形体を得ることは困難とされている。一方CVD法を用いると、高純度、高密度の材料を比較的低温で合成することができる。本研究では、常圧においてZrCl₄、BCl₃およびキャリヤーH₂ガスからなるCVD法により基板上にZrB₂被膜の生成を試みた。

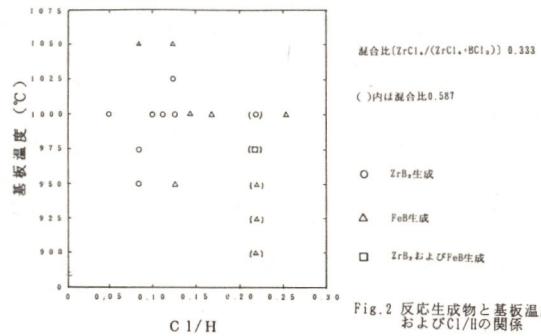
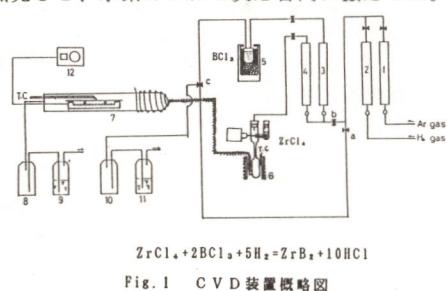
[実験方法]

CVD装置の概略図をFig.1に示す。CVD反応管(透明石英、径35mm)の内部にニクロムヒーターを設置し、その上に熱電対が取り付けられている基板(軟鋼板210mm×11mm×1mm)を乗せ、所定の温度に加熱しガスを流した。反応物のBCl₃は0°Cで、ZrCl₄はボイラーレの温度500°Cにて蒸発させ、水素ガスにて反応管内に搬送した。反応ガス中のZrCl₄/(ZrCl₄+BCl₃)の比はZrCl₄のボイラーレへの搬送量を変えて、Cl/Hの比はキャリヤーガス流量を変えてそれぞれ制御した。生成した被膜の組成の同定はX線回折により、表面形態の観察はSEMで、硬度の測定はマイクロビックカース硬度計によりおこなった。

察はSEMで、硬度の測定はマイクロビックカース硬度計によりおこなった。

[実験結果]

ZrB₂生成反応はZrCl₄+2BCl₃+5H₂=ZrB₂+10HClで表されるので、化学量論的混合比は(ZrCl₄/ZrCl₄+BCl₃)が0.333、Cl/Hが1となる。Fig.2に反応生成物と基板温度ならびにCl/Hの関係を示した。これによると基板温度950~1025°Cの範囲でZrB₂が生成された。Cl/Hは混合比0.333の場合、0.126以下でZrB₂が生成された。Cl/Hが低いほど低温でもZrB₂が生成されている。基板温度が950°C以下ではCl/Hを変化させてもZrB₂は生成されなかった。ZrB₂が生成していない場合には、軟鋼基板表面にFeBが生成しているのが認められた。生成されたZrB₂の硬度とCl/Hの関係は、Cl/Hが大きくなるほど硬度は高くなる傾向を示した。



E215 レーザー・アブレーション・分子ビーム法: 遷移金属イオンと有機化合物との反応

(三重大学工学部・北海道大学応用電気研究所*) 岡 正・東出 啓・岡山勝俊・笠谷和男・川崎昌博*・○佐藤博保

【目的】金属イオンと有機化合物の反応に関する知見を得ることは重要である。演者らはレーザー光アブレーションにより金属イオンを生成し、有機化合物との反応生成物を四重極質量分析器で質量分析する方法により金属イオンと芳香族化合物、シクロヘキサンあるいはアルキルアミンとの反応を研究した。

【方法】実験装置の概略を図1に示す。真空度はターボ分子ポンプを用いて 1×10^{-6} Torrに保った。Nd:YAGレーザーの2倍波(532nm)を、金属基板に照射した。気体試料は、四重極質量分析器の入口にとりつけた反応室中にバルス分子線として噴出した。また接地した金属基板は反応室から $L=2\text{--}4\text{cm}$ 離して設置した。実験に使用した金属基板は、Scを除く第四周期の遷移金属およびNb、気体試料としてベンゼン、シクロヘキサン、およびエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンを用いた。

【結果と考察】気体試料としてベンゼンを噴出した場合、検出されたイオンは、金属イオン、 $C_6H_6^+$ 、および金属イオンとベンゼンの1対1錯体であった。ただし金属基板として、Nbを用いた場合、上述のイオンのほか $NbC_6H_6^+$ (Xは4程度と考えられる)も検出された。(図2)

シクロヘキサンを噴出し、金属基板としてTi、V、Fe、Ni、Nbを用いた場合、金属イオン、 $C_6H_{12}^+$ 、および金属イオンとシクロヘキサンの1対1錯体が検出されたが、錯体イオンの質量数は金属イオンとシクロヘキサンの質量数の和より4から6程度の減少が見られた。このことより金属イオンとシクロヘキサンとの間に反応が起こり、水素原子が脱離することがわかる。

エチルアミン、ジエチルアミン、あるいはトリエチルアミンを噴出し、金属基板としてNb、Ti、Vを用いた場合、金属イオンとアミンの1:1錯体からエチル基や水素が脱離したフラグメントイオンがみられた。金属基板としてMnを用いた場合には金属イオンとアミンの1:1錯体がみられた。

この方法を用いれば、簡便な装置により遷移金属イオンと有機化合物との反応を研究することができる。

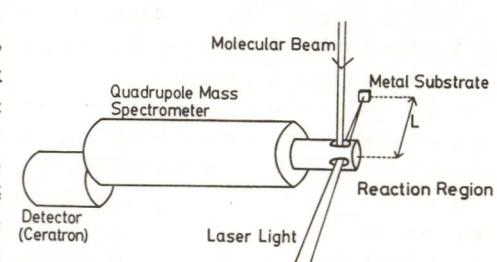


図1. 装置の概略図

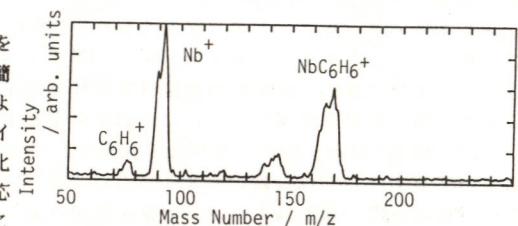


図2. 金属基板にNb、気体試料としてベンゼンを用いたときの質量スペクトル。

Tadashi Oka, Hiroshi Higashide, Katsutoshi Okayama, Kazuo Kasatani, Masahiro Kawasaki, Hiroyasu Sato

E216 トリメチルガリウムからのGaの光CVD: LIF法によるGa原子の検出

(三重大学工学部・北海道大学応用電気研究所*)

【目的】基板上に吸着したトリメチルガリウムを光分解し、生成したGa原子をレーザー誘起蛍光法(LIF法)を用いて検出し、光分解機構に関する知見を得た。

【方法】試料は $Ga(CH_3)_3$ (TMG;Arで25倍に稀釈)を用い、バルス分子線として噴射し、真空槽中の石英基板に吸着させた。そして、適当な遅延時間の後に、集光したレーザー光(KrFエキシマーレーザー 248 nm; YAGレーザーの倍波 266, 355, 532 nm)を直接、基板に照射してTMGを分解し、Ga原子を生成した。その後、検出光としてエキシマーライターアクセルレーザー光を基板と平行に通過させ、Ga原子からのレーザー誘起蛍光(LIF)をモノクロメーターで分光した後検出した。

【結果及び考察】

[1] 図1にLIF法によって検出したGa原子の濃度の時間変化を検出光と基板の距離 ℓ を変えて測定した結果を示す。このとき ℓ が大きくなるに従って信号強度のピークは遅くなり弱くなつた。また、試料の噴射を止め、薄膜からアブレートしたGa原子を検出したLIF信号は、試料を噴射した場合に比べて強度が1/10以下になった。これらの結果は生成したGa原子が検出範囲に到達するのに時間が必要であること、従ってGa原子が気相中のトリメチルガリウムからではなく、基板上の吸着種から生成していることを示す。

[2] 光CVDの反応機構として、光を吸収した分子の直接光分解、基板が光を吸収して熱を放出することによる熱分解の二通りが考えられるが、この実験では光分解レーザー光を248, 266, 355

nmと長波長にするにつれて原子のLIF信号は弱くなり、532 nmではほとんど観測されなかつた。これは、TMGの吸収極大が200 nmより短波長にあり、長波長になるほど吸収が弱くなることに対応し、Ga原子が本質的には熱反応ではなく光化学反応で生成していることが明らかである。

ただし、355 nmにおいては気相中の吸収スペクトルに比べて光分解の進み方が大きい。これは分子の光吸収が基板上では気体中に比べて長波長にのびていることを示す。

[3] 基板温度を変えて測定したGa原子のLIF信号強度は基板温度が200°Cまでのところではほぼ一定で、200°Cより高温のところでは温度が高くなるにつれて減少した。後者は温度上昇にともなう吸着量の減少により説明できるが、前者はTMGの光分解に熱エネルギーの関与もあることを示唆するものと思われる。

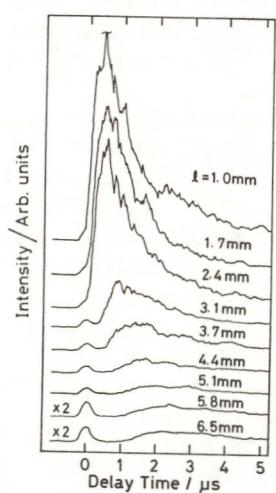


図1. Ga原子の濃度の時間変化の ℓ 依存性

Akihiko Sato, Masayuki Ohmura, Koji Mori, Hideyuki Suzuki, Kazuo Kasatani, Masahiro Kawasaki, Hiroyasu Sato

イオン交換膜界面における電気化学的水解離を利用する酸、塩基製造の基礎研究

九大工 石橋 信彦、橘 学、稻葉 聖二、今任 稔彦

目的 現在、優れた苛性ソーダ製造法として知られるイオン交換膜食塩電解法は、その理論分解電圧が、2.19Vである。これに対して本研究の方法は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜の間に非透過性の高分子イオン、高分子量イオンを含む溶液または陽イオン交換樹脂をおいて通電し、イオン交換膜の界面で水の解離 ($H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$) を起させ、酸及び塩基を製造しようとするもので、この場合の理論分解電圧は、水の解離に必要な0.83Vである。従って、この方法による低いエネルギー消費での酸と塩基の製造を意図し、検討を行った。

実験 Fig. 1 に電槽を示す。III室

にはポリスチレンスルホン酸(PSSA)、ナフタレントリスルホン酸(NTSA)、または陽イオン交換樹脂を置いた。PSSAを用いた系においては、AM2膜に中性の膜を付着させた場合とさせない場合について比較した。これらの系においてそれぞれ電流-電圧特性、電流効率を求め検討した。

結果 AM2膜に中性膜を付着させずにIII室溶液としPSSAを用いた場合、酸及び塩基の生成について80%程度の電流効率が得られたが、著しい電圧上昇が認められた。これはPSSAの陰イオン R^- がAM2膜に静電的に付着または強く結合し、膜抵抗が高くなるためと考えられる。そこでこの電圧上昇を防ぐためにIII室

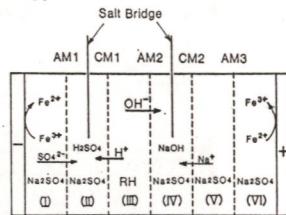


Fig. 1 電槽

とAM2膜に対して次のことを試みた。1) AM2膜の片側(III室側)に中性膜を付着させさせIII室溶液としては同様に、PSSA溶液を用いる。2) PSSA溶液の代わりに大きな陰イオン(NTSA)を含む溶液を用いる。3) PSSA溶液のかわりに陽イオン交換樹脂を用いる。これらの試みの結果、電圧上昇を1)ではかなり、2)、3)では完全に防ぐことができた。これは1)

においてAM2膜に付着させた中性膜がAM2膜中の固定陽イオンとIII室中の高分子陰イオン R^- との静電的結合をかなり妨げるためであると考えられる。また、電流効率については1)、3)共に酸、塩基に対してそれぞれ90%、75%程度の値を得ることができた。しかし、2)の場合で酸、塩基生成に対してそれぞれ80%、40%程度であった。この低い電流効率は、NTSA陰イオンがイオン交換膜を透過したためであると推定される。本法と類似の方法にBipolar膜を用いる方法があり、これとの比較も若干行った。

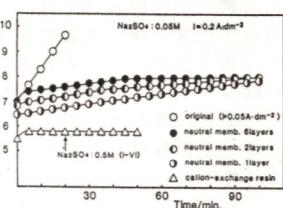


Fig. 2 定電流下における電圧の経時変化
性膜がAM2膜中の固定陽イオンとIII室中の高分子陰イオン R^- との静電的結合をかなり妨げるためであると考えられる。また、電流効率については1)、3)共に酸、塩基に対してそれぞれ90%、75%程度の値を得ることができた。

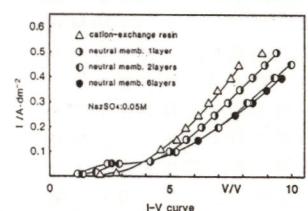


Fig. 3 電流密度-電圧特性

D) N. Ishibashi et al. J. Phys. Chem. (1957)

N. Ishibashi, M. Tachibana, S. Inaba, T. Imato

ポリスチレンスルホン酸・導電性高分子複合膜の検討

(東ソー化学研) ○岡田昌樹、雨宮一仁、毛利 隆、(阪大工)桑畑 進、米山 宏

1. 目的

これまでに、アニオニ性高分子をドープした導電性高分子複合膜の合成及び機能について種々の検討がなされている。しかし、複合膜の電気化学的挙動に関する詳細な検討は、今までのところ行われていない。

今回、我々は複合膜の電気化学的挙動を明らかにするために、ポリアニリン(PAn)及びポリビロール(PPy)とポリスチレンスルホン酸(PSSH)との複合膜について検討を行った。さらにPAn及びPPy単独膜との比較によりアニオニ性高分子の固定ドーパント作用並びに複合膜のレドックス機構についての知見を得た。

2. 方 法

複合膜は、アニリン(A_n)またはビロール(Py)を含むポリスチレンスルホン酸水溶液中で定電流電解重合することにより白金電極上に析出させた。PAn及びPPy単独膜は、各モノマーを含む酸性水溶液から複合膜と同様な手法で重合した。

得られた膜の電気化学的評価は、主に水溶液中でのサイクリックボルタメトリーにより行った。また膜のドープ率及び酸化還元に伴う移動イオンの評価はそれぞれ元素分析及びEPMA分析により行った。

3. 結 果

今回の検討により次の知見が得られた。

・複合膜のドープ率は単独膜と同様な値 (PAn系-0.6

PPy系-0.3)を示す。

・電気化学的酸化還元に伴う移動イオンは、単独膜の場合電解液中のアニオニであり、複合膜の場合カチオニである。(図1)

・水溶液中で、複合膜は単独膜と同等なレドックス容量を示す。

以上のことから次のことを結論する。

・電解重合で導電性高分子に取り込まれた高分子アニオニは固定ドーパントとして機能する。

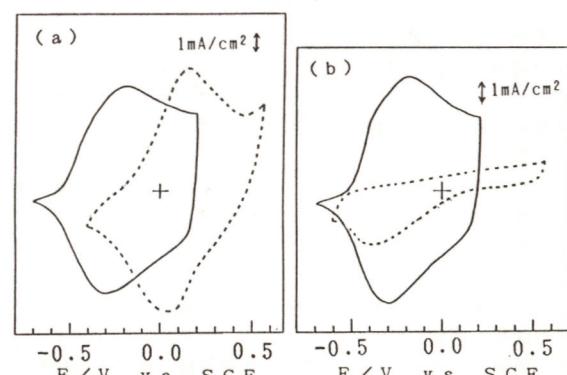


図1 単独膜及び複合膜のサイクリックボルタモグラム
(a) 1M NaCl, (b) 20wt% PSSNa (分子量: 10000)
走査速度: 20mV/sec
— : PPy + PSS, - - - : PPy

M. OKADA, K. AMEMIYA, T. MÔRI
S. KUWABATA, H. YONEYAMA

プラズマプロセスによるイオン交換膜の改質

(京大工) 小久見善八・内本喜晴・○辻川昌徳・竹原善一郎

1. イオン交換膜が同種イオンに対して大きな選択性を持ってばその利用範囲の拡大と効率の向上が期待できる。以前にカチオニン交換膜の表面をプラズマ処理することによってプロトン選択性の高い膜を作製できることを報告した。¹⁾ここでは一価一二価のカチオニンが共存する系での一価イオン選択性の高い改質カチオニン交換膜を作製することを目指した。化学的、熱的安定性に優れたナフィオニンの表面にプラズマ重合によってアニオン交換薄膜を形成し、静電的反発によって一価イオン選択性の向上を図った。

2. 4-ビニルピリジンを用い、基板上に窒素を含む重合薄膜を作製した。Fig.1に示す反応器を用い、容量結合型平行平板電極間に13.56MHzの高周波電力を印加してプラズマを発生させて重合膜を得た。この重合膜を1-ブロモブロバンを用いて四級化した。基板として金を蒸着したガラス、多孔性ポリマー膜を用いて重合膜のSEM、IR測定およびイオン交換能を調べた。同様の手法でナフィオニン上に重合薄膜を被覆し、四級化して一価イオン選択性を調べた。

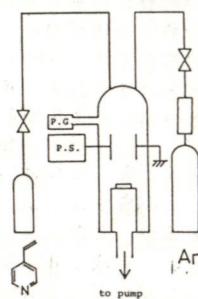


Fig.1 Schematic diagram of apparatus.
P.S. Power source
P.G. Pirani gauge

3. Fig.2に重合膜の断面を示す。作製したプラズマ重合膜は緻密でピンホールのないことが判る。IR測定の結果、この膜には >N-H , $\text{-C}\equiv\text{N}$ 基が含まれることが判った。これはモノマーの開裂、架橋が進行していることを示す。四級化したプラズマ重合薄膜を被覆した多孔性膜を隔膜に用いて膜電位を測定した結果、アニオン交換能を持つことが判った。この薄膜で表面改質したナフィオニンを用いて $\text{Li}^+/\text{Fe}^{2+}$ の系で選択性を調べた。その結果選択性は、プラズマ重合条件、重合薄膜の厚さ、四級化の程度などに影響されるが、 $\text{Li}^+/\text{Fe}^{2+} = 0.9\text{M}/0.05\text{M}$ のとき Fe^{2+} の輸率が0.005程度の膜が得られた。

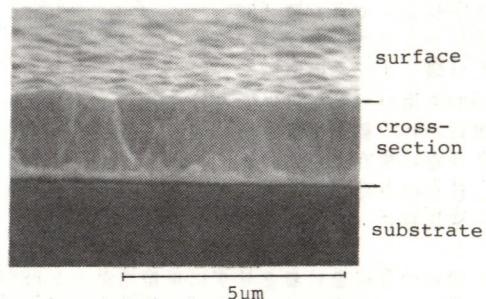


Fig.2 Scanning electron micrograph

1) 小久見、内本、辻川、竹原、電化'87春期大会（大阪、1987）A126 pp15

Z.Ogumi,Y.Uchimoto,M.Tsujikawa,Z.Takahara

ポリアニリン膜の有機磁性機能

三井金属鉱業(株) 宮崎和英

1. 目的 有機磁性材料は近未来技術として注目されており、従来より種々研究がなされている¹⁾。しかし一般に有機磁性体はかなり高度な合成技術を要したり、工業的に大量に取り扱うには必ずしも安定でなかったり、または加工性が充分でなかったりするなど諸問題が内蔵していたようと思われる。

本研究はこのような事情にかんがみ、種々検討した結果、工業的に容易に多量かつ安定に合成し得るポリアニリンが、非プロトン系有機溶剤で流延成形して膜状にした場合に、リチウム二次電池用活性物質としての機能のほかに有機磁性膜としての機能も有しているという知見を得たものである。性能的には未だ満足すべきものではないが、その潜在性に着目して報告したい。

2. 方法 通常の方法で得た電析ポリアニリン粉末を非プロトン系有機溶剤としてN-メチルピロリドンを用いて溶解する²⁾際、無水ピロメリット酸を約2%程度加えたのち、フィルム・キャスト法によって、厚さ5.0~10.0ミクロンのポリアニリン膜をつくった。

このフィルムを70°Cの5.0%ジメチルホルムアミド水溶液中で約20%/秒の速度で延伸し、その後乾燥機に移して150°Cで5~8分間加熱することにより、延伸率約50%のフィルムを作成した。

ついで、試料振動式磁力計により延伸処理前後の上記ポリアニリン膜の磁化曲線を測定した。

3. 結果 延伸前のポリアニリン膜の磁化曲線は、反磁性的性質と弱い強磁性的性質の混在した状態を示した。また、延伸後のポリア

ニリン膜は、強磁性的性質が強調される一方、反磁性的性質が減少し、すこし歪んだかたちではあるが第1図に示すように最大磁化0.05~0.06 emu/g、保磁力約1 KOeのヒステリシス曲線を得た。

ポリアニリン膜に強磁性的性質が現れる機作については今後の検討に待たなければならないが、延伸によって強調されるところから、ポリアニリン分子鎖の配向と大きな関連性を持つものと考えられる。

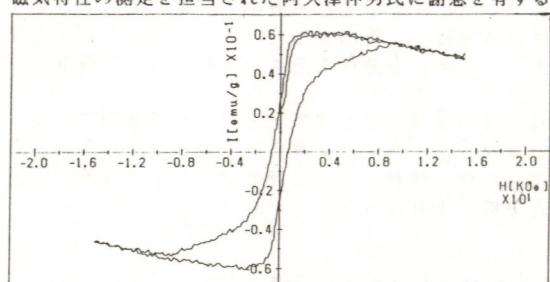
4. 文獻

1) 例えば岩村秀、化学と工業、40, 585 (1987)

2) K. Miyazaki, M. Sawaura, H. Nishihama, The 172nd Meeting of The Electrochemical Society, Honolulu, October 18-23, 1987.

謝辞

磁気特性の測定を担当された阿久津伸男氏に謝意を有する。



第1図 延伸ポリアニリン膜の磁化曲線例

K. Miyazaki

東京工業大学理学部

○神崎 恒・阿部 光雄

1. 目的 γ型リノ酸チタン(γ-TiP)およびγ型リノ酸ジルコニウム(γ-ZrP)は典型的な層状化合物であり、その層間に種々の化合物をインテーカレートする。これらの内、直鎖アルキルアミンのインテーカレーション化合物はその代表的なものであり、炭素数18のアミンでも容易に挿入される。これらの挿入された直鎖アミンは層内で単分子層または二分子層のラングミュア膜を形成しており、新しい機能性材料としての可能性を秘めている。本研究ではアルキルアミンのインテーカレーションについて、溶媒、温度、濃度などがどの様な影響を及ぼすかを検討した。

2. 方法 γ-ZrPは第一希元素繊から提供されたもの、γ-TiPは水熱合成したものを試料とした。溶媒としては水、メタノール、ベンゼン、プロパノール、およびキシレンを用いた。アルキルアミン溶液としてメチルアミン～デシルアミンについては0.1M溶液、テトラデシルアミン～オクタデシルアミンについては0.05M溶液を標準とし、濃度依存性は0.01M～純アミンの間で調べた。インテーカレーションは粉末γ-TiPまたはγ-ZrPを、各アミン溶液に所定温度下(5°C～70°C)で所定時間浸漬して行い、アミン挿入量は中和滴定により求めた。

3. 結果 アルキルアミンのインテーカレーションは用いた溶媒により、反応形態、速度とも強い影響を受けた。たとえばブチルアミンの場合水溶液中の反応速度は非常に速く接触後瞬時に平衡に達し、飽和挿入量はγ-TiPで約5meq/g(理論飽和挿入量:7.24meq/g)であるのに対し、メタノール中

では反応速度は遅く、飽和挿入量も4meq/gと低かった。ベンゼン溶液中では両者の中間の性質を示した。溶媒依存性はアルキル鎖が長くなるほど顕著になり、挿入形態にも変化が認められた。図-1にメタノールおよびベンゼン溶媒の場合のγ-ZrPの面間隔とアルキルアミンの炭素数の関係を示す。炭素数10までは両溶媒中とも直線的な関係を示したが、それ以上ではベンゼンではそのまま増加傾向を維持したのに対し、メタノールでは面間隔は一旦減少し、以後の増加率もベンゼンより低い値を示した。前者の急な勾配はアルキルアミンの二分子層の形成を示しており、後者の緩やかな勾配は単分子層の形成を示唆していると思われる。プロパノールとキシレンの場合には両者の中間の性質を示した。温度を70°Cに上げるとオクタデシルアミンの場合、メタノールでも二分子層形成が優勢となり、逆に温度を5°Cに下げるときんでも単分子層の形成が認められた。これらの結果は層内のラングミュア膜形成への溶媒の関与を示唆している。

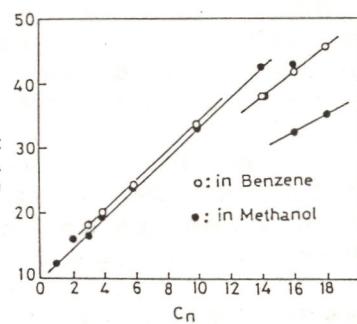


図-1 γ-ZrPにおけるアルキルアミンの炭素数と面間隔との関係

Y. Kanzaki, M. Abe

タバコ組織培養細胞のガス応答

(東農工大工) ○佐藤 健治, 本間 知夫, 松岡 英明

1. 目的: 植物はガス分子に応答して、顕著な細胞電位変化を示す事が知られている。¹⁾ このガス応答機構を分子レベルで解明する手がかりを得るために、カルスから完全植物体に至る分化の各過程にある組織ガス応答を比較し、どの段階でガス応答機能が発現していくかを明かにすること、更に、その段階の前後の細胞構成成分(膜タンパク)の比較などが必要と考えられる。本研究は、この様な観点から、タバコの葉から得たカルス、及び分化の各段階の組織についてCO₂ガスに対する応答特性を調べることを目的としている。

2. 方法: タバコ(*Nicotiana tabacum* "Xanthi nc")の葉からカルスを得、更にこれから完全植物体に至る分化誘導は常法に従った。即ち、オーキシンとしてナフタレン酢酸(NAA)、サイトカイニンとしてベンジルアミノブリニン(BAP)を用い、培地中のこれらの植物ホルモン濃度を次の様に調整した。(1)カルス誘導期; NAA 10⁻⁵M、(2)カルス成長期; NAA 10⁻⁵M, BAP 10⁻⁶M、(3)茎葉分化期; NAA 10⁻⁵M, BAP 10⁻⁵M、(4)茎葉成長期; NAA 10⁻⁶M, BAP 10⁻⁵M、(5)根分化期; NAA 10⁻⁷M。これらの各段階での組織について、マイクロエレクトロード法により、定常電位及び100%CO₂ガス応答電位(いずれも光照射下)を測定した。

3. 結果: 初めにカルス部分の組織について調べた。完全植物体では、10～15mV程度の応答電位が得られたが、同様の応答はカルス誘導期15日目でも得られた。カルス成長期は、

応答電位は5mV以下に減少した。茎葉分化期には、応答が消失する例も見られた。一方、分化に伴ってカルスから発生してくる芽原基、不定芽、苗条の各部位について調べたところ、図に示す様に、芽原基、不定芽の部分では、ほとんどカルスの応答と同様で、5mV以下の応答を示した。特にCO₂ガスを当てるのを停止した後の電位変化が極めて緩慢となつた。これに対して苗条部位では、58日目には完全植物のそれと異なるが、大きな応答を示した。応答波形の細部は完全植物体のそれと異なるが、大きな応答を示したことは、応答に関与している機能がこの段階で細胞に形成されてきたものと推察される。

- 《文献》 1) H.matsuoka et al., Biosensors, 2, 197(1986)
2) 関谷次郎, 「植物細胞培養マニュアル」(山田康之編著), 講談社サイエンティフィック(1984), p20.
- ① NAA 10⁻⁵M
② NAA 10⁻⁵M, BAP 10⁻⁶M
③ NAA 10⁻⁵M, BAP 10⁻⁵M
④ NAA 10⁻⁶M, BAP 10⁻⁵M
*) 図中の数字は、カルス誘導開始後の日数

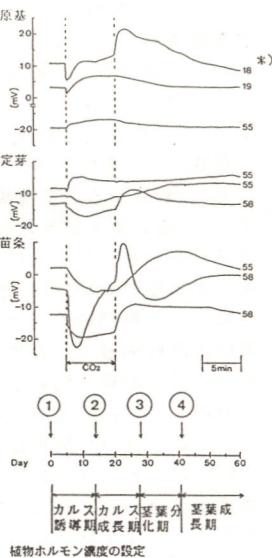


図. 芽原基、不定芽、苗条のCO₂ガスに対する応答特性

K.Sato, T.Homma, H.Matsuoka

電気化学的解析に基く葉の構造

(東農工大・工・工化) ○須藤彰孝, 本間知夫, 小澤 聖, 松岡英明

1. 目的: 植物の葉を利用したガスセンサーを開発するためには、葉の内部構造の解析と、それに基く応答機構解析が不可欠である。内部構造を調べるには、色素の拡散状態の顕微鏡観察や電子顕微鏡観察などの画像情報に頼ることが最も一般的であろう。しかし、ガスセンサー材料として利用する機能はその細胞電位変化であり、これに大きな影響を及ぼすと考えられる種々のイオンの膜透過特性（細胞膜の他、細胞内外に存在する種々の膜構造）については、微小電極を用いる電気化学的方法がより直接的な解析手段と考えられる。そこで本研究では、タバコの葉について種々の部位での定常電位及び CO_2 ガス応答電位を比較することによって電気化学的な内部構造について考察した。

2. 方法: タバコ(*Nicotiana tabacum* "Xanthi nc")の葉に対してマイクロエレクトロードを垂直に設置し、マイクロマニピュレーターでその先端位置を数 μm ずつ刺入し、定常電位(SP)及び100% CO_2 ガスに対する応答電位(RP)(いずれも光照射下)を深さ方向について調べた。次に横方向のSP及び100% CO_2 ガスに対するRPについては、葉の一部分のみに CO_2 ガスをあて、ここから種々の距離にある複数部位で同時測定を行った。

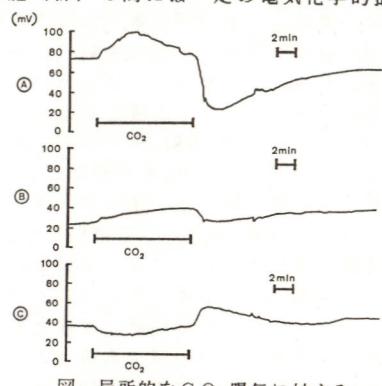
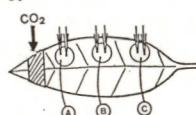
3. 結果: 表皮細胞(表側、裏側)、海綿状組織、柵状組織、葉脈の各部分について測定した結果、葉脈はSP及びRPとともに他の部位よりも小さかった (SP=20mV, RP=5mV)。したがって葉脈、基準電極間の"電気化学的抵抗"(注)は小さいと推定された。これに対して海綿状組織ではSP=60mVで最大となり、基準電極との間の電気化学的抵抗は最大と考えられた。表皮細胞、柵状組織

A.Sudoh, T.Homma, K.Ozawa, H.Matsuoka

では、その中間値を示した。しかし、RPは葉脈以外では全て同じ大きさ、形状となった。定常電位は異なるが、応答電位が等しいのは、その間でイオンの透過障壁は存在するが、電気的には導通状態にあることを示していると考えられる。

一方、横方向については、特に CO_2 ガスが直接あたる場所と、電位変測定位置の関係について調べ、 CO_2 曝気に伴う葉の中での信号伝達過程とそれに伴うイオンの動きについて考察した。その結果、図に示すように、 CO_2 曝気位置と電極間の距離が離れると、応答波形の減衰及び位相の逆転等の現象が見られた。このことから、葉肉層での細胞(群)の間には一定の電気化学的抵抗が存在すると推定された。

(注) イオンの拡散障壁となる膜構造の存在などにより、膜の一方ないし両方でイオン濃度条件等が変化すると、この障壁の両側に電位差が発生する。これはイオンの通り易さとも密接に関係しており、透過の抵抗が大きいほど発生電位は大きくなると考えられる。このような膜電位発生に関連したイオン等の透過抵抗をこう呼ぶことにする。

図 局所的な CO_2 曝気に対する葉の各部位への応答伝播葉の CO_2 ガス応答における H^+ , K^+ の関与

(東農工大工, 阪医大第二生理) ○本間知夫, 松岡英明, 窪田隆裕, 藤本 守

1. 目的: 植物ガスセンサーの開発を行っていく上で、ガス応答機構を明らかにすることは必要不可欠である。既にこれまでの知見に基づいて、植物の細胞電位を支配するイオンとして H^+ 及び K^+ に着目して応答解析を試みてきた。本研究では CO_2 ガス応答時におけるこれらイオンの動態をイオン選択性電極(I SME)を作製・使用することによって調べ、 H^+ 及び K^+ の動きから応答機構を考察することを目的としている。

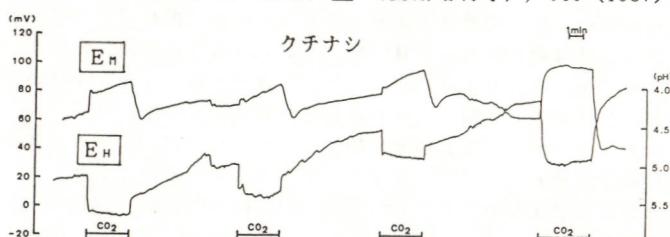
2. 方法: I SMEとして単一型及び二連型の H^+ -選択性電極(H^+ -SME)及び K^+ -SMEを各自作製した。作製方法は藤本らの方法^{1), 2)}に従った。すなわち、1)ガラスキャビラリーの作製、2)先端部のシリコン化、3)液体イオン交換剤(LIX)及び内部標準液(IRS)の充填、の手順で行った。シリコン化はLIXが疎水性のため、電極先端部に安定に保持するため必要で、特に二連型の場合、一方のみをシリコン化する。IRSは、 H^+ -SMEは0.1M KClを含む20mMりん酸緩衝液(pH 6.5)、 K^+ -SMEは0.5M KClを使用した。また、二連型の電極測定側IRSも0.5M KClを用いた。 CO_2 ガス応答測定はクチナシの葉を使用し、また電極の校正は応答測定前及び測定後に行った。

3. 結果: I SMEで得られる電位(E)は、膜電位(E_m)とイオン電位(E_i)の総和であるため、 E_m を差し引かねばならない。単一型の場合、0.5M KClを充填したマイクロエレクトロードで E_m を同時に測定して E_i を求めた。二連型 H^+ -SMEで測定した応答例を図1に示す。 CO_2 によって E_H は増大する(酸性化: pH減少)

と予想されたが、むしろ CO_2 供給時はpHの増加、 CO_2 の供給を止めるとpHは徐々に減少する挙動を示した。この原因として CO_2 による酸性化が電極刺入部位(一点)以外で同時に起こることによって、電極刺入部位における E_H が相対的に減少したのではないかと考えられる。また、図より H^+ 以外のイオンの応答への寄与が存在することは明かである。 H^+ -SMEで得られる E_H (pH値)はこれまで報告されていた値にくらべてかなり酸性側(pH 2.0-pH 4.5)に偏っている場合が多く、細胞内における H^+ の局在化が起こっていることも示唆された。 K^+ の場合は、測定毎に様々な挙動を示し、現時点では特定するに至っていない。

《文献》1) 藤本, 窪田, 菅原, 生物物理, 15, 331 (1975)

2) 藤本, 日本臨牀, 45 (夏期増刊号), 310 (1987)

図1 二連型 H^+ -SMEによるクチナシの葉の CO_2 応答例

T.Homma, H.Matsuoka, T.Kubota, M.Fujimoto

(東北大工) □青木 純、末永智一、内田 勇

1. 目的 ナフィオンはカチオン交換膜であり、カチオンに対するイオン選択性と濃縮効果を示すので、ナフィオン修飾電極を用いると電極活性カチオンの選択的微量分析を行える。本報告では、薄層フローセル中に埋め込まれた電極にナフィオンを修飾し、HPLC用電気化学検出器を作製して、生体サンプル中の電極活性カチオンに対する選択的微量分析を目的として種々の検討を行った。標準サンプルとして中性付近ではカチオンである神経伝達物質のカテコールアミン(NE,E,DA)、アニオンであるそれらの代謝産物(DOPAC,HVA,DOMA,VMA)と生体中に広く分布しているアスコルビン酸を用い、また生体サンプルとして血清、脳を用いて本検出器を評価した。

2. 方法 ナフィオン修飾電極の作製はグラッシャーカーボン表面上に3wt%ナフィオン溶液を3000rpmでスピンドルティングして行った。移動相はpH5.3の酢酸バッファーを使用し、流速1.0 ml/minでサンプルをODSカラム(4.0×120mm Unicil C18)により分離した。印加電圧は薄層フローセル中のナフィオン修飾電極、裸電極共にカテコールアミンとそれらの代謝産物が拡散限界条件で酸化される +0.8V vs. Ag/AgClに設定し、各電極の時間-電流応答を測定した。

3. 結果 図1に標準サンプルについての裸電極(A)とナフィオン修飾電極(B)のクロマトグラムを示した。(A)ではカテコールアミンとそれらの代謝産物についてすべての酸化電流ピークが現れ、カテコールアミンのノルエピネフリン(NE)、エピネフリン(E)のピーク間に代謝産物の一つジヒドロキシ

A.Aoki, T.Matsue, I.Uchida

フェニル酢酸(DOPAC)のピークが重なり、NE、Eの定量が困難である。ところが、ナフィオン修飾電極(B)の場合では、カテコールアミンのピークのみが検出でき、それらの代謝産物のピークは消失した。代謝産物は有機カルボン酸であり、pH5.3ではアニオン型となっているのに対し、カテコールアミンはアミノ基がプロトン化されカチオン型となっている。したがってこの選択性の原因は前者では静電的反発によりナフィオン膜中へ侵入できないが、後者ではナフィオン膜に取り込まれたためである。次に、ナフィオン修飾電極を用いた場合の標準サンプル濃度変化を測定した結果を図2に示す。3種類のカテコールアミン(NE, E, DA)とも $1.0 \times 10^{-7} M$ - $1.0 \times 10^{-5} M$ の範囲でよい直線性を示している。

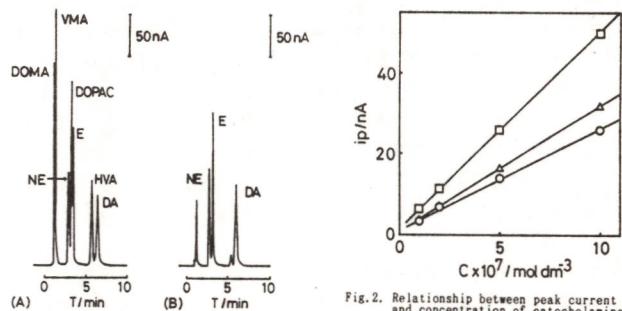


Fig. 1. Chromatograms for $1.0 \times 10^{-5} M$ catecholamines and their metabolites at the bare GC (A) and the Nafoin-coated GC (B).

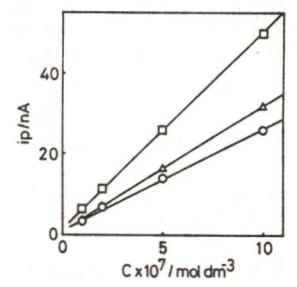


Fig. 2. Relationship between peak current and concentration of catecholamines on the Nafoin-coated GC.
○:dopamine, △:norepinephrine
□:epinephrine.

(東北大工) □青木 純、末永智一、内田 勇

1. 目的 演者らは電極不活性なカチオンと(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、静止系においてナフィオン修飾を用いたカチオン性医薬品の分析を行った^{1),2)}が、多成分のカチオン性医薬品を測定できなかった。そこで本法をHPLC用検出器に適用し、多成分のカチオン性医薬品の分析について検討した。

2. 方法 図1に示したように本検出システムは、ポンプ1(1.0ml/min)を用いてODSカラム(4.6×50mm)でインジェクトされた多成分サンプルの各成分へ分離後、ポンプ2(0.01ml/min)を用いて $5.0 \times 10^{-4} M FA^+$ を混合し、ナフィオン修飾電極によって時間-電流応答を検出するものである。検出器に用いた薄層フローセル中の作用電極は上記と同様にナフィオン溶液をスピンドルティングして作製した。

3. 結果 カチオン性医薬品としてヘキサメトニウム(HM^2+)を用いて作用電極の印加電圧を FA^+ の酸化還元電位(E_{FA^+})付近で変化させたときのクロマトグラムを図2に示した。 E_{FA^+} よりアノードに印加電圧を設定した場合クロマトグラムのバックグラウンドには移動相に FA^+ が含まれているため FA^+ の定常酸化電流が流れている。また印加電圧を FA^+ の酸化拡散限界条件である +0.6 V vs. Ag/AgClに設定したとき、 HM^2+ の溶出ピークに対応したアノード電流が流れている。これはインジェクトされた HM^2+ がナフィオン修飾電極上を流れると、ナフィオン膜中の FA^+ と溶液中 HM^2+ とのイオン交換によりナフィオン膜中の

FA^+ 濃度が減少し、その後 HM^2+ が流れ去り、再び FA^+ がナフィオン膜へイオン交換されるとき、 FA^+ の酸化反応によって生じるアノード電流と考えられる。印加電圧を $E_{FA^+} + 0.4 V$ vs. Ag/AgClに設定したとき、 HM^2+ の溶出ピークに対応してカソード電流が流れている。この場合、イオン交換によりナフィオン膜へ HM^2+ が入ると見かけ上膜中の E_{FA^+} がアノードへシフトし、ここで印加電圧が E_{FA^+} 近傍であるため膜中の酸化体 FA^+ が還元体に変化することによって生じるカソード電流と考えられる。そこで、図2のクロマトグラムより検出感度が一番高い +0.4 V vs. Ag/AgClの印加電圧を選び、 HM^2+ 濃度変化に対する電流応答を測定すると、 $5.0 \times 10^{-6} M$ - $1.0 \times 10^{-3} M$ の濃度範囲でよい直線性が得られた。

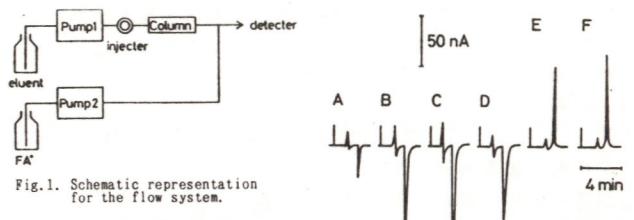


Fig. 1. Schematic representation for the flow system.

1) T.Matsue et al., Chem.Lett., 957(1987).
2) T.Matsue et al., Bull.Chem.Soc.Jpn., 60, 3591(1987).

A.Aoki, T.Matsue, I.Uchida

生体物質と金属イオンの錯体形成における電子・塩基性度

北海道大学触媒研究所 能登谷玲子

目的。最近、陽、陰イオン $M^{(z+)}$ 、 $X^{(z)}$ の溶媒和や、気相の寡原子分子 MX および有機金属化合物 MR の結合について、電子授受性を示す経験則が見出され、溶媒 S の電子供与性 ρ_s 、電子受容性 ε_s や、陽、陰イオンの絶対塩基性度 ε_M 、塩基性度 ρ_X を決定した。^{1), 2)} 今回、アミノ酸 $Aa^{(z)}$ や ATP^(z+) の金属イオンとの錯体結合について、電子授受性を明らかにし、絶対塩基性度を決定する。

方法。イオンの溶媒和の標準自由エネルギー $\Delta G_{M, g+s}^{\circ}$ や、 MX 、 MR の解離エネルギーについて得られたと同様の二つの経験則が $M \cdot Aa$ の錯体生成エネルギーについても成立するとすると、経験則 I $\Delta G_{M \cdot Aa}^{\circ} = \beta_{Aa} \cdot \Delta G_{M \cdot Aa}^{\circ}$ 、⁽¹⁾

$$\text{or } \Delta G_{M \cdot Aa}^{\circ} = \beta_{Aa}/\omega \cdot \Delta G_{M, g+s}^{\circ} / \omega, \quad (2)$$

$$\text{経験則 II } \Delta G_{M \cdot Aa}^{\circ} = \varepsilon_M \cdot \rho_{Aa}. \quad (3)$$

ω は水を表す。 ε_M の値は、 $\Delta G_{M, g+s}^{\circ}$ に関する電子授受性に基づき、イオンの電子配置によってグループ分け(a, b, c) され、次式によつてそれぞれ計算される；

$$\varepsilon_M = I / z, \text{eV}, (a - \text{group}), \quad (4)$$

$$\varepsilon_M = 0.932 \{ (I/z) - 0.93 \}, (b - \text{group}), \quad (5)$$

$$\varepsilon_M = 0.862 \{ (I/z) - 1.42 \}, (c - \text{group}). \quad (6)$$

$\Delta G_{M \cdot Aa}^{\circ}$ や錯体生成定数について、経験則 I, II が成立するかどうかを調べた。

結果。1. L-Alaninate, Leucinate および DL-Tryptophanate の $M^{2+} + Aa^- \rightleftharpoons M \cdot (Aa)^+$ および $M(\text{ATP})^{2+} + Aa \rightleftharpoons M \cdot Aa$ の反応について、経験則 I が成立することを Fig. 1 と 2 に示す。

R. Notoya

す。二種類のアミノ酸錯体の生成定数の対数の比例から β_{Aa} が得られるが、これら二つの β_{Aa} はほとんど一致しており、 β_{Aa} は Aa の塩基性度 ρ_{Aa} のみによつて決められることがわかる。その外、多くのアミノ酸錯体の生成について経験則 I が成立することがわかった。

2. ATP のリニ酸部分と陽イオンの結合による $M \cdot \text{ATP}^{(4-z)-}$ の生成定数から $\Delta G_{M \cdot \text{ATP}}^{\circ}$ を算出し、2 式に基き、水和エネルギーとの関係を調べた (Fig. 3)。非常に良い直線性から (相関係数 $r = 0.993$)、 $\beta_{\text{ATP}/\omega} = 1.018$ と決定され、経験則 I と II から導かれた式に基き、 $\rho_w = 0.947$ を用いて、 $\rho_{\text{ATP}} = 0.963$ と決定した； $\beta_{\text{ATP}/\omega} = \rho_{\text{ATP}} / \rho_w$.⁽⁷⁾

この ρ_{ATP} の値は、溶媒和の ρ_{DMF} とはほとんど等しいことがわかった。

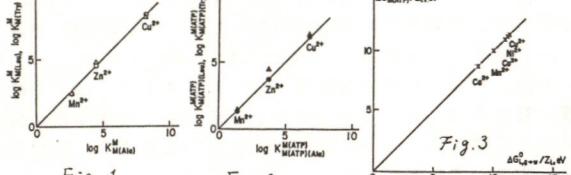
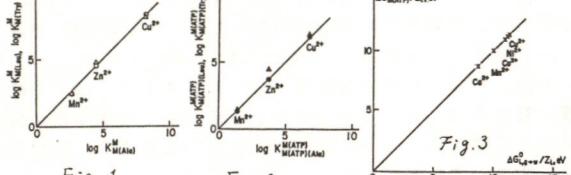


Fig. 1



生体物質と陽イオンの錯体の結合も、溶媒和等と同様に、電子授受性によるものであると結論された。

Reference

1. Matsuda A, Notoya R, "Fundamental Problems of Interface Structure and Electrochemical Kinetics", —Proceedings of the 6-th Japan Soviet Seminar on Electrochemistry—, Hokkaido Univ. Press, p.1.
2. Notoya R, Matsuda A, J. Phys. Chem., 1985, 89, 3922.
3. Sigel H, Fischer B-E, Farkas E, Inorg. Chem. 1983, 22, 925.
4. 日本化学会, "元素標準", II, p. 348.

リン脂質単分子膜修飾油水界面におけるイオン移動

京都大学農学部 □垣内隆、小谷充慶、千田貢

1. 目的 リン脂質膜表面は生体機能発現の場として重要であり、その電気化学的挙動は高度な機能性を有するセンサー等の開発のためにも興味深い。リン脂質膜を横切るイオン移動反応の研究は、これまで主として、二つの溶液相を隔てる脂質二分子膜（平面膜、リボソーム等）を用いて行われてきた。こうした系では、イオン移動反応は溶液-膜界面、膜内部の疎水性領域、膜-溶液界面の三つの領域でのイオン移動過程からなり、これらの過程をそれぞれ個別に調べることは困難である。分極性油水界面に吸着した脂質膜を用いると、電気化学的手法により膜-溶液界面のイオン移動反応を詳細に解析することができる。炭化水素鎖の鎖長が 14 以下のフォスファチジルコリン（PC）単分子膜は、ニトロベンゼン-水界面では液体膨張膜の状態を取り、この膜はイオン移動反応に影響をあたえないことがすでに明かになっている。本研究は、この界面で液体凝縮膜の飽和单分子膜をつくる長鎖のジベヘノイル PC (DBPC) 单分子膜存在下における テトラエチルアンモニウムイオン (TEA^+) とテトラメチルアンモニウムイオン (TMA^+) のイオン移動反応を検討した。

2. 方法 0.1 mol dm⁻³ テトラベニチルアンモニウムテトラフェニルボレートと DBPC を含むニトロベンゼン + 10% トルエン・クロロホルム (3: 2) 溶液を 0.1 mol dm⁻³ 塩化リチウム水溶液に接触させ、吸着法により DBPC 膜をつくった。

二電極式ポテンショスタットを用いて界面の電位を規制した。

TEA^+ 、 TMA^+ イオンの水相から油層へのイオン移動反応

を直流および交流サイクリックボルタメトリー (CV) をもちいて測定した。交流 CV では、界面に 5 mV^{pp} の交流電圧を重畠し、掃引速度 0.5 mV s⁻¹、周波数 1-1000 Hz の範囲で測定した。測定温度は、25°C である。

3. 結果 DBPC 濃度が 10 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 以上では、膜の微分容量値が $1.8 \mu\text{F cm}^{-2}$ の飽和单分子膜が生じた。この容量値は短鎖の PC 单分子膜の場合の 1/6、生体膜や人工脂質二分子膜の約二倍であり、二分子膜の片側と見なしうる稠密で溶媒分子の膜内への侵入が無視しうる单分子膜が生じていると考えられる。油相中の DBPC 濃度、 C_{DBPC} 、が 10 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ の場合、この容量の極限値をえるのに 6 時間を要した。短鎖の PC 单分子膜形成の場合と比較して、DBPC 膜の生成過程は拡散律速の吸着では説明できず、单分子膜内での遅い再配向過程が存在する可能性が強い。飽和单分子膜形成後に水相を 0.5 mmol dm⁻³ TEA⁺ を含む水溶液に取り替えてアドミッタンスを測定した。

$c \cdot \cot \phi \text{ vs. } \sqrt{\omega}$ から求めた TEA^+ の見かけのイオン移動速度定数 k_1 は、膜の微分容量値が一定に達した後も減少を続け、膜形成後 1-2 時間で一定値 $8.8 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ (膜がない場合の 1/6) となった。この事実は、微分容量の変化からは検知できない膜の緩慢な配向変化が続いていることを示している。透過係数は、膜の存在によつても変化せず、0.5 であった。一方、 TMA^+ の場合、膜による k_1 の減少は、1/2.2 にとどまり、イオンのサイズが膜の通りやすさを決める一つの因子であることを示すものと考えられる。

KAKIUCHI Takashi, KOTANI Mitsuyoshi, SENDA Mitsugi

微小電極を用いたマイクロカプセル中の電気化学測定

(東北大・工) 阿部孝之、内田勇

《目的》従来から電気化学の分野で使用されてきたサイズの電極(電極直径mm程)では、生体内の細胞中を *in vivo* で測定することは困難であった。しかしマイクロ電極は(電極直径~ μm)は電極径が非常に小さいため、生体細胞の様な微小領域内でのアンペロメトリックな測定が可能である。今回はマイクロカプセルを擬似生体細胞であると見立て、その中の化学的変化をマイクロ電極を用いた *in situ* 測定により検討した。

《実験》測定にはFig.1に示したような直径10 μm のカーボンファイバー(UCC Pitch fiber)を厚さ2~3 μm 程度の普通ガラスで被覆したマイクロ電極を用いた。マイクロカプセルは10mm Mo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ と0.1M Na₂SO₄を含むアルギン酸ナトリウム水溶液を0.15M Ca(NO₃)₂溶液に滴下する事により作製した。なおアルギン酸カルシウムマイクロカプセルの直径は(数十 μm ~数mm)マイクロシリンジを用いアルギン酸ナトリウム水溶液の液量を規定することにより調整した。電気化学測定はマイクロカプセル外部の0.15M Ca(NO₃)₂溶液中に浸したAg/AgClを対極とした二極式で行った。

《結果》カーボンマイクロ電極を用いたマイクロカプセル中におけるMo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ のサイクリックポルタモグラム(CV)は均一な水溶液中で測定したCVに比べ、その形状に変化はみられずカプセル内においても十分電気化学測定が可能であることがわかった。次にマイクロカプセル中に存在する物質のカプセル膜透過性について検討した。Fig.2にカプセル中に存在させたMo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ 濃度の時間変化を示した。なおMo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ の濃度は測定したCVの定常電流値から求めた。この図より時間と共にカプセル中のMo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ 濃度が減少

していることがわかる。これはカプセル内部に存在していたMo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ が時間と共にカプセル膜を透過して外部溶液に漏れ出しているためである。そこでこの図からMo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ のカプセル膜透過係数を見積り、外部溶液中におけるMo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ 濃度の時間変化を吸収スペクトル及び電気化学的手法により測定し、その結果から求めた膜透過係数と比較したところ、両者の値はよく一致した。以上の結果よりカプセル内部での電気化学測定によりカプセル中の化学変化をモニターできる事がわかった。

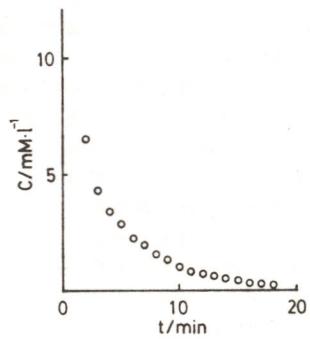
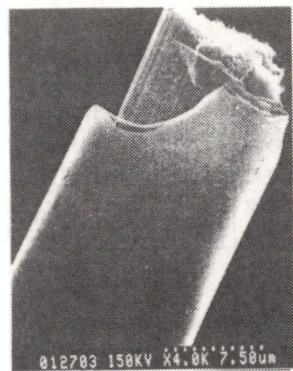


Fig.1. Scanning electron micrograph of Fig.2. Time dependence of Mo(CN) $_{\frac{1}{2}}$ concentration in a microcapsule.

T. Abe, I. Uchida

ジアフルーティー共存下でのNAD⁺電解触媒還元反応に対する各種ビオロゲン誘導体の効果
(東北大工) 張 憲彰, 末永智一, 内田 勇

目的 NAD⁺(NADH)は生体内の重要な補酵素であり、電気化学的酸化還元を行なうことができるが、大きな過電圧や副反応などを伴う欠点がある。近年メチルビオロゲンをメディエーター(Med)としたNAD⁺還元反応を有機合成への応用する試みが行なわれ、また固定化酵素修飾電極を用いたNADHへの電解還元に関する研究も発表された¹⁾。本研究では、種々のビオロゲン誘導体(V⁺)を用い、ジアフルーティー(D^{II})共存下でのNAD⁺電解触媒還元反応を行ない、ビオロゲンの構造と触媒効果の相関を検討した。

実験 表に示したV⁺は常法にて合成し、NAD⁺はSigma製を用い、D^{II}(EC 1.6.4.3, from *Bacillus Stearotherophilus*)はユニチャル社から提供された。測定にはサイクリックポルタメトリー(CV)を用い、電解液として0.05Mリノ酸緩衝液(pH=7.5, 30°C)を使用した。また作用電極にはGC、参照電極にはSCEを用いた。

結果 図1(表参照)を用いた場合のCVを示した。約-0.7V及び-1.1Vにはほぼ可逆な2つの酸化還元波が認められる。NAD⁺を添加すると第1波のピーク電流はわずか増えたのに對し、-1.1Vにおける電流値(i_{II}'')は2.3倍に増加した。しかし、逆走査では0.1V付近に酵素不活性の2量体の酸化に起因するピークが現れた。電解液中にD^{II}をも共存させると、-1.1Vにおける電流(i_{II}'')はさらに増加し、0.6V付近に再酸化ピークが認められ、NADHの生成が示唆される。他のビオロゲン誘導体についても同様な測定を行なった。その結果を表に示した。2, 3, 4, 5はi_{II}''が増加したが、5は全く電流が増加しなかった。D^{II}を添

加した場合には1, 2のi_{II}''はさらに増加したが、3, 4, 5は全く電流が増加しなかった。1又は2の2電子還元体は、電気的には中性であるのに對し、他の誘導体は正又は負の電荷を持っている。従って、上述の結果はMedと酵素間の疎水的相互作用が電解触媒効果を現す重要な因子となることを示唆している。

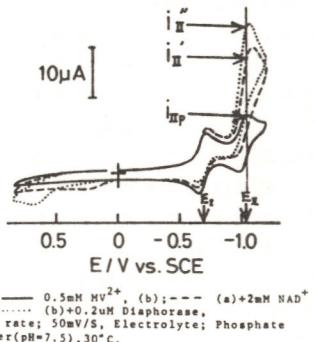


表 R₁-NO₂-C₆H₄-N₃-R₂

No.	R ₁	R ₂	E _{IP}	E _{RP}	i _{II} '/i _{IP}	i _{II} ''/i _{IP}
1	CH ₃	CH ₃	-0.71	-1.04	2.32	1.25
2	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	-0.66	-1.00	1.62	1.50
3	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ COO ⁻	-0.67	-1.02	1.83	1.00
4	(CH ₂) ₂ NH ₂	(CH ₂) ₂ NH ₂	-0.63	-0.98	1.35	1.00
5	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁻	-0.62	-0.98	1.03	1.00

参考 T. Matsue, H. Chang, I. Uchida, T.O. Tetrahedron Lett. in press

H. Chang, T. Matsue, I. Uchida

P700電極を用いた光電流の特性

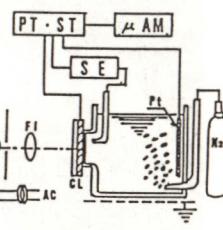
E315

名城大学理工学部 河村 一 福田 正 高倍昭洋

1)まえがき クロロフィル電極は半導体あるいは金属表面にクロロフィルを局在化させた光励起電極であり、クロロフィルをSnO₂透明電導ガラス上に固定したクロロフィル・フィルムを作成電極とし、この電極表面上に光照射することにより、陽極電流すなわち光電流が発生する。この光電流を測定することにより光エネルギーを電気エネルギーに変換する効率を左右する因子を明らかにすることを目的として、クロロフィル電極を用いて研究をおこなっている。今回は、前回¹⁾と同様な試料と測定方法により、P700を用いた電極セルの膜厚とpHを変化させたときの光電流について観察したのでその一部について報告する。

2)測定方法 実験装置の概略図を第

1図に示す。クロロフィル電極はホウレンソウより抽出したP700を用いて、電極を形成し陽極とした。また、陰極には、白金板(Pt)を電極とし、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。照射用光源には、顕微鏡用ランプを用い放出される電子の流れを、マイクロアンペーマーターにて読み取った。電極電位は、ボテンショニスタット(PT-ST)にて制御し測定を行った。



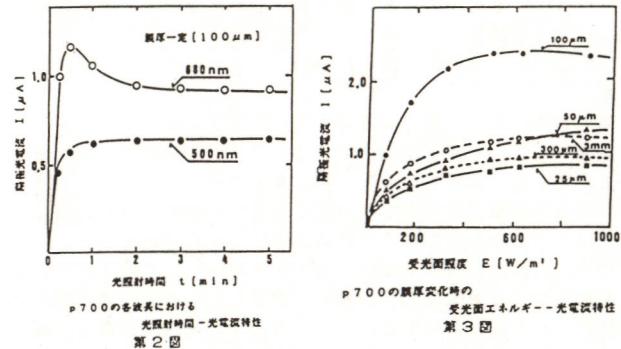
第1図 測定概略図

3)実験結果 第2図は、電極間距離を一定(100μm)とした時のP700の各波長(460~750nm)における照射時間と光電流特性である。この図から、照射される波長によって、陽極光反応(光電流)は、光合成を行う生物特有な光吸収スペクトルを示す。

また、参照電極(SE)と等しい電位のもとで、光電流値の照射依存性は、約700nm付近でよく似た結果であった。第3図は、電極セルの膜厚をバラメータとした時の受光面エネルギーと光電流特性を示したものであり、電極セル内の電解液濃度pHは7.5一定で測定した。この図から、膜厚を変化させることにより少しづつ光電流も増加する傾向を示しているが、膜厚が150μm以上になると、急速に低下する傾向を示した。これは、クロロフィル電極セルすなわち半導体電極のコンダクション・バンド構造と、P700のエネルギー準位が、クロロフィル電極の膜厚に依存するのではないかと考えているが、これらの変化については更に検討を進める。

参考文献 1)河村 福田 高倍 :電気化学合同秋期大会,

G223 10 (1984)



p700の各波長における
光照射時間 - 光電流特性
第2図

H.Kawamura T.Fukuda T.Takabe

E319 導電性酵素薄膜の電子移動反応と酵素活性の電気制御

東京工業大学工学部 ○矢吹 聰一, 篠原 寛明, 相澤 益男

1. 演者らは酸化還元酵素をポリピロール膜中に固定した導電性酵素膜を作製し、この膜の酵素活性を電気制御できることを見出した¹⁾。しかし、膜内酵素の活性保持率が低いなどの問題点があった。本報では、予め金属電極上に酵素を電着させ、酵素薄膜上にポリピロール膜を形成して導電性酵素薄膜を形成した。この方法で作られた膜中の酵素も白金電極との間で電子移動反応を行うことが明かとなった。

2. 導電性酵素薄膜は次の方法で作製した。まず、白金板上にグルコースオキシダーゼ(GOD)を電着した。0.1M塩化カリウム水溶液中にGOD(5mg/ml)を溶解し、その中に白金板(5x10mm)を浸漬した。この白金板の電位を+0.5V vs. Ag/AgClに設定し、30分経過後溶液から取り出して洗浄を行った。次に、ポリピロール薄膜を電気化学重合法を利用してこの上に形成した。電気化学重合時には、0.1Mピロール、0.1M塩化カリウム水溶液を窒素で充分に脱酸素をした。この溶液中に、前述の酵素を電着した白金板を浸漬し、電極電位を+0.7V vs. Ag/AgClに設定してピロールの電気化学重合を行った。通電量を1000μC·cm⁻²に制御して重合を行った。得られた導電性酵素薄膜は0.1Mクエン酸緩衝液(pH=5.5)で洗浄し、後の測定に供した。

3. 白金板に酵素を電着させた後、その酵素活性をベルオキシダーゼ・ジアニシンを共存させた溶液中で測定すると、0.6mU·cm⁻²であった。この後、さらにポリピロール膜を形成して、この酵素活性を測定したところ、0.4mU·cm⁻²であった。

この導電性酵素薄膜を、充分に脱酸素した0.1Mクエン酸緩衝液(pH=5.5)、0.1M塩化カリウム共存溶液中に浸漬して、微分パルスボルタムメトリー(DPV)を行った。その結果をFig. 1に実線で示す。また白金板電極のみのDPVも併せてFig. 1に破線で示す。両者を比較しても判るように、

-0.3V vs. Ag/AgClに酸化電流が観察された。フラビニアデニンヌクレオチド(FAD)の酸化還元電位は-0.22V vs. NHE(pH=7.0)であることより、この電流はGOD中のFAD分子に由来すると考えられる。

この溶液中に、ブドウ糖(0.1M)を加え、DPVを測定したところ、Fig. 1に示される酸化電流が減少した。以上の結果から、このGOD・ポリピロール薄膜と白金の間で電子移動反応が起こることが示された。

*) M.Aizawa, S.Yabuki, H.Shinohara, "Recent Advances in Electroorganic Synthesis" (S.Torii ed.) Elsevier (1987) p.353

S.Yabuki, H.Shinohara, M.Aizawa

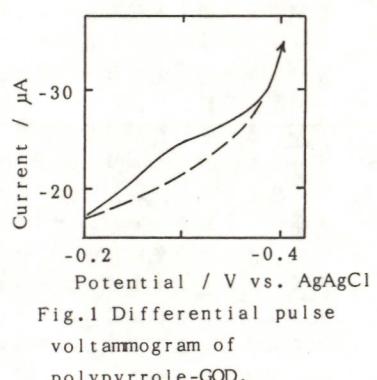


Fig.1 Differential pulse voltammogram of polypyrrole-GOD.

(阪大工)・梶谷芳男、岩倉千秋、米山 宏

目的 白金やグラッシーカーボン基体上へのグルコースオキシダーゼ(GOD)と導電性高分子の固定化についての研究がいくつか報告されている。これらの研究を含め、アンペロメトリックな酵素センサーの研究では、電子受容体として酸素の代わりに、フェロセンやキノン類をメディエーターに用いることが検討されてきている。本研究では、GODと電極との間の電子移動がスムーズになることを期待して、ポリピロール(PPy)フィルム中にメディエーターとしてのフェロセンカルボン酸、ベンゾキノンスルホン酸、あるいはナフトキノンスルホン酸をGODと一緒に固定化することを試みた。

実験 白金基体上へのGODとメディエーターの同時固定化は次の条件下で定電位電解することにより行なった。調製浴組成 GOD 1mg/ml、メディエーター 0.5~1.0×10⁻⁴mol/l、ビロール 0.2mol/l、析出電位 +0.8V vs. SCE、温度 25°C。グルコースに対する応答は、窒素脱氣したpH=7、リン酸緩衝液中で電位をフェロセンカルボン酸、ベンゾキノンスルホン酸、ナフトキノンスルホン酸の場合それぞれ+0.4V、+0.35V、+0.3V vs. SCEに設定し、電流が一定になった後、一定量のグルコースを加えた際の電流変化から測定した。

結果と考察 メディエーターとしてフェロセンカルボン酸を用いた場合のグルコースに対する電流応答を調べた。その結果を図1に示す。このように、グルコース濃度0.2~20mmol/lの範囲で定量的な応答が得られた。また、その際の応答時間は2~3minであった。

PPyフィルムの析出電気量とグルコースに対する応答電流の関係を図2に示す。析出電気量の増大につれて応答電流は増大

して200mC/cm²でピークとなり、それ以上では減少した。また、フィルム中の電気化学的に活性なフェロセンカルボン酸を微分パルスボルタントリー(DPV)を用いて求めたところ、図2のように200mC/cm²以上からピーク電流がほぼ一定となった。この結果から、析出電気量が200mC/cm²を越えるとフィルム中のイオン種や基質の拡散が遅くなるために応答電流が減少するものと考えられる。

メディエーターとしてベンゾキノンスルホン酸やナフトキノンスルホン酸を用いた系についても同様の検討を加えた。

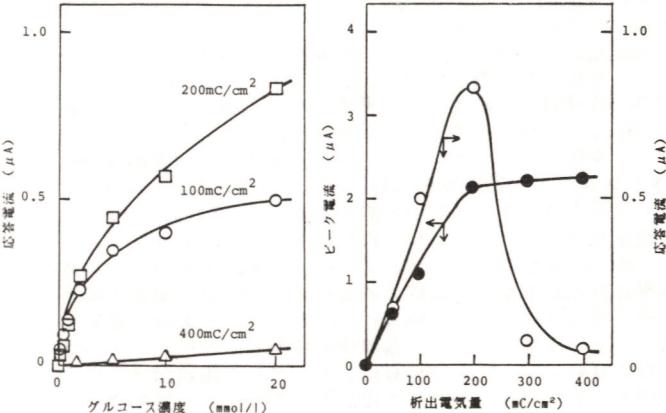


図1 フェロセンカルボン酸を用いた場合のグルコースに対する応答電流

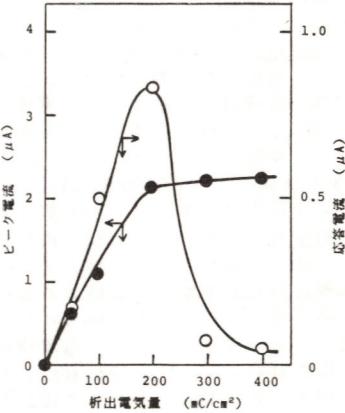


図2 PPyフィルムの析出電気量とグルコースに対する応答電流およびフィルム中のフェロセンカルボン酸のDPVのピーク電流との関係

Y. Kajiya, C. Iwakura, H. Yoneyama

1. 目的

ジアホラーゼ(DIA)は、次式のように特異的にNADHに作用



して電子を奪い、その電子を電子受容体(主に低分子色素)へ受け渡す酸化還元酵素である。チトクロムc(Cyt.c)はタンパク質であるが、DIAから電子を受け取ることができる。よって、すでに報告したCyt.c固定化電極を利用することにより、Cyt.cを介した特異的NADH酸化反応(Fig.1)の最適条件を求めるこ

2. 方法

Cyt.c固定化電極によるNADH酸化反応に対するイオン強度Iの影響を調べた。すなわち、I=0.026~0.25、所定濃度のNADH存在下で酵素的に還元されたCyt.cを定電位酸化し、その際に流れた電流をNADH酸化電流(i_{ox})として評価した。作用極の電位は+0.20V vs. SCE、イオン強度は0.01M、pH 7.4リン酸緩衝溶液に、NaClを加えて調節した。

3. 結果

測定結果を(Fig.2)に示した。電流値は同一の条件でも、成膜状態やCyt.c分子の反応性の違いにより、若干変動した。しかし、I=0.05で極大となった。我々はすでにI=0.026におけるDIAのCyt.cに対する反応性については、酵素反応速度測定により特異性は高い(K_m小)が、触媒活性(V_{max})は低いという知見を得てい

る。また、Cyt.c、DIAは等電点(pI)がそれぞれ10、4.7であることを考慮すると、低イオン強度下では両者間に比較的強い静電的引力の働くことが推定される。従って、Fig.2のI=0.026~0.05の範囲では、両者間のコンプレックス形成を支える静電的相互作用が適度に弱められていくにつれて、電子移動反応に有利になっていったと考えられる。しかしながら、Iが0.05を越えると、しだいにCyt.cの電極表面からの脱着が促進されると同時に、コンプレックスの形成も起こりにくくなり、電子移動には不利であるためi_{ox}が減少したものと推定される。

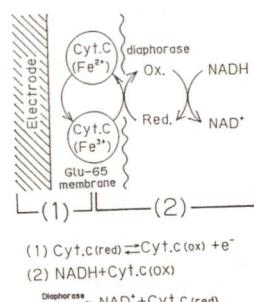


Fig.1 チトクロムC固定化電極とジアホラーゼの共役反応

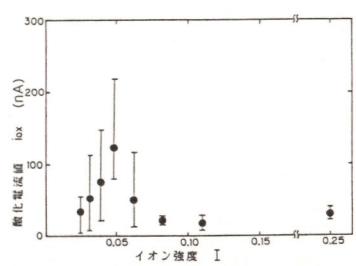


Fig.2 イオン強度のNADH酸化電流への影響
(電極面積=2.5cm²)

T.SUZUKI, Y.TANAKA, K.YAMAMOTO, T.AKAIKE

(東京農工大学・工)

* 山元宏一、田中靖之、鈴木達明、大道高広、赤池敏宏

I. 緒言 チトクロムcは、ミトコンドリア呼吸鎖において電子伝達を担う補酵素である。このタンパク質を電極上に固定化し、その機能を電気化学的に制御することによって初めてチトクロムc機能電極の作成が実現される。また、この電極を足がかりとすれば、酵素共役系を構築した各種生理機能電極の作成も可能である。しかし、生体内においては、容易に電子の中継を行なうこのタンパク質も、電極との間では限られた条件下においてしか反応性を示さない上、その固定も容易ではない。ここでは、ITO半導体ガラス電極を用い、電極上に数種の高分子を被覆することによって、チトクロムcの機能発現及びその固定化について検討を行なった。

II. 実験方法 実験には、シグマ社製ウマ心臓チトクロムcを用いた。電極活性の測定には、三電極システムを使用した。作用極は、各種高分子被覆ITO半導体ガラス電極とした。参照極はS.C.E.、対極は、Ptである。電極の被覆に用いた高分子は、サクシニル化キトサン(SC-X)、ポリノルボルネン誘導体(PND-X)、ポリグルタミン酸誘導体(Glu-67)、キトサン(Chitosan)、及びビニル系中性ポリマー(VPVA)等である。

III. 結果及び考察 Fig.1は、両性ポリマーであるサクシニル化キトサン、及びカチオニ性ポリマーであるキトサンを、電極の被覆材料として用いた比較である。ポリマーは、吸着法により電極表面にコートした。吸着に用いたポリマー溶液の濃度を横軸に、そのカソードピーク電流値を縦軸とした。キトサン吸着電極においては、吸着量に対応して、ピーク電流値は、減少している。そして、サクシニル化したキトサン吸着電極では、サクシニル化度の高いもの(SC-75)及び低いもの(SC-59)において顕著な差は見られない。しかし、吸着量に対して増加してい

* K.Yamamoto, Y.Tanaka, T.Suzuki, T.Daidou, T.Akaike

る。このことから、基本的にチトクロムcと電極の反応性は、電極表面におけるマトリクスの負電荷の密度により増加し、正電荷の密度により減少することがわかる。Fig.2は、キャスト法により各種ポリマーを積層コートしたITO半導体ガラス電極のチトクロムc溶液中のサイクリックボルタグラム(CV)である。キトサンはカチオニ性、VPVAは中性、SC-75はアニオニ性ポリマーである。溶液側表面層がカチオニであるもの(2)は、ピーク電位及びピーク高さから、反応性及び反応量の低下が見られる。しかし、さらにアニオニ層を合わせ持つ場合(1)、その影響はかなり軽減されている。これらのことから、チトクロムc分子は、正荷電と反発し、見かけ上反応性の低下を招く。また、負荷電はその反対の効果を持つことがわかる。チトクロムc分子の固定化には、負荷電が寄与することが示唆された。

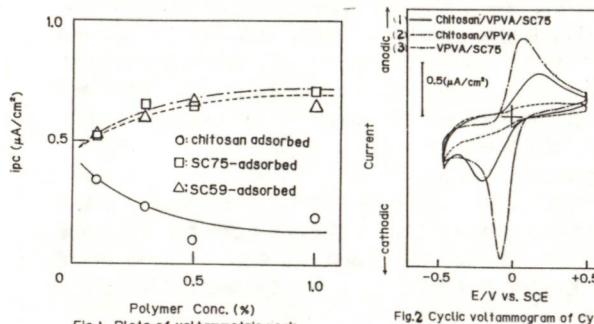
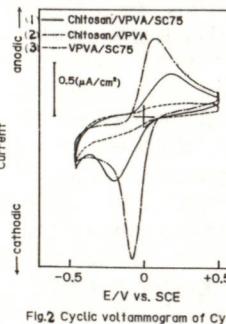


Fig.1 Plots of voltammetric peak current as a function of polymer concentration for adsorption.

Fig.2 Cyclic voltammogram of Cyt.c in phosphate buffer (pH 7.4, $J=0.026$) of polymer coated ITO electrodes. (Scan rate 5mV/sec)

交流インピーダンス法によるチトクロムcの電気化学挙動

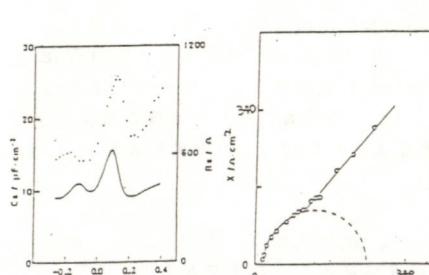
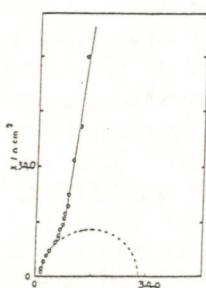
(横浜国大・工) 曾根厚、丹羽一明、阿久津秀雄、仁木克己

<はじめに> チトクロムcは電極表面に強く吸着するため、溶液中のチトクロムcの電極との電子授受反応は吸着層の影響を受ける。つまり nativeな酸化還元電位に比べ約0.4V卑な電位で還元のみを行なう。このため、チトクロムcの電極との電子授受に有効な多くの電子伝達プロモーターが提案・検討されてきた。本研究では、ポルタントメトリーと交流インピーダンス法を用い種々なプロモーターが共存している場合のチトクロムcの電子授受反応を検討した。

<実験方法> チトクロムc (from horse heart) は、市販のものを本研究室で精製して用いた。測定には位相弁別型交流ボーラログラフを用いており5mVの交流電圧をセルに印加した。周波数は、20~2kHzの範囲で変化させた。酸化還元電位上で複素インピーダンスを、周波数を変数として複素平面上にプロットして解釈を行なった。作用電極には金電極を、参照電極にはAg/AgCl, KCl(sat'd)を用いた。

<実験結果> チトクロムcは4,4'-bipyridineとの共存溶液においてnativeな電位で電極と可逆に電子授受を行なう。しかし微分容量の測定においてはnativeなチトクロムcの酸化還元電位・90mVと-135mVの電位で、はっきりした擬似容量ピークが観測される(図1)。この二つの電位(90mV, -135mV)におけるインピーダンスを複素平面上にそれぞれプロットしたものが図2・3である。90mVでのプロットにおいて、直線部の傾きは45°に近い。半円部分は、電荷移動過程に起因するものであり、拡散過程が律速段階である場合は直線の傾きが45°である。それゆえこの電位での電子授受は拡散の影響を受けていることが分る。-135mVでのものは、前と同様に半円は書けるが直線部分の傾きは90°に近い値であった。低周波側で吸着種が速い電子授受反応をした場合、傾きが90°になるので、この電位

での反応は吸着種の電子授受によると考えられる。可視反射スペクトルより-135mVに近い電位での電極に吸着したチトクロムcの酸化還元挙動を観測しているので、-135mVでのピークは電極に吸着したチトクロムcの電子授受に由来すると結論づけられる。またこの系でチトクロムcの濃度を減少させたとき複素平面プロットの直線部分は、次のようになった。90mVのものは傾きが90°に近づいて行き、-135mVのものはほとんど変化がなかった。また、複素平面プロットでの半円の直径より電極に吸着したチトクロムcの反応速度を求められる。

Fig.1 チトクロムcとBipy
f = 20 HzFig.2 複素平面プロット
at 90 mVFig.3 複素平面プロット
at -135 mV

目的 Hill らによって電極 / Cyt.c の電子伝達を促進する物質 (4,4'-bipyridyl 以下 Bipy.) が報告されており、この構造について多数報告されている。

ここでは、電子伝達機構を探るためにアニオンやマイナス電荷を持つアミノ酸を加えての影響を比較検討した。また単独で Cyt.c と redox 反応を行う tin doped indium oxide についても同様に測定した。

実験 DC cyclic voltammetry 及び phase-sensitive AC voltammetry によって Table 1 の様な添加剤を加えたときの Cyt.c の電気化学的挙動を調べた。測定系は Table 1 に掲げた。いずれも支持電解質に 30mM KClO₄ を用いた。

結果 測定結果についても Table 1 に示した。プロモーターに Bipy. を用いた金電極では、Cyt.c の酸化還元は Fig.1 に示したように p-Lys を添加したときに阻害された。

Sn をドープした In₂O₃ では Fig.2 の様に p-Lys, p-Glu の場合に阻害された。

Fe(CN)₆³⁻ を加えたとき、Fe(CN)₆³⁻ 自体の酸化還元ピーク

Table 1

Additives	Glu 20mM	Lys 20mM	Co(CN) ₆ ³⁻ 20mM	Fe(CN) ₆ ³⁻ 30-240 μM	p-Glu 2mg/ml	p-Lys 2mg/ml
Au / Cyt.c, Bipy. (10mM)	△	△	△	※	△	Fig.1
In ₂ O ₃ /Sn / Cyt.c	△	△	△	※		Fig.2

△-変化ない。

※-Fe(CN)₆³⁻ のピークが現れた。

が現れたため、Cyt.c のピークが、つぶれたように見える。

そのほかの系については、顕著な変化はなかった。

Au / Cyt.c₃ にアニオンを添加したときも、阻害作用は見いだせなかった。

Au/Cyt.c, Bipy. の系では、モノマーの Lys を添加した場合と分子量のそれぞれ異なる p-Lys を添加した場合では明らかに異なる挙動を示す。すなはち分子量の大きい p-Lys ほど強い阻害を示す。これより p-Lys の阻害は静電的なものよりも吸着などによるものと類推される。これは他のアニオンやマイナス電荷を持ったアミノ酸の場合からも支持される。

In₂O₃/Sn / Cyt.c の系では p-Lys だけではなく p-Glu も阻害する。これは、電極界面の状態が上記のものと違っていることに、起因すると考えられる。

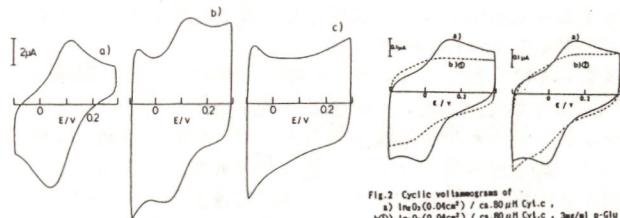


Fig.1 Cyclic voltammograms of
a) Au/Cyt.c, Bipy.
b) Au/Cyt.c, Bipy., 2mg/ml p-Lys(MW3800)
c) Au/Cyt.c, Bipy., 2mg/ml p-Lys(MW24000)
conc of Cyt.c = 80μM
v = 100mV/sec.
E/V vs. Ag/AgCl, KCl(sat'd)

Fig.2 Cyclic voltammograms of
a) In₂O₃(0.05cm²) / 30mM Cyt.c,
b) In₂O₃(0.05cm²) / 30mM Cyt.c, 3mg/ml p-Glu
c) In₂O₃(0.05cm²) / 30mM Cyt.c, 3mg/ml p-Lys
v = 100mV/sec.
E/V vs. Ag/AgCl, KCl(sat'd)

T.Hashiguchi, Y.Sigematsu, H.Akutsu, K.Niki

酸化型チトクロム c の種々の状態変化が酸化還元電位に及ぼす影響

(東北工業技術試験所・熊本大学工学部・バージニアコモンウェルス大学) 池庄司民夫、谷口功、Fred M. Hawkridge

目的: チトクロム c の酸化還元電位は最近、修飾電極あるいは酸化物電極を用いて CV により広い pH・温度・支持塩の範囲で正確に測定され、その結果、酸化還元電位が pH および温度の変化に対して、例えば図1, 2 のように折れ線状に変化することがわかつてきたり。¹⁾ この折れ線の形状について考察する。

実験: 作用極には PySSPy などで修飾した金電極²⁾を、参照電極には温度を一定に保った銀塩化銀電極あるいは SCE を用いた。B/R緩衝液と支持塩を含む水溶中で温度あるいは pH を変えながら、5~10 mV s⁻¹ の掃引速度で CV を測定した。そのアノードとカソードピークの電位の中点として、みかけの標準酸化還元電位 (E°') を求めた。

結果・考察: E°' に図1 のような pH 依存性が有ることから、チトクロム c の電極反応には次式のようにプロトンが関与していると考えられた。その E°' は、次のようなになる。



$$E°' = -(\Delta H° - T\Delta S°)/F + z(RT/F)\ln[H^+]$$

異なる温度・pH の領域で異なる $\Delta H°$ 、 $\Delta S°$ および見かけの水素化数 z を持つ Cyt(FeIII) の状態があると、E°' はそれぞれ異なる温度・pH 依存性を持つ。これを E°'₁、E°'₂ とする。温度・pH が変化した時 E°'₁ と E°'₂ のうち低い電位を示す Cyt(FeIII) が溶液中に存在するので、E°' は E°'₁ = E°'₂ で変曲点を持つ折れ線になる。図1, 2 の折れ線が上に凸の形状であることから、Cyt(FeII) でなく Cyt(FeIII) の状態が変化していることがわかつた。ここで、各状態の安定域を示す pH- 温度ダイアグラムが描ける。³⁾

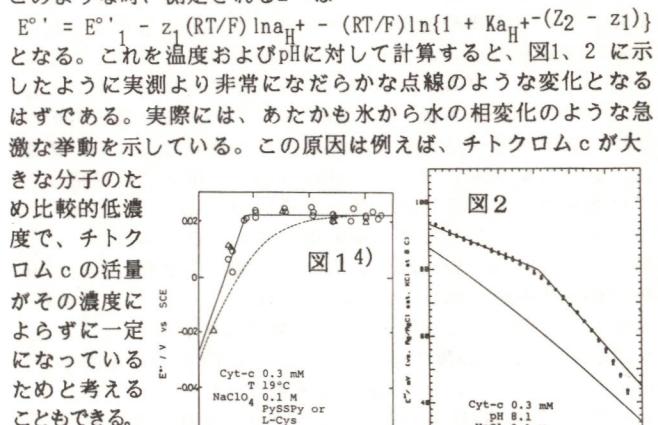
Tamio IKESHIOJI, Isao TANIGUCHI, Fred M. HAWKIDGE

ところで、2 個の状態の分子が溶液中で平衡にある時、活量係数がそれぞれ等しいなら、各状態の濃度は平衡定数 K の式と質量保存の式で求まる。

$$K = [\text{Cyt(FeIII)}_2]a_{\text{H}^+}^{n_1}/[\text{Cyt(FeIII)}_1]$$

$$[\text{Cyt(FeIII)}_2] + [\text{Cyt(FeIII)}_1] = \text{constant}$$

このような時、測定される E°' は



1) I. Taniguchi et.al, Biochem. Bioenerg., 13, 373 (1984). J. Electroanal. Chem., 193, 295 (1985) and 206, 341 (1986), and K. B. Kooler et.al, J. Electroanal. Chem. (印刷中). 2) I. Taniguchi et.al, J. Electroanal. Chem., 140, 187 (1982), J. Chem. Commun., (1982) 1032. 3) 池庄司他; 化学会春季年会, 3IXA34 (1988).4) 谷口功; (未発表).

LB 法を用いた呼吸鎖末端系の電極表面への構築 (東大工) ○佐藤 智洋, 伊藤 公紀, 藤嶋 昭

1. (目的) タンパク質などの生体物質を単分子層の厚さで電極表面へ固定し、電気化学的特性を調べることは、分子デバイスへの応用という点から重要である。生体系の電気化学的モデルの構築という点からも興味深い。本研究は、膜内タンパク質であり、呼吸鎖末端酵素である cyt.c oxidase を用い、固定法として電極表面で生体系と類似の構造を保つように、再構成ベシクルと LB 法を併用する手法を試み、その電気化学的特性を調べることを目的とした。

2. (方法) 100 mM Hepes, 24.5 mM コール酸カリウム溶液 (pH 7.2) 20 mL 中にレチチン 12 mg を分散させ超音波処理してベシクル溶液を得る。この溶液中に cyt.c oxidase 10 mg を分散させ、透析によってコール酸を除くことにより再構成ベシクル溶液を得る。SEM によって直徑約 1 μm 程度のベシクルが観察できた。再構成ベシクル溶液を水面へ展開し、20 dyn/cm の表面圧で SnO_2 電極及びガラス上へ LB 法によって固定した。電気化学的測定はサイクリックボルタメトリー法を用いた。

3. (結果と考察) 図 1 にレチチン-cyt.c oxidase ベシクル溶液の F-A curve を示す。これより水面上に膜が形成されていることがわかるが、通常の単分子膜と異なり、ベシクルが水面に浮かんでいて一部水中に漂っている状態と思われる。LB 法によって基板上に固定した膜はベシクルがある程度密にそして均一に分布しているものと思われる。ガラス基板上に固定した sample の可視吸光度測定により 420 nm 附近に酸化型ヘム a の吸収によると思われるピークが見られ、 $1.5 \sim 3.5 \times 10^{12} \text{ 分子}/\text{cm}^2$ の表面濃度

T. Sato, K. Itoh, A. Fujishima

で cyt.c oxidase が存在することが確認できた。

図 2 に SnO_2 電極上に同法で固定した cyt.c oxidase のサイクリックボルタモグラムを示す。 $+230 \text{ mV}$, $+80 \text{ mV}$ vs. S.C.E. 付近に微少反応電流が観察された。ビーコン強度は 150 mV で大きく非常に遅い反応であるといえる。このビーコンは次第に減少し、約 1 時間後に消失した。cyt.c oxidase は 1 分子内に 2 個のヘム a を含み (a_1, a_2) その $E^\circ = 50 \text{ mV}$, 144 mV vs. S.C.E. ということが知られている。従って a_1, a_2 の酸化還元をモニターした可能性がある。反応電気量を計算すると吸着した cyt.c oxidase 分子のうち、 $\frac{1}{2}$ 程度が反応に関与していると思われる。現在、当研究室ではすでに安定な反応電流の得られている cyt.c 固定化 LB 膜修飾電極との組合せによる O_2 選元、酵素活性のための条件等について検討を行っている。

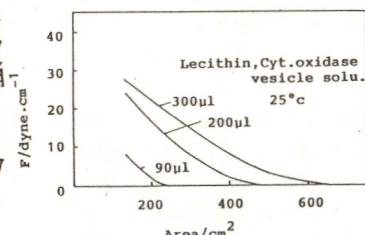


図 1. cyt.c oxidase 再構成ベシクルの F-A カーブ。数字は溶液展開量

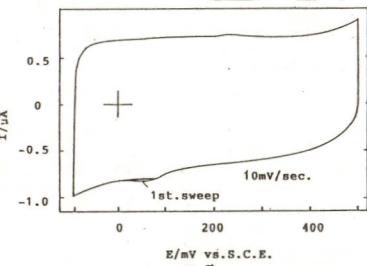


図 2. cyt.c oxidase 再構成ベシクル修飾 SnO_2 電極のサイクリックボルタモグラム

プロモーター修飾金ミニグリッド電極を用いた O T T L E セルの作製と応用

(熊本大・工, VCU) ○谷口 功, 吉田健二, 栗原寛文, 肥後信弘, 安河内一夫, F.M. Hawkridge

1. 蛋白質の電気化学的挙動はメディエイターを用いた所謂 O T T L E 法、あるいは機能性修飾電極法によって検討ができる。しかし、前者は溶液バルク中の蛋白質の挙動を、また後者は電極表面のそれを主に捕らえるため、得られる結果は、各々の方法の特徴を反映することも考えられる。また、通常の O T T L E 法の場合、用いるメディエイターの影響も考える必要がある。そこで本研究では、メディエイターの影響を排した、プロモーター修飾金ミニグリッド電極を用いて O T T L E セルを作製し、チトクロム c (Cyt.c) の電気化学的挙動を測定した。

2. O T T L E セルは、二枚のアクリル板あるいは石英板をテフロンスパーサーを介して貼り合わせた簡易型である。電極には、金ミニグリッド (333 lines/inch) を用い、作用極は各種プロモーターで修飾した。基準電極は Ag/AgCl とした。

3. 作製した O T T L E セルを用いて、Cyt.c 溶液について $+300 \sim -300 \text{ mV}$ vs. Ag/AgCl の間の設定電位で電解し、550 nm の吸収が充分平衡に達した後 (約 5~10 分)、そのまま吸収スペクトルを測定した (Fig. 1)。各電位での 550 nm の吸光度を用いて Cyt.c の酸化体 [O] と還元体 [R] の比を求め、Nernst plot から Cyt.c の酸化還元電位 (E°) を求めた。Cyt.c の E° の値は、pH=4~7 の間では、ほぼ一定の値をとるが、pH=4 より酸性側、及び、pH=8 よりアルカリ側で E° の陰電位シフトが見られた。ここで、 E° の値は、用いたプロモーターの種類にはほとんど依存しない。また、サイクリックボルタシメトリー (CV) 法によって得られる値ともよく一致した。

このことは、プロモーター修飾電極上での Cyt.c の酸化還元は、溶液バルク中での酸化還元とほとんど変わらないことを示している。アルカリ溶液中では、二つの方法で E° の値が異なるが、これは、 E° の異なる少なくとも二つの異なる構造の Cyt.c が存在しており、機能性電極上ではこれらが分離して測定されたことを示している。支持電解質 ($\text{NaClO}_4 < \text{NaCl}$) や buffer の種類 (PB < B&R < Tris/Cacodylic acid < HEPES) によって E° の値は変化した (Table 1)。また、イオン強度の増加によって陰電位シフトした。これらの結果は酸化体 Cyt.c へのアニオンの結合による安定化によって説明される。これらの結果も CV 法の結果とよく一致している。さらに、機能性電極を用いた石英 O T T L E セルの場合、紫外部の吸収を用いた高感度測定も可能である。

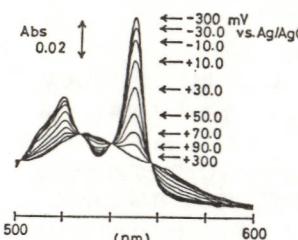


Fig. 1 Vis. spectra of Cyt.c.

Table 1 Effect of solution condition on E° of Cyt.c			
	1) Supporting electrolyte	2) Buffer solution	3) Ionic strength
OTTE	25.8	11.0	0.01
CV	26.0	18.5	0.1
			0.2
OTTE	44.0	35.3	29.4
CV	39.0	36.0	29.0
			24.8
OTTE	35.7	24.8	21.8
CV	35.5	25.0	21.5
			25.0
			E [°] (mV vs. SCE)
			at pH 7

I. Taniguchi, K. Yoshida, H. Kurihara, N. Higo, K. Yasukouchi, F.M. Hawkridge

フラボドキシンの電気化学的挙動及びSERS法による検討

横浜国大工 橋爪勉^o森峰寛 仁木克己

1目的 フラボトキシン(fld.)は電極に強く吸着するためその電気化学的測定には注意を払わなくてはならない。本研究では主にバイロリティックグラファイト電極(BPGE)を使ったフィルムトランスマスター法でfld.及びFMNの電気化学的測定を行った。また、fld.とチクロムC₃(cyt.C₃)の間で電子授受すると提案されていることから、cyt.C₃が修飾されたBPGE上のfld.の電子移動反応を検討した。本研究では銀コロイドを併用することによってBPGE上の吸着物質のSERSスペクトルの測定に成功した。この銀コロイドを併用する手法により電極材料によらないSERSの測定に成功した。

2実験 BPGEを作用電極として電気化学測定にはサイクリックボルタントメトリ(CV)を用いた。SERS法には銀電極、及び銀コロイドを併用したBPGEを用い、Ar+514.5nmレーザー光で励起した。

3結果 pH7.2のリン酸溶液中におけるBPGEに吸着したFMNとfld.のCV挙動は明らかに違った(図1)。リン酸溶液中で、cyt.C₃修飾BPGE上に吸着させたfld.は、ほぼ可逆な電子授受反応を示しその酸化還元電位は未修飾の場合とほぼ同じ-450mV(vs.銀/塩化銀電極)である。過塩素酸カリウム溶液中でfld.は電子授受反応をすることができるが、cyt.C₃で修飾電極上ではfld.の反応がきわめて遅い。

銀電極上のFMNとfld.の酸化型のSERSスペクトルは似ているが、-550mV以下の電位ではかなり違った挙動を示す。BPGEに吸着したfld.の上に更にAgコロイド吸着させた電極のSERSスペクトルを図2に示す。得られたSERSスペクトルは銀電極上で得られたそれにほぼ等しい5cm⁻¹sec⁻¹の測定速度、わずか一度の積算回数でかなり鮮明なSERSスペクトルを測定できた。Leeらはフラボ蛋白のSERSスペクトルを銀コロイドを使用して測定したが、彼らはそのSERSスペクトルはフラボ蛋白自身のものではなくアボ蛋白から遊離したFMNまたはFADのスペクトルであり、フラボ蛋白の

種類によってSERSスペクトルの形が違うのは、フラボ蛋白が吸着した銀コロイド表面の電位の違いによると考えた。しかし、本実験では還元型のFMNとfld.のSERSスペクトルの形が明らかに異なることから、彼らが考えたような遊離したFMNではなく、fld.自身のSERSスペクトルであると考えられる。BPGE上のfld.がFMNとアボフラボトキシンに解離していないことは図1のサイクリックボルタモグラムの結果からも裏付けられる。

従来SERSスペクトルの測定には、Au, Agなどの特定の吸着基体が必要でしたしかし、本実験のように銀コロイド(または金コロイド)を併用することによってBPGEでもSERSスペクトルを得ることが可能になった。更にこの方法によって炭素電極ばかりでなく、種々の電極上に吸着した物質のSERSスペクトルを測定することが可能となる。また、ポリマー修飾電極への応用が期待される。

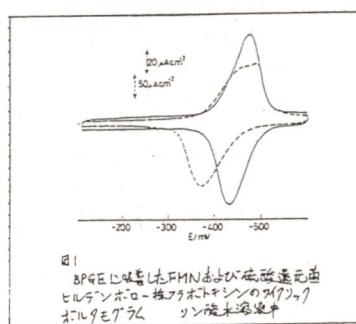


図1
BPGEに吸着したFMNおよび還元電位
ヒルマンボロ-族フラボトキシンのサイクリック
ボルタモグラム
リン酸水溶液中

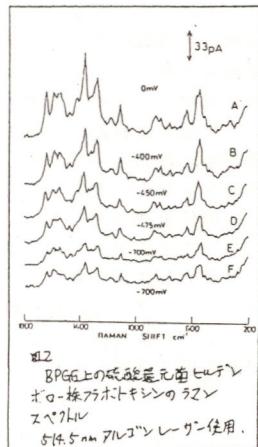


図2
BPGE上の吸着還元電位
ヒルマンボロ-族フラボトキシンのラマン
スペクトル
514.5 nm レーザー光使用

T. HASHIZUME M. MORI K. NIKI

ペプロマイシン錯体-タンパク質複合体によるDNAの切断

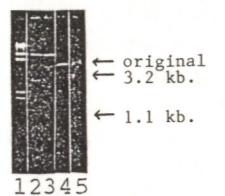
(東工大資源研・東洋水産・大阪細胞工学センター^o) 民谷栄一・平津博靖・橋本和好・松原謙一・軽部征夫

1. 目的 演者らはすでにDNA切断に関する一連の研究を行っている。特にDNAの特定部位を認識し、その部位を切断する技術の開発は、DNAや染色体の構造と機能を解析する基礎技術の1つとして重要であるばかりでなく、将来的には遺伝子診断や遺伝子治療への道を開くものとしてきわめて重要と考えられる。演者らは既に、DNA結合性タンパク質とペプロマイシン(Co)錯体を結合したプローブを作成しており、今回はこれを用いてDNAの選択的切断に関する諸特性を検討したので、この結果について報告する。

2. 実験 試料DNAとしてはλファージDNA、pUC19プラスミドDNAなどを用いた。光受容物質-DNA結合性タンパク質複合体の形成は、光受容物質としてはペプロマイシン(Co)錯体を、DNA結合性タンパク質としては、α-ラクトアルブミン、Cro-タンパク質を用いた。結合反応には、シアノヒドリドホウ酸ナトリウムを還元剤として、グリオキシル酸ナトリウムなどを用いて、ペプロマイシン(Co)錯体の末端アミノ基を修飾後、カルボジイミドを縮合剤として、DNA結合性タンパク質と結合させた。この反応は、SDSポリアクリルアミドゲル電気泳動及び、カラムクロマトグラフィー分画後のUV測定などで同定した。また光照射は、YAG-レーザー装置を用いて行った。DNA切断の解析は、アガロースゲル電気泳動により行った。

3. 結果 まず、ペプロマイシン(Co)錯体-α-ラクトアルブミン複合体を、SDSポリアクリルアミドゲル電気泳動で

解析したところ、α-ラクトアルブミン1分子に対して数個のペプロマイシン(Co)錯体が結合していることが推定された。次にこのプローブのDNA切断活性を調べたところ、十分な切断活性を有していた。またこのプローブを種々のイオン強度の溶液中でDNA切断活性を調べたところ、イオン強度が低いときには十分なDNA切断活性を示したが、100mM以上になると切断活性が著しく減少した。このことは、タンパク質とDNAとの結合性の大小が、DNA切断活性と密接に関連していることを示していると考えられた。次にDNA結合性タンパク質としてCro-タンパク質を用いた。このタンパク質は、特定の塩基配列(17塩基対)とくわめて効率的に結合することができる。そこでこれにペプロマイシン(Co)錯体を同様な方法を用い、作成したペプロマイシン(Co)錯体-Cro-タンパク質複合体を、Croの結合部位を含むpBR322^rプラスミドDNAに混合し、所定の条件で光照射を行い、制限酵素を用いてDNA切断の解析を行った。その結果Cro結合部位でDNAが切断されていることが示唆され、DNAの選択的切断を行えることが明かとなった。



E. Tamiya, H. Hiratsu, K. Hashimoto, K. Matsubara, I. Karube

電極による血小板活性化（2）

E330

東京農工大学工学部材料システム工学科

高山 崇、二宮忠司、赤池敏宏

1. 目的 血小板の様々な生化学的な機能を人為的にコントロールすることは血栓形成、創傷治癒の制御につながるのみならず、細胞培養、細胞内情報伝達機構の解明にもつながる重要な課題である。昨年度まで当研究室で電極電位を用いた血小板の活性化制御を試みてきたところ、電位による接着率の変化はないが、正負両電位における濃染顆粒放出の増加、 α -顆粒放出の減少が観察された。しかしながら、実験を進めるなかで従来の実験装置の様々な問題点が明らかになった。電極電位以外の他の要因によって血小板が活性化することもあり、より詳しい電極電位と血小板活性化の因果関係の解析が困難である。そこで従来の実験システムの問題点を整理し理想的な実験装置の条件を考察した。

2. 方法 本研究では血しょう成分の影響を避けるため兔日本白色種の洗浄血小板を用いた。従来の実験装置（図. 1）において血小板が電極上で活性化しているか、懸濁液中で活性化しているかを確かめるため、実験装置への試料導入体積を1 ml～4 mlとえた実験を試みた。実験手順としては血小板を電極表面上に沈めるため1時間常温で放置し、その後に37°Cで1時間インキュベーションした。また、接着率と血小板接触時の横方向の力（流速）の関係を明らかにするため、ガラスピーブズに材料をコートさせたカラムで流速を変え実験をした。また、その他の実験も加味して理想的な装置を考察した。

3. 結果 図. 2に血小板放出物濃度比の試料導入体積依存性を示した。電極表面上の血小板のみが活性化したと仮定した場合の理論曲線（点線）よりは、懸濁液中の血小板が活性化したと仮定

した場合の理論直線（実線）に従う傾向が見られた。尚、この場合試料導入体積が変化しても電極に接觸する血小板数は変化しないと考えられる。従って、今までの実験装置では、電極電位以外の効果で活性化してしまう血小板が多いため、より詳しい解析が困難と思われる。また、ガラスピーブズを詰めたカラムによる接着率実験では、図. 3に示すように血小板と材料の接觸にはあるといでの流速を与えるべき接着力の差が明確に観察されないことが判った。従って従来の装置のように血小板を沈めるだけの装置では仮に血小板と電極との相互作用の差が電位依存的に変化していたとしても検知は困難であると思われる。以上のように従来の装置には様々な問題点が存在することが判った。

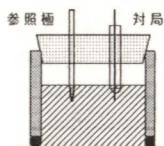


図. 1 従来の実験装置

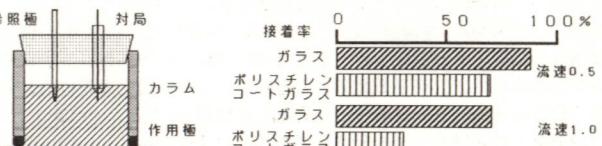


図. 3 接着率の流速依存性

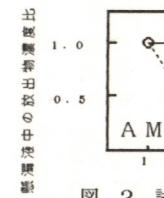


図. 2 試料導入体積と活性化比との関係

T. Takayama, T. Ninomiya, T. Akaike

活性炭を用いる電気化学的殺菌リアクター

E331

（東京農工大・工） 増田 誠一、重松 明典、[°]松永 是

1. 演者らは、これまでに微生物と炭素電極を接觸させ電位を印加することによって微生物の殺菌が可能であることを示してきた。すでに、半導体微粒子や、活性炭を用いる電気化学的殺菌について報告した^{1, 2)}。そこで、今回は活性炭を用いて殺菌リアクターを作成し、大腸菌の殺菌について検討した。

2. 殺菌リアクターは、電極として成型した活性炭を用い、絶縁紙等を間にはさみ両極が接觸しないように活性炭を層状に積み上げ、ガラス管に挿入し構成した。実験には肉エキス培地にて37°C、12時間好気的に振盪培養した大腸菌 (*Escherichia coli*) を用いた。培養後の*E. coli*は4°C、8000r.p.m. (8000xg) で10分間遠心分離し、滅菌水にて1回洗浄した。滅菌水に再懸濁し、滅菌水道水にて菌濃度 $10^2 \sim 10^4$ cells/mlに希釈したものを試料水として用いた。試料水の殺菌前の菌数はヘマサイトメーター及びコロニー計数法を用いて調製した。調製した試料水はペリスタルポンプ（アトー、SJ-1211H）、ロータルポンプ（古江サイエンス社、RP-N2）を使用し、殺菌リアクターに移送し殺菌を行った。流速は、3～15 ml/minでリアクターに試料水を移送し、電位は0.5～1.0V vs S.C.E.（飽和甘コウ電極）をリアクターに印加した。殺菌後の生菌数は、リアクターを通過した試料水を採取し、コロニー計数法にて測定した。

3. リアクターの吸着能力を検討するため、未使用の活性炭に電位を印加せず菌濃度 $10^3 \sim 10^4$ cells/mlの試料水を流速3 ml/minで通した。最初の4分は菌は活性炭に吸着し、ほとんど出てこなかった。その後、活性炭を通過した試料水の生菌数は時

間の経過とともに増加した。通水が30分以上経過すると、菌はほとんど活性炭に吸着せず、そのまま出てきた。以上のように、菌が吸着したリアクターを用い、印加電位の殺菌効率に及ぼす影響を調べた。菌濃度 10^3 cells/mlの試料水、流速3 ml/minで、電位を印加しない場合、リアクターを通過した試料水の生菌率は95%であった。同様に、0.5～1.0V vs S.C.E.の電位を印加した場合の生菌率は、0.5V vs S.C.E.で85%、0.6V vs S.C.E.で71%であった。印加電位を0.8V vs S.C.E.以上にすると、リアクターに通水した試料水の生菌数は0.1%以下でほとんど完全に殺菌された。次に、流速による殺菌効率の影響について検討した。リアクターに菌濃度 10^3 cells/mlの試料水を流し、印加電位0.8V vs S.C.E.、3～15 ml/minで殺菌を行ったところ、15 ml/minでは20%、10 ml/minで2.5%、5 ml/minでは0.1%以下でほとんど殺菌された。また、菌濃度による殺菌効率の影響について検討した。印加電位0.8V vs S.C.E.、流速5 ml/minで、菌濃度 $10^2 \sim 10^4$ cells/mlの試料水の殺菌を行った。生菌率は、 10^4 cells/mlでは2.4%であり、 10^3 cells/ml、 10^2 cells/mlではほとんど殺菌され、生菌率は0.1%以下となった。以上のように、活性炭リアクターに0.8V vs S.C.E.の電位を印加することにより、 10^3 cells/ml以下の菌を、ほぼ完全に殺菌できることが示された。

1) T. Matsunaga et al., Bioelectrochem. Bioenerg., 13, 393 (1984)

2) T. Matsunaga et al., FEMS Microbiol. Lett., 29, 211 (1985)

S. Masuda, A. Shigematsu, T. Matsunaga

カーボンマイクロエレクトロードにおける細胞の電極反応

E332

(東京農工大・工) 北島 洋二、重松 明典、松永 是

1. 演者らは、すでに細胞一電極電子移動反応を利用した細胞制御の研究を行い、この細胞一電極間の電子移動反応が全て細胞内CoAにより媒介されていることを報告した^{1), 2)}。そこで今回は、細胞1個レベルでの細胞活性の制御を目的として、カーボンマイクロエレクトロードを用い、細胞と直接電極反応を行わせた。さらに、そのときの菌の生死、形態の変化について検討した。

2. 実験には、YPD培地で37°C、12時間好気的に培養した酵母(*Saccharomyces cerevisiae*)を0.1Mリん酸緩衝液(pH 7.0)で洗浄し用いた。*S. cerevisiae*は1細胞を選択して中空のガラスキャビラリ吸引固定し、倒立型顕微鏡下で、直径7μmのカーボンファイバー製マイクロエレクトロードの電極先端面に接触させた。この状態で対極に白金線、参照極に飽和甘コウ電極(S.C.E.)を用いて電位を印加した。電位印加時の細胞の経時変化は、倒立型顕微鏡にビデオシステムを接続して記録した。電位印加後の細胞は、ガラスキャビラリ吸引し、YPD寒天培地上に植菌し、37°Cで24時間好気的に静置培養した。細胞からの出芽およびコロニー形成の有無により生菌かどうか確認した。さらに電位印加後に、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン処理したガラス板上にグルタルアルdehyドで細胞をカーボンファイバーとともに固定し、走査型電子顕微鏡により、細胞と電極面が直接接触していた部分の細胞膜の変化を観察した。

3. *S. cerevisiae*の細胞懸濁液の中から分裂後の単細胞状態の細胞を選択し、カーボンマイクロエレクトロードにより細胞

個に20分直接電位を印加した。印加電位0.5V vs S.C.E.で出芽によるコロニー形成能力が低下し始めた。0.8V vs S.C.E.の時は99%以上の確率で細胞は死滅した。このとき、20分までは印加時間とともに殺菌される確率が上昇した。以上のことから、電位印加初期のパルス状電流により細胞が影響を受けるのではなく、細胞一電極間の定電位印加における細胞内物質の定電位電解のために細胞活性が低下することが示唆された。ここで、電位印加時に電極と細胞が非接触のときは*S. cerevisiae*は全く死滅しなかった。以上のことより、カーボンマイクロエレクトロードを用いることにより、細胞懸濁液の中から細胞1個だけを選択的に電極反応できることが示された。また電位印加による形態変化を検討したところ、直接電極反応により細胞の死滅が起こった0.5~1.0V vs S.C.E.範囲において、光学顕微鏡では*S. cerevisiae*は破裂・溶菌などの大きな変化は、観察されなかった。さらに細胞膜を電子顕微鏡により解析したところ、カーボンファイバー面と直接接触していた側の細胞膜上に、出芽痕とは別にゆがみが認められ、0.1μmほどの凹凸を生じていた。しかし、細胞膜自体は非破壊であることが確認された。

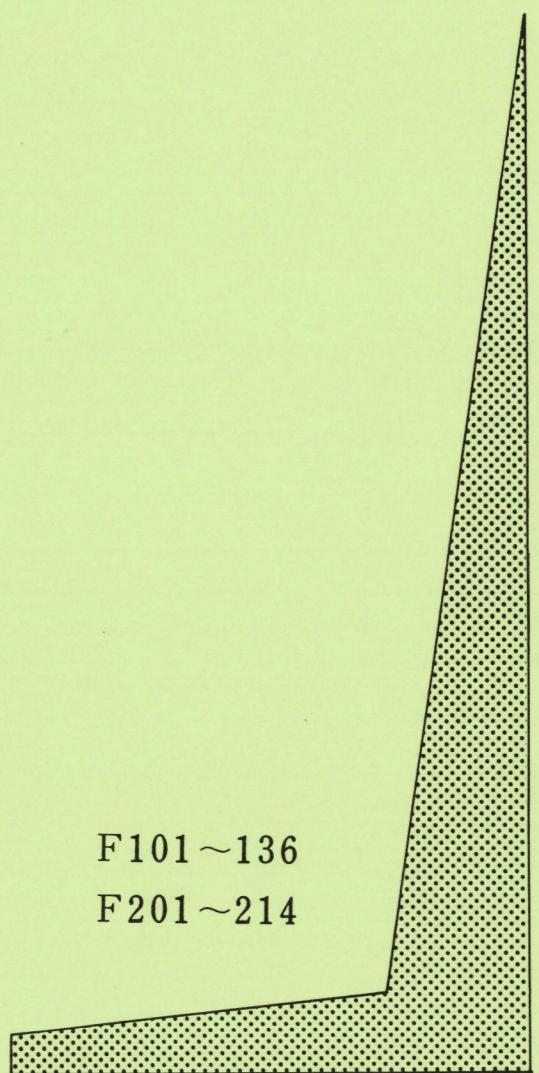
- 1) T. Matsunaga et al., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 13, 393 (1984)
- 2) T. Matsunaga et al., *Appl. Environ. Microbiol.*, 50, 238 (1985)

Y. Kitajima, A. Shigematsu, T. Matsunaga

F 会 場

F101～136

F201～214



種々の金属電極上でのCO₂およびCOの電気化学還元

(千葉大工) 堀 善夫 村田 晓 高橋 龍太郎 鈴木 伸

1.目的 Cu電極上でのCO₂, COからメタン, エチレンへの還元反応は、中間吸着種を経由して進行していると考えられる。ここでは、Cuの他にAu, Ni, Pt上で電気化学測定を行ない、還元能が何に起因するのかを検討した。

2.実験 2cm角の金属電極をエッティングまたは電解研磨により処理して用いた。電解実験は既報による。電流-電位曲線は静止状態でサイクリックボルタムメトリ法により得た。

3.結果 CO₂の定電流還元の結果を表1に示す。CO₂はCu上でメタン, エチレン等に、Au上でCOに還元されるが、Ni, Pt上ではほとんど還元が進行しない。COの定電流還元の結果を表2に示す。Cu上ではCO₂還元の場合と同様にメタン, エチレン等が生成する。Ni上でもわずかにメタンが生成した。Au, Pt上では還元は進行しない。

pH約6.8の緩衝液中、Ar, CO, CO₂雰囲気下の電流-電位曲線を図に示す。AuではAr, CO下の曲線が一致する。COはAu上に吸着せず、水素生成に影響を及ぼさないためである。PtではCOを導入すると、水素生成による電流の立ち上

表1 CO₂定電流電解の結果

電極	電位 (V)	電流効率(%)				
		CO	CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	HCOO ⁻
Au	-1.14	87.1	0.0	0.0	0.0	0.7
Cu	-1.41	2.0	29.4	30.1	6.9	9.7
Ni	-1.48	0.1	1.8	1.8	0.1	0.0
Pt	-1.07	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1

5.0mA/cm², 0.1M KHCO₃中、電位vs.SHE

表2 CO定電流電解の結果

電極	電位 (V)	電流効率(%)		
		CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH
Au	-1.03	0.0	0.0	0.0
Cu	-1.24	15.6	4.1	0.3
Ni	-1.48	3.7	0.4	0.0
Pt	-1.01	0.3	0.0	0.0

2.5mA/cm², pH6.8緩衝液中、電位vs.SHE

Hori Y., Murata A., Takahashi R., Suzuki S.

がりが卑側に大きくシフトした。Pt上に吸着したCOが、水素生成を妨害したためと考えられる。Pt上のCOは強く吸着されているため、COの還元は進行しない。CuではシフトがPtに比べて小さい。COの吸着力があまり強くないためであろう。Cu上に吸着されたCOはある程度水素生成を抑制するが、同時にそれ自身が還元され、炭化水素が生成する。NiではシフトがPtよりも小さく、わずかにメタンが生成する。

Au上では吸着種による水素生成の妨害がなく、CO₂からCOへの還元電流は、水素生成電流に加算された形である。一方、Cu電極のCO₂下では-1.0V付近にピークがある。この電位でCO₂からCOへの還元が進行し、吸着したCOが水素生成を妨害していると考えられる。Ni上ではスキヤンの回数と共に、曲線が卑側にシフトした。これは、CO₂の還元によって生じたCOが電極表面に吸着し、次第に電極全体を被覆し、水素の生成を妨害したためと考えられる。

金属電極上でのCO₂およびCOの電気化学還元能は、中間種の電極上への吸着の強さに大きく支配されることが明らかとなった。

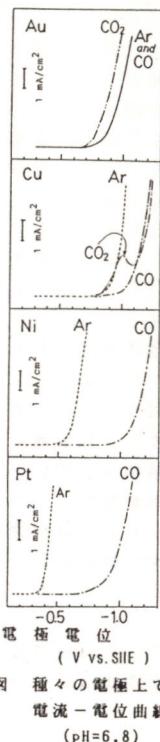


図1 種々の電極上での電流-電位曲線 (pH=6.8)

Cu電極上でのCO₂の電気化学還元～中間吸着種の検討

(千葉大工) 堀 善夫 村田 晓 鈴木 伸

1.目的 Cu電極上でのCO₂から炭化水素への電気化学還元は、CO、およびCOと同様にCO₂の2電子還元体であるぎ酸イオンを経由している可能性がある。ぎ酸イオンの電気化学還元と、CO₂の定電位電気化学還元を行ない、CO₂から炭化水素への還元過程について検討した。

2.実験 球酸の電解は、予備電解を行なった支持電解質溶液に、ぎ酸イオンを添加して、窒素バブル下、一定電流で行なった。その他は既報による。

3.結果 0.1M K₂SO₄およびpH6.8のりん酸系緩衝液に50mMのぎ酸イオンを加え、5.0mA/cm²の電流密度で電解を行なった。生成物は水素だけであり、炭化水素は生成しておらず、ぎ酸イオンは還元されなかった。

0.1M KHC₂O₄でのCO₂の定電位電解を行ない、電極電位に対して、総電流密度と生成物の電流効率をプロットした。図1に示す。-1.0V(vs.SHE)よりプラス側の電位領域では、水素の生成が主であり、COとぎ酸がわずかに生成するのみで、炭化水素はまったく検出されない。電位がマイナス側になるにつれて、COとぎ酸の生成は増加し、水素は減少する。総電流値が一定であることから、水素の生成はCO₂の還元によって生成した、吸着COに妨害されていると考えられる。メタン、エチレンはそれぞれ-1.16~-1.10Vより検出可能となり、電位がマイナス側になるにつれて急激に増加している。-1.4V付近では、吸着COから炭化水素への還元がすみやかに進行するため、COの電流効率は急激に減少する。COとぎ酸の部分電流

密度を電極電位に対してプロットした。図2に示す。ぎ酸は一本の直線上にあり、ぎ酸への還元反応が独立して進行していることを示唆している。一方、COはメタン、エチレンの生成が顕著になってくる-1.20V付近で頭打ちとなっている。

以上の結果より、Cu電極上で炭化水素はCOを経由して生成し、一方ぎ酸はこれとは異なる経路で生成していることが明らかとなった。

中間吸着種の生成についてはクロノポテンショメトリー法でも検討した。りん酸系緩衝液中(pH6.8)及び0.1M KHC₂O₄中、CO₂雰囲気下で、Ar, CO下では見られなかった電極電位の遷移が観測され、中間種の生成が確認できた。

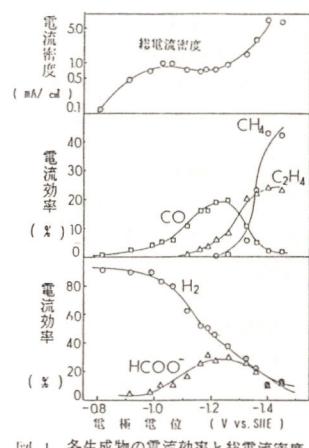


図2 COとぎ酸の部分電流密度

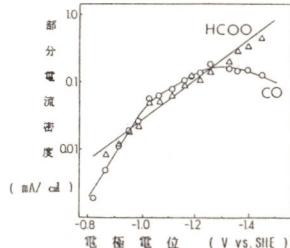


図3 COとぎ酸の部分電流密度

Hori Y., Murata A., Suzuki S.

Cu電極上でのCO₂およびCOの電気化学還元におよぼすpH効果

(千葉大工) 堀 善夫 高橋 龍太郎 村田 晓 鈴木 伸

1目的 Cu電極上でのCO₂, COの電気化学還元において、反応生成物のCH₄とC₂H₄の比は電解液のHCO₃⁻濃度により著しく変化する。この理由を電極近傍の局所的なpHの変動によるものとして検討した。

2実験 電極はCu(99.999%)、電解セルは3室セルを用いた。CO電解は2.5mAcm⁻²、CO₂電解は5.0mAcm⁻²で定電流電解を行った。他は既報による。

3結果 CO₂電解において、電解液のKHC₃O₃濃度を変化させると、KHC₃O₃濃度の増加とともにC₂H₄/CH₄の値は減少する。(表1)

また、電解液にリン酸緩衝液を用い、CO電解を行なうとCH₄, C₂H₄の選択性はバルクpHに大きく依存する。(表2)

さらに、CO電解でもCO₂と同様のKHC₃O₃の濃度効果が見られた。

CO₂およびCO電解

表1 CO₂電解でのCH₄, C₂H₄の選択性

Electrolyte*	Concn.	Potential	C.E. / %	C ₂ H ₄ /CH ₄
	mol dm ⁻³	V vs. SHE	CH ₄	C ₂ H ₄
KHCO ₃	0.03	-1.375	21.7	31.1
	0.05	-1.368	15.8	38.3
	0.1	-1.371	24.8	31.5
	0.2	-1.346	36.6	15.2
	0.3	-1.350	43.2	16.7

*Total ionic concentration was kept at 0.3mol dm⁻³ by adding KCl.

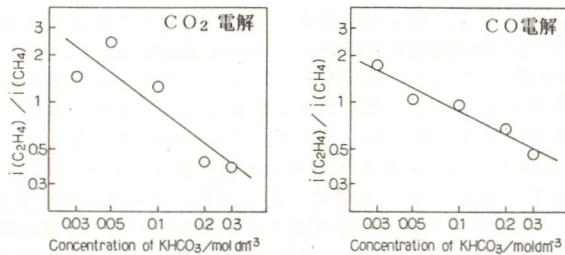
表2 CO電解でのバルクpHとCH₄, C₂H₄の選択性

Bulk pH	C ₂ H ₄ /CH ₄
6.2	0.296
8.7	1.92
10.3	3.64

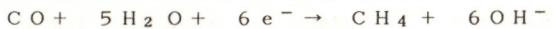
Electrolyte: Phosphate Buffer

Hori Y., Takahashi R., Murata A., Suzuki S.

でのKHCO₃濃度に対する*i*(C₂H₄)/*i*(CH₄)のプロットを図に示す。

図 KHCO₃濃度に対する*i*(C₂H₄)/*i*(CH₄)

CO電解における電極反応は、いずれも下の例のように電子1個に対しOH⁻1個が生成する反応である。



ここで生成したOH⁻は、速やかにHCO₃⁻により中和される。このように、電極近傍のpHは、電流密度とHCO₃⁻濃度により決定され、*i*(C₂H₄)/*i*(CH₄)の値を左右する。

CO₂の電解では、CO₂がOH⁻に中和されるため系は複雑である。しかしながら、この中和反応速度は遅く、電極近傍のpHは主としてHCO₃⁻濃度と電流密度により決定される。

以上により、CO₂電解で、CH₄, C₂H₄の選択性がKHCO₃濃度に依存することは、中間種である吸着COの電解還元と同様に、電極近傍のpHの変動によるものとして説明される。

金または銀を含む銅電極による炭酸ガスの電解還元

(大阪大学基礎工学部) 矢野周治、山口貴志、中戸義禮、坪村 宏

【序】Au電極やAg電極を用いて炭酸ガスの電気化学的還元を行うと一酸化炭素が80%以上の高い電流効率で生成するが、Cu電極を用いて行なうとCOの他にメタンやエチレンなどの炭化水素が生成することが、最近、堀らにより報告された。¹⁾ CO₂の還元によりエチレンが生成することは大変興味深いが、Cu電極では水素やギ酸もかなり高い効率で生成する。そこで、エチレン生成の効率の向上を目的として、CuとAuあるいはCuとAgの合金を作製しエチレン生成に対する合金化の効果を検討した。

【実験】CuとAuあるいはCuとAgの合金は、Cu板(99.9%)の上にAuやAgを20~30nmの厚さに真空蒸着し、300~400°Cで20~25分間加熱することにより作製した。

CO₂の還元はバイレックスガラス製のH型セルを用いて行なった。陽極室と陰極室とは陽イオン交換膜で隔て、陰極室を密閉式とした。陰極室の溶液にCO₂を飽和させ、また、陰極室内の気体もすべてCO₂で置換した後、定電位下で電解を行なった。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により分析した。

【結果・考察】ESCAによる組成分析の結果、CuとAuを合金化した場合には、熱処理温度によりCu₃Au, Cu₅Au₄などの一定組成をもつ合金層が生成した。CuとAgの場合では、CuとAgの割合が合金化層部で徐々に変化し、一定組成を持つ層は生じなかつた。

表1にいろいろの合金電極を用いて行なったCO₂の電解還元の気相生成物とその電流効率を、単体金属電極を用いた場合のも

のと比較して示す。水素の生成も確認したが、省略した。堀らにより報告されているように、Cu電極ではCH₄やC₂H₄の生成がみられたが、Au電極とAg電極ではCOのみが生成した。合金電極では、Cu電極と同じように、COのほかにCH₄やC₂H₄が生成した。ここで注目すべきことは、ほぼ1:1の組成の合金電極では、Cu電極に比べ、CH₄生成の電流効率は減少するが、C₂H₄生成の電流効率が増加することである。特にCuAg合金でこの傾向は著しい。合金電極とすることによってエチレン生成の電流効率が増大することは非常に興味深いが、その原因については、今のところ検討中である。

表1 CO₂還元生成物とその電流効率

電極	通電量 mA cm ⁻² × min	電流効率 (%)		
		CO	CH ₄	C ₂ H ₄
Au	18.6 × 72	36.5	0	0
Ag	9.2 × 68	54.9	0	0
Cu	11.6 × 158	4.5	22.9	11.0
Cu ₃ Au	12.5 × 342	5.3	1.5	5.0
Cu ₅ Au ₄	12.0 × 375	13.0	2.0	15.3
CuAg(表面)	8.7 × 157	9.0	12.0	28.9

0.1M KHCO₃, 室温, -2.0V vs. Ag/AgCl

1) Y.Hori, K.Kikuchi, S.Suzuki, Chem.Lett., 1985, 1695

表面赤外波法による電極表面化学種のin-situ測定

東北大学工学部

和田山智正,八田有尹○末高治

近年、電極表面の光学的in-situ測定法が急速に進歩し、新しい情報が得られている。赤外分光法はそれらの中で重要なものであり、電位変調(EMIR)および偏光変調(PMIR)法、FT-IRによる差スペクトルの測定(SNIFTIRS)などが用いられている。表面赤外波法のうち、今回報告するクレッチャマン配置ATR法は同じ赤外分光法ではあるが、上記の諸方法とは著しく異なる特徴を持つ。

すなわち、(1)プローブの赤外光が溶液層を通過しないので、薄い溶液層が使用出来る。(2)測定される化学種が電極金属表面から数nm以内に存在するものに限られるので、PMIRと違い溶液中化学種の信号の重複がない。(3)EMIRやSNIFTIRSのような差スペクトルではなく、設定電位のスペクトルが得られる。このように、この方法は有望な新しい測定法であるので、これまでに得られた結果を述べる。

金属電極は半円柱状の半導体プリズムの反射面に厚さ20~24nmの薄膜を真空蒸着する事により作製した。基準電極にはAg/AgCl, KCl(飽和)を用いた。

クレッチャマン配置で測定される赤外吸収の強度は測定条件により著しく変化する。その変化は金属薄膜内の振動電場強度に比例するが、測定される吸収強度は電場強度から予想されるものより2桁以上大きい。したがつて、何等かの強度増大機構を考える必要がある¹⁾。

Ag電極に吸着したCN⁻イオンの(C-C-N)による赤外吸収は電極電位によりそのピーク位置が移動するが、その変化はパ

レクAg電極表面のものと一致する。他方、プリズム/金属薄膜系の反射率は計算値より低く、入射赤外光のエネルギーの一部が局在プラズモンなどにより励起に消費された事を示す。これらの事から、薄膜表面の微細な凸部に生じた強い電場による赤外吸収強度増大が推定される。

ところが、Au電極表面に吸着したSCN⁻イオンの(C-C-N)による吸収は異常に拳動を示す。すなわち、その強度は-0.6Vで最大になり、吸着SCN⁻イオンの量に対応しない。また吸収強度の増大は反射率の増加を伴う。なお、測定されるのは吸着SCN⁻イオンのためであつて、電極近傍に溶存するイオンの吸収は測定されない。これらの事実を電極表面の局在電場の上で説明するには無理であり、この系では振動に伴う電荷移動による赤外吸収強度の増大があると考えられる。

この系ではSCN⁻イオンの濃度が 1×10^{-3} M以上である場合、電位が上昇して~0.45Vを超えると可溶性錯体を形成して電極が溶解する。その溶解直前の電位では 2100cm^{-1} に新しい吸収が出現する。この吸収の出現電位はSCN⁻イオンの濃度に依存し、濃度の低下とともに0.45Vに近づく、その他の測定結果をあわせ考察すると、この吸収はAuのSCN⁻錯体の前駆体ではないかと思われる。なお、SCN⁻イオンが吸収を持つ波長の紫外外光照射によってスペクトルが変化する事が認められた。

- Y. Suzuki, M. Osawa, A. Hatta and W. Suetaka; Appl. Surface Sci., accepted for publication.

T. Wadayama, A. Hatta and W. Suetaka

白金微粒子電極に吸着したCOの赤外スペクトル

東北大学工学部 ○大澤雅俊, 中根季哉, 伊藤克哉, 末高治

1. 目的 基板電極にコーティングしたポリマーに微粒子金属を析出させることができる。こうした電極は、経済性と高い触媒活性の両面から注目されている。ここでは、Au電極上のナフィオニン膜中に電析したPt微粒子にCOを吸着させ、その赤外スペクトルからその表面状態を検討した。

2. 方法 アルミナ粉末で研磨したAu電極にナフィオニンのエタノール溶液(0.018wt%)を塗布し、溶媒を蒸発させることにより50~200nmの薄膜を形成した。白金の電析は、板谷らの方法[1]によった。1M硫酸中で定常的なCVが得られるまで電位走査を繰り返した後、E=0.2V(Ag/AgCl)でCOガスをバブリングして飽和量吸着させた。赤外スペクトルは、偏光変調反射法で測定した。

3. 結果 E=0.0Vで測定した赤外スペクトルを図に示す。(a)はバルクPt電極を用いた測定で、 2079cm^{-1} のバンドはlinear型COに帰属される。これに対してPt微粒子電極を用いた場合には、(b)に示すように、2つのピークがみられた。このうち高波数側のピークは、(c)に示すように、1Mの硫酸ナトリウムを添加することにより消失した。また、溶液のpHを増加させると相対強度が減少し、弱酸性溶液では消失した。しかし、これらバンドの全積分強度は一定であった。ナフィオニンで被覆したバルクPt電極でも2つのピークがみられ、同じ挙動を示したので、COの吸収バンドが分裂するのはナフィオニンの影響であると結論できる。ナフィオニンは水中でスルfonyl酸基(-SO₃H)のプロトン(H⁺)を解離してpK_a<1の強酸的性質を示す。また、H⁺の一

部はカチオンで置換される。従って高波数側のCOバンドはスルfonyl酸基の影響によって生じたものであると考えられる。

(b)の測定に用いたPt微粒子電極のCVにおいて、水素の脱離波がバルクPt電極のそれと若干異なっていたが、分光学的には両電極表面状態に顕著な違いは認められなかった。なお、スペクトル(b)の全積分強度は、(a)の約2倍で、基板の単位幾何学的面積あたりの実表面積の比にほぼ対応している。このことは、微粒子を分散させて実表面積を増加させる(すなわち、サンプリングされる分子数を増加させる)ことによって赤外スペクトルの測定感度を向上させることができることを意味し、電極表面の分光学的研究において重要である。

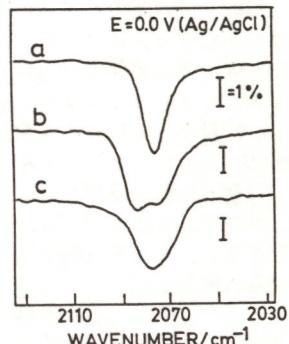


図. バルクPt電極(a)およびナフィオニン中の微粒子Pt電極(b,c)に吸着したCOの赤外スペクトル。電解液: 1M硫酸、(c)では1M硫酸ナトリウムを添加。

[1] K. Itaya et al., J. Electroanal. Chem., 208(1986)373.

白金電極の前処理とCOの吸着・酸化特性 (北大触媒研, 北大理) ○国松敬二, 喜多英明

1. 目的 白金電極でのCOの吸着・酸化特性は、電極の前処理・COの吸着電位・溶液組成等の様々な条件に依存するところが知られている。本報告では、電極のanodic/cathodicサイクリングによる酸化・還元処理の程度を系統的に変え、COの吸着電位を水素領域に設定すると、吸着CO層の酸化過程に特徴的な挙動が現れるこを見出したので、それについて報告する。

2. 方法 0.1 M HClO₄中で白金電極を酸化・還元処理し、電位を0.05~0.4 V/RHEの範囲の値に設定後COを導入し、15分間吸着させた。CO吸着後の酸化過程はCOの赤外吸収スペクトルを電位の関数としてモニターすることにより追跡した。スペクトルの測定は回転偏光子を用いた偏光変調法により行った。background成分はスペクトルをCO freeな0.8 Vに参照して除去した。

3. 結果・考察 図1に酸化・還元処理の程度を変えた時のポルタモグラムを示す。電極表面は次第にroughになり、表面積が増加する。No.3では表面は黒っぽくなっている。これらの表面状態における白金電極に吸着電位をコントロールしてCOを吸着したスペクトルを観測した結果、主吸着種はLinear CO びBridge COのバンドは非常に弱いことがわかった。したがって、スペクトルの電位依存性の測定はLinear COのみについて行った。図2は、図1のポルタモグラム1に対応する結果を示し、吸着電位を水素領域(0.05 V), 二重点領域(0.4 V)に設定すると、特に酸化・脱離過程でのスペクトルの変化が全く

対照的な挙動を示す。一方、ポルタモグラム2に対応した状態で、吸着電位を水素領域に設定すると、図3のように、酸化過程で2つのバンドが現れる。これら2つのバンドは図2のA, Bに示されておりCOのようないくつかの挙動を名々示している。図3の結果は、COの酸化が吸着層内でrandomに開始され、まばらにはつた吸着CO分子が一部集まって再びisland状になることを示していると解釈される。

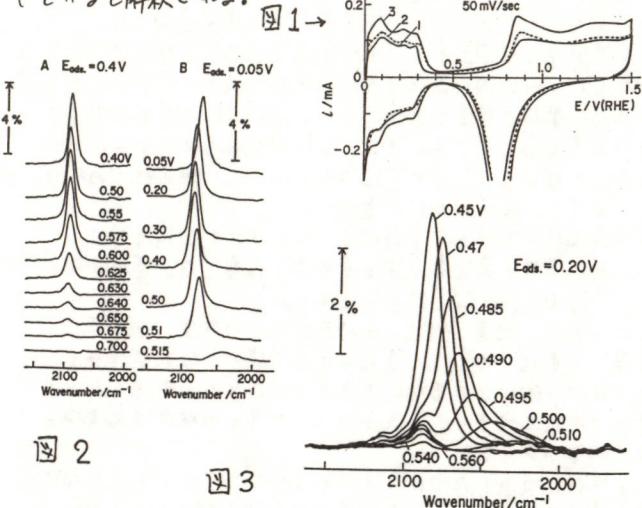


図2

図3

KEIJI KUNIMATSU, HIDEAKI KITA

白金電極へのHSO₄⁻/SO₄²⁻吸着のFT-IR反射分光法による観測 (北文触媒研, IBM San Jose研) ○国松敬二, M. Samant, 関元

1. 目的 酸溶液中の白金電極における水素の吸着/脱離のポルタモグラムはアニオンの影響を著しく受けることが良く知られる。特に単結晶の(111)面で観測される硫酸と過塩素酸中のポルタモグラムはアニオンの効果を最も典型的に示している。硫酸中の特徴はHSO₄⁻あるいはSO₄²⁻の吸着特性により説明できるか、以下のところ2種イオンの吸着挙動についての構造は白金黒電極上のトレーサー法によるものである。本研究の目的はHSO₄⁻, SO₄²⁻の吸着をin-situなFT-IR反射分光法により直接観測し、吸着種の同定、電位依存性、及び吸着状態等を明らかにすることである。

2. 方 法 平滑な白金電極(Poly)上に硫酸水溶液から吸着したHSO₄⁻及びSO₄²⁻の非対称S-O伸縮振動のスペクトルを鏡面反射法により観測した。スペクトルは0.05 V/RHEを参考電位として観測したが、この電位では2種イオンの吸着量がゼロであると見なせることがわかった。

3. 結果と考察 図1に、水素領域から酸素領域にわたる、これを観測したスペクトルの典型例を示す。スペクトルは電位によって強度及び吸収ピーク位置が変化する2つのバンドから成り、1200 cm⁻¹及び1100 cm⁻¹付近のバンドは各々HSO₄⁻, SO₄²⁻の非対称S-O伸縮振動のものであると同定される。2種イオンのバンドの強度とピーク位置の定量的な電位依存性を各々図2と図3に示す。これらの結果より以下のことが結論される。

(1) HSO₄⁻, SO₄²⁻は広い電位領域で共吸着する。しかし、酸素領域ではSO₄²⁻は脱離しHSO₄⁻が主吸着種となる。

- (2) 表面での2種イオンの相対量は、硫酸水溶液中での解離平衡から予想されるよりもはるかにSO₄²⁻ richになっている。
- (3) 2種イオンのS-O伸縮振動波数は著しく異なった電位依存性を示す。HSO₄⁻の電位依存性は表面のcharge densityの電位依存性と密接に関連している。
- (4) 2種イオンの吸着に伴って水分子が脱離する(図1, 2, 3とは別データ)。

以上の結果をもとに、白金表面でのH, H₂O, HSO₄⁻, SO₄²⁻等の吸着状態を検討した。

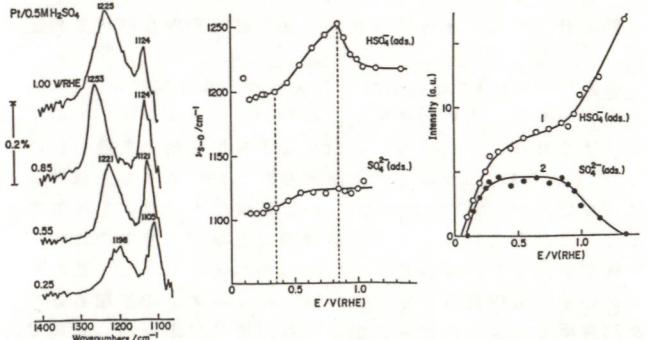
図1. 0.5 M H₂SO₄

図2. バンドの積分強度の電位依存性

図3. 吸着したHSO₄⁻, SO₄²⁻のS-O伸縮振動波数の電位依存性

KEIJI KUNIMATSU, M. SAMANT, HASIME SEKI

ホルムアルデヒドとギ酸存在下におけるメタノール酸化の速度

徳島大工 松井弘、山根賢治、柄章

目的 メタノールの酸化によって形成されるホルムアルデヒドとギ酸は二酸化炭素へ酸化されることはよく知られている。しかし、実験条件によっては、それらの存在によってメタノール酸化は妨害されることが分かった。本研究では、メタノール酸化の速度に対するホルムアルデヒドとギ酸存在の影響を詳しく調べた。

方法 作用極にはラフネスファクターが約123の白金電極を用い、 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 を支持電解質に用いた。定常酸化の速度は定電位酸化法で、非定常酸化の速度は 1 Vs^{-1} の電位走査法で求めた。

結果 定常酸化：約0.6 V以下の電位では、メタノールの溶液にギ酸を添加することによって酸化電流は増大し、メタノールよりもギ酸は酸化され易いことが分かった。しかし、約0.7 V以上の電位では、添加による電流の増大ではなく、メタノールよりもギ酸は酸化され難かった。

少量のホルムアルデヒドを添加した時にもギ酸添加の場合と同じような電流の増大が認められたが、増大の程度はギ酸添加の場合よりも小さかった。

非定常酸化：メタノール酸化の速度に対する少量のホルムアルデヒドとギ酸存在の影響を明らかにするために、メタノールからこれらが形成され難い実験条件下で、添加の影響を調べた。即ち、メタノール濃度を 0.1 mol dm^{-3} に下げることによってこれら形成の電流効率を下げ、電位走査法で反応速度を調べることによってこれら形成の時間を短縮した。図に示されているよ

うに、約0.5 V以上の電位でメタノールは酸化され、0.5 - 0.65 Vの電位範囲では CO_{ad} の形成が、0.7 - 0.8 Vの電位範囲では CO_{ad} を経由しない酸化が優勢であった。約 0.02 mol dm^{-3} 以下の濃度のホルムアルデヒドとギ酸を添加した時には、 CO_{ad} 形成の速度と CO_{ad} を経由しない反応の速度が低下した。

メタノール単独溶液における前電解の影響：約0.8 Vでメタノールを前電解した後、0.4 Vから直ちに電位走査をすれば、約0.5 V以下の電位範囲に新しい酸化波が現われ、0.7 V以上の電位におけるメタノール酸化の電流は減少した。新たに現われる酸化波は、メタノールから形成された電極近傍に蓄積されたホルムアルデヒドとギ酸の酸化によるものであり、高電位における電流の減少は電極近傍でのこれらの蓄積によるものであると考えられる。

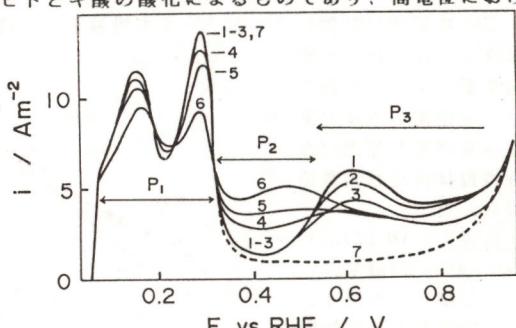


図 電位走査法による*i-E*曲線 (HCHO添加の影響)
 $\text{HCHO} (\text{M})$: 1.0; 2.0, 0.001; 3.0, 0.002; 4.0, 0.01, 5.0, 0.05

H. Matsui, A. Kunugi

F110 白金電極におけるホルムアルデヒド酸化の動力学

徳島大工 松井弘、山根賢治、柄 章

目的 白金電極でのメタノールの酸化においては、比較的安定な吸着物 (CO_{ad}) の形成による速度停滯、ホルムアルデヒドとギ酸の蓄積による速度停滯および吸着律速による限界電流が存在する。本研究では、ホルムアルデヒドの酸化においても、同じような速度停滯と限界電流が存在するかどうかを調べた。

方法 ラフネスファクターが約24の白金黒電極を作用極とし、 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 を支持電解質とした。実験には、主として 0.02 mol dm^{-3} のホルムアルデヒド溶液を用いた。この溶液は、酸素を除いた純水中でバラホルムアルデヒドを熱分解させることによって調製した。定電位酸化法でホルムアルデヒド酸化の速度を求め、通常の水素析出法で CO_{ad} 量を求めた。ホルムアルデヒド酸化の速度は、 CO_{ad} で覆われていない電極表面当りの電流、 $i/(1-\theta)$ で表わした。

結果 Podlovchenkoらが報告しているように、約0.45 - 0.55 Vの電位範囲で200秒間ホルムアルデヒドを酸化した時の電流*i*の対数と電位の間には、約 0.06 V/decade の勾配を持つ直線関係が有った。この電位範囲での CO_{ad} 被覆率、 θ は0.83 - 0.65であり、 θ の変化量は小さかったが、 θ が0.83の限界値に近づくにつれて*i*は著しく減少した(図の曲線3)。この減少は電位の低いほど著しかった。約0.40 - 0.65 Vの電位範囲における*i/(1-\theta)*と θ の関係は電位に関係なく図の曲線2と3で表わすことができた。すなわち、ホルムアルデヒド酸化の速度は CO_{ad} 被覆率に依存し、電位には依存しないことが分かった。メタノール酸化の場合と同じように、ホルムアルデヒドが酸化

されるためには二つ以上の空サイトの集合が必要であり、限界被覆率の近くでは CO_{ad} の形成によってこのようなサイトの集合が妨害されるためであると思われる。

メタノール酸化の場合と同じように、約0.7 V以上の電位では、 CO_{ad} 被覆率の増加を伴わないで反応速度が減少した(図の曲線1)。しかし、メタノール酸化の場合に比べると曲線1の減少程度は僅かであり、ホルムアルデヒドから形成されるギ酸の蓄積による影響は僅かであるものと思われる。

限界被覆率近くでの速度停滯とギ酸形成によると考えられる速度停滯の影響を除けば、約0.4 - 0.8 Vの電位範囲におけるホルムアルデヒド酸化の速度は電位に依存しない、いわゆる限界電流であった。この限界電流はホルムアルデヒド濃度に比例し、

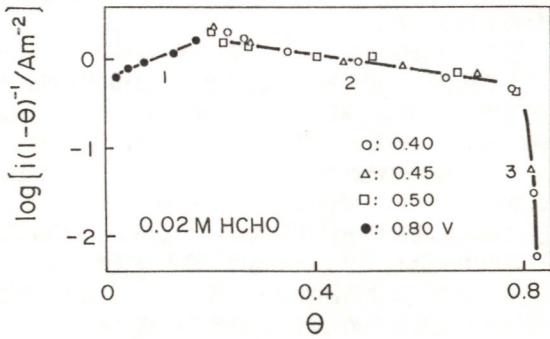


図 CO_{ad} 被覆率と反応速度の関係

H. Matsui, K. Yamane and A. Kunugi

北海道大学理学部 ○稻田竜平・嶋津克明・喜多英明

1. 目的 メタノールの電気化学酸化反応はメタノール燃料電池の負極反応であることから多くの研究が行われてきた。しかし、その反応は表面吸着種の被毒作用などのため複雑であり反応機構は不明確な点が多い。本研究では Pt 電極上における反応速度を電位、pH、メタノール濃度、分極時間及び表面吸着率の関数として求め、その結果から反応機構論的な考察をした。

2. 方法 平滑白金($3-15\text{cm}^2$)を試験電極とした三極室型セルを用いた。溶液は 0.1M HClO_4 、 $\text{pH}=5$ または 7 のリン酸塩緩衝液で、 NaClO_4 でイオン強度を一定して用いた。測定のつど溶液を取りかえメタノール存在下でのボルタモグラムが再現したことを確認した後、定電位(0.35-0.7V)分極下の電流値を測定した。表面吸着種は各電位でメタノールを吸着させた後、バルクのメタノールの反応や再吸着を最小にするために速い走査速度のボルタモグラムを測定して調べた。電極電位は可逆水素電位に照合した。

3. 結果 $0.1\text{M HClO}_4 + 100\text{mM CH}_3\text{OH}$ 溶液での Tafel プロットを図 1 に示す。いずれの分極時間においても 0.55V付近を境にして傾きが変化して

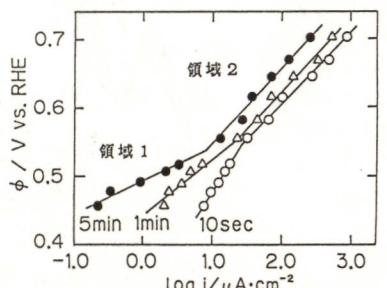


図 1 メタノール酸化反応の Tafel プロット

R. Inada, K. Shimazu, H. Kita

Mo修飾 Pt 電極上のメタノール酸化

北海道大学理学部 ○中島弘司・嶋津克明・喜多英明

1. 目的 メタノールの酸化に対する白金電極の活性向上を目的としてモリブデンによる修飾を試みた。

2. 方法 pt-Pt を試験電極とした三極室型のセルを用いた。 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ を支持電解質溶液とし、これに必要に応じて $2.5\sim 50\text{mM Na}_2\text{MoO}_4$ と $10\text{mM}\sim 1\text{M CH}_3\text{OH}$ を加えた。電気化学的測定は主として定常分極法によって行なった。定常分極時のモリブデンの還元電流を除くべく次の 3 方法を試みた。[方法 1 : Na_2MoO_4 を加えて還元処理した後メタノールを加えて定常分極し、電位を階段的に変える。方法 2 : ある電位で Na_2MoO_4 を加え、これを支持電解質溶液で置き変えた後、メタノールを加え定常分極する。方法 3 : 方法 2 の変型で、メタノールを加えた後、電位を階段的に変える。] 白金電極をモリブデンで修飾後 XPS で表面分析を行なった。

3. 結果 分極方法 1, 2, 3 のいずれにおいてもモリブデンによる活性向上が見られ、 25°C では $0.35\sim 0.4\text{V(RHE)}$ において酸化電流は約 100 倍、 82°C では $0.1\sim 0.2\text{V}$ において(方法 3) $5000\sim 10000$ 倍に達した(図 1)。その結果 0.1V において $0.2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の酸化電流が得られた。この活性向上の効果は 25°C では 0.5V 以上において失われてプランク値と一致し、それ以後の分極において活性向上は見られない。しかし、 82°C においては高い電位で失活してプランク値に一致した後も低電位にすると再びモリブデンによる活性向上が現れた。活性向上の効果は長時間(5~6h)後も確かめられた。活性向上のためにメタノールの前にモリブデンを加えることが必要条件であり、溶液中のモ

リブデンは不要であった。吸着種および吸着率についてはボルタモグラムから求めた(図 2)。吸着したモリブデンの酸化数については XPS の測定結果からも検討した。これらの結果および熱力学的数据からメタノールは Mo(III)/Mo

(IV) のレドックス反応に伴って酸化され Mo(III) が電気化学的に酸化されることが結論した。

領域 1 では表面吸着種は阻害種的にふるまい、領域 2 では反応中間体的にふるまうと結論づけた。

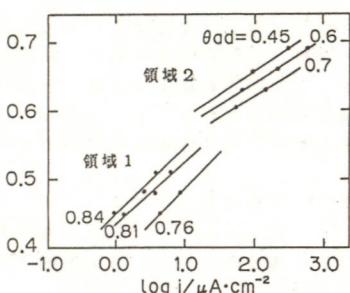


図 2 各吸着率における Tafel プロット

領域 1 における活性の大きな低下はいわゆる強吸着種の生成と関連していると予想され、また、メタノールの反応速度は表面吸着率に依存すると考えられることから表面吸着率の電位、吸着時間、メタノール濃度依存性を調べた。これらの結果から一定吸着率における反応速度の電位依存性を求めた(図 2)。いずれの領域も傾きは吸着率に依存しなかった。領域 1 では反応速度は吸着率の増加と共に速くなるが、領域 2 では遅くなることがわかった。同様の検討をメタノール濃度、pH を変えて行い下記の反応速度式を得た。

$$\text{領域 1 } i = k [\text{CH}_3\text{OH}]^{\text{M}} [\text{H}^+]^{0.7} \exp(-15.1\theta\text{ad}) \exp(0.59F\phi/RT)$$

$$\text{領域 2 } i = k' [\text{CH}_3\text{OH}]^{0.2} [\text{H}^+]^{0.9} \exp(6.02\theta\text{ad}) \exp(0.93F\phi/RT)$$

領域 1 では表面吸着種は阻害種的にふるまい、領域 2 では反応中間体的にふるまうと結論づけた。

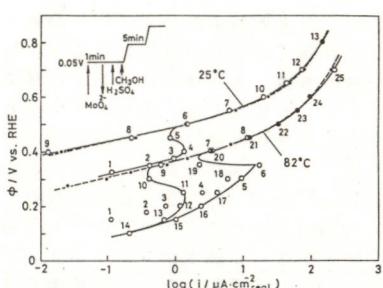


図 1 メタノール酸化の Tafel プロット(破線はプランク)

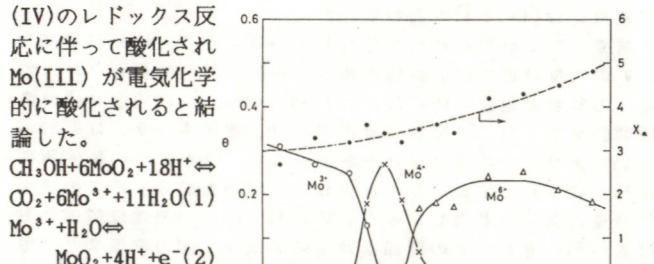


図 2 モリブデンの吸着率の電位依存性

H. Nakajima, K. Shimazu, H. Kita

メタノール電解酸化反応の反応機構

北海道大学触媒研究所 ○荒又明子・升田真木彦

1.はじめに

メタノール燃料電池のアノードで起こるメタノール電解酸化反応



は1960年代から多くの報告が出されてはいるが反応のメカニズムに関する報告は少ない。これは上記反応の反応速度が低いために定常電流が観測されなかつたことがその大きな要因の一つであると考えられる。しかし、Ptや表面修飾Pt、Pt合金などをSPEに埋め込んだ各種Pt-SPE電極上の上記反応ではバルクPt電極よりも反応速度を千倍近く高くする電極もあり、それとともに定常電流も観測されるようになったので定常状態の速度論的取り扱いができるようになった。本報告ではその一般的な取扱いについて反応のメカニズムを解明しようとする。

2.速度論的解析

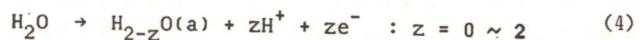
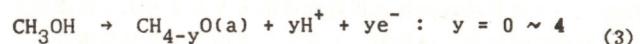
Pt-SPEや表面修飾Pt-SPE上では反応活性が20倍も異なっても以下の速度式で電流*i*は与えられる。

$$i \propto [\text{CH}_3\text{OH}]^{0.5} [\text{H}^+]^{-Y} \exp(Y\Phi/RT), Y = 0.5 \quad (2)$$

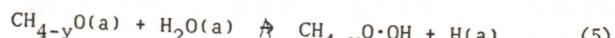
ここで電位 ϕ は基準電極NHEで表示されている。

全反応(1)について素反応に分解し、Eyring-Horiutiらの反応速度理論で解析する場合、律速反応の前段階のステップは疑似平衡にあるとする。これは律速反応の基質(reactant)の量が時間によらず一定であることを意味する。したがって律速反応の前段階のステップについては素反応に分解することはないので以下の反応が律速反応段階の前に起こること置くことにする。

Akiko ARAMATA, Makihiko MASUDA



電子移行が伴わないステップでは式(2)のpH依存性の結果を与えないでのそのステップは考慮されない。Aの吸着エネルギー ε^A を比例近似(Temkin近似) $\varepsilon^A = \varepsilon_0^A + q\theta^A$ ($q=一定$)で近似し、Horiuti-Polanyiのポテンシャルの切りあいで反応プロファイルを記述する。活性化エネルギー $\varepsilon^* = \varepsilon_0^* + r\theta^*$ ($r=一定$ で $r=0.5q$)となり、式(2)を満足する律速段階は $y=1, z=0$ の時には式(5)で、 $y=0, z=1$ の時には(6)で与えられる。その反応速度表示は式(5)の場合には式(7)になる。



$$i = yFk\frac{-KT}{h} K_a K_b^{1-q} N^{\frac{1-r}{q}} (1 - \theta^A)^{\frac{1-r}{q}} (\theta^A)^{\frac{r}{q}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_0^* - \frac{r}{q}\varepsilon_0^A}{RT}\right) \\ \times [\text{CH}_3\text{OH}]^{\frac{q-r}{q}} [\text{H}^+]^{-y} \exp\left(\frac{y\frac{q-r}{q}\varepsilon(\phi - \phi_0)}{RT}\right), \quad (7)$$

 $A \equiv \text{CH}_{4-y}\text{O}(a)$

白金二元・三元合金電極上のメタノール酸化反応

北海道大学触媒研究所 ○荒又明子・門脇通

[緒言] Pt金属がSnやRuで表面修飾されるとメタノール酸化反応に対する触媒特性が向上することはよく知られているところである。Ptを固体高分子電解質(SPE)に埋め込んだPt-SPEのPtがSnやRuのmonolayer以下の電着により表面修飾されたところPt-SPE(Pt単独より高活性持続性に優れている)よりも20倍程度の活性向上を示した。異種金属のmonolayer以下の電着では下地金属の特定の面(step, kin k)に異種金属が優先的に析出することが考えられるのでPtとSn(またはRu)との原子レベルでの相互作用を十分大きくするためには電着より合金化の方が適切であろう。此の観点からPtSn合金-SPE、PtRu合金-SPEが作製され、その触媒活性能の向上が観測された。更に本報告ではPtRuSn合金-SPEのメタノール酸化反応に対する触媒活性の様子が観測され、Pt二元合金-SPEとのいろいろな比較検討がなされたのでそれについて報告する。

[実験] 図1に示されるような還元剤膜浸透法によってPt合金-SPEは作製された。合金であることはX線回折像で確認された。potentiostatを通して電流-電位関係は観測された。温度は空気恒温槽で制御された。

[結果と考察] 図2に見かけの電流密度(*i*)についての50、60°CにおけるPtRuSn合金-SPEのメタノール酸化反応に対するTafel線が与えられている。60°C、0.4V(vs.RHE)で $i = 50\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ を得ている。図3に50°CにおけるPt合金-SPEの表面Ptに対する真の表面積あたりの電流密度(*i*)についてのTafel線が示されている。PtRuSn合金-SPEが観測された電極の中では一番高活性であった。SPE電極においてはSnとRuのPtに対する効果が異なると推定しうる電位掃引法による結果がえられているのでその両者の作用によってPtRuSn-SPE電極が高活性を発現し得たと考えている。

Akiko ARAMATA, Toushi KADOKAWA

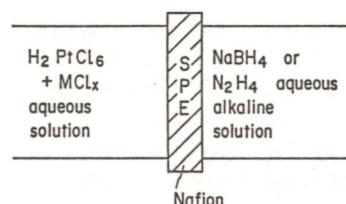


図1. Pt合金-SPEを還元剤
浸透法で作成する際の概念図
 $MCl_x = RuCl_3, SnCl_4, RuCl_3 + AuCl_4, RuCl_3 + SnCl_4$

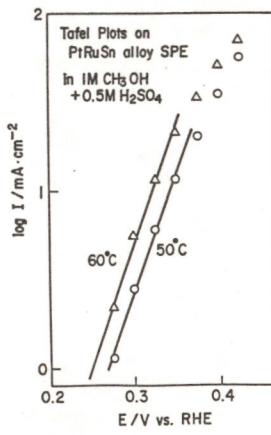


図2

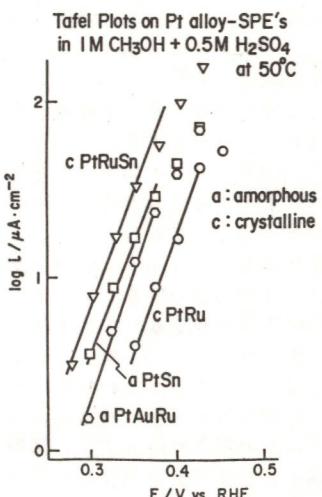


図3

白金単結晶上での吸着水素のインピーダンス応答

F119

(山梨大工) 古屋長一, ○荒川克治

[目的] 白金単結晶面から得られるボルタムグラム(水素波)から、水素の吸脱着が結晶面、すなわち表面原子配列に依存すること、及び水素の吸脱着がかなり可逆的に起こることが推測されている。しかし、水素波から、吸着水素の吸脱着の可逆性を議論することは困難である。過渡応答分析の一種である交流インピーダンス法を用いた微分容量の測定から、吸着水素の可逆性を議論できると考え、本実験を行った。

[方法] 単結晶表面のみを電解液(25°C 、 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$)に触れさせ、交流インピーダンス法(使用交流信号: SIN波、周波数 1kHz 、振幅 5mV)で微分容量を測定した。測定ごとに電極は 1500°C 、 5sec 加熱後、 H_2 中で冷却し原子的平滑面とした。微分容量-電位曲線(C-E曲線)測定前後、水素波(I-E曲線(sweep rate 50mV/s))を測定し、目的の結晶面がでていること、セル、電解液が不純物を含まず、白金電極が汚染されていないことを確認した。

[結果] I-E曲線(Fig.1)は、電位掃引によって脱離する吸着水素の電気量を現している。また、C-E曲線(Fig.2)は、周波数 10kHz の微小電位変化に追従し、吸脱着する吸着水素の電気量を現している。したがって、吸着水素の吸脱着が十分可逆的であるとすると、I-E曲線とC-E曲線の波形は一致するはずであるが、実験結果をみると、可逆性に差があることが明かである。吸着水素の可逆性を議論するために、C-E曲線をI-E曲線で割ったRA-E曲線(Fig.3)を求めた。微分容量は、吸脱着点密度と各吸脱着点での吸脱着の可逆性の積である。

ると考えられるので、RA-E曲線では、吸脱着点密度が補正され、吸脱着の可逆性が明確になると考えられる。RAが大きい値を持つということは、その電位での微小電位変化に追随する、単位吸着水素当たりの可逆吸着水素が多く、吸脱着の可逆性が大きいといえる。

(100)面では、高電位で吸着水素の吸脱着の可逆性が大きくなり、(110)面では、低電位で吸着水素の吸脱着の可逆性が大きくなっている。(111)面では、その両方の性質が見られる。(110)面の 0.14V 付近、(111)面の 0.45V 付近のRAの急激な減少は、アニオンの特異吸着の影響であると考えられる。

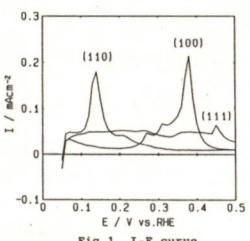


Fig. 1 I-E curve

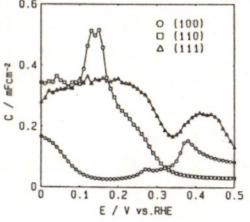


Fig. 2 C-E curve

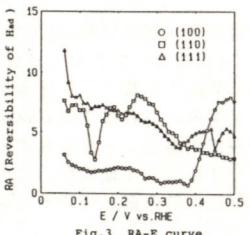


Fig. 3 RA-E curve

N. Furuya, K. Arakawa

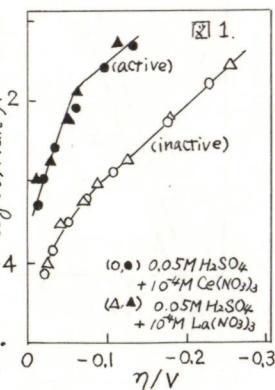
I F120

金電極上の特定サイトの水素発生反応速度への挙動について 北海道大学触媒研究所 大森唯義

1. 目的 先の研究で、 NaOH 等アルカリ溶液中の金電極上には水素発生反応に対して非常に高活性なサイトが存在するが、極めて希薄な溶液のそろいでは吸着アルカリ金属原子によって被毒されていることを明らかにした。今回はこれらの活性サイトが被毒されずに存在する酸性溶液中で水素発生反応のkinetics及びそのアニオン吸着や希土類金属原子の吸着による影響を調べ活性サイトの存在の確認やその数の推定を目的とした。

2. 方法 定電流法で、Tafel線、微分容量-電位曲線、陽極充電曲線を測定し、ハロゲンイオンや希土類金属原子の添加による反応活性の変化や吸着水素量の変化また添加物質の吸着量を決定し、相互の変化の関連を検討した。

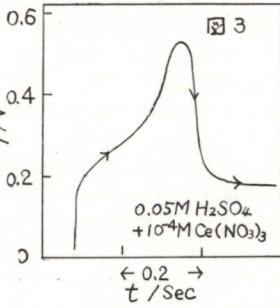
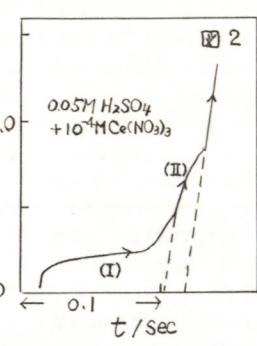
3. 結果 H_2SO_4 溶液中の金電極の水素発生反応は非常に高活性で、白金電極と大差がなかった。低温高圧領域ではTafel勾配は $\sim 30\text{mV}$ で、接触構造の特徴を示した。微分容量の測定から、水素原子の吸着率は $0.05\sim 0.08$ で、白金に比べ著しく少い。この結果はこのごく僅かなサイトに吸着した水素原子の再結合反応が、同じ接触構造である白金の再結合反応以上に高活性であることを示している。微量の Ce^{3+} を加えた H_2SO_4 溶液



のTafel線を図1に示す。anodic activation処理を行った直後に測定したTafel線は(active)在 H_2SO_4 溶液中で測定したTafel線と一致する。しかし、時間と共に不活性化し、1~2時間で安定した状態(inactive)になる。

この状態の金電極で測定した陽極充電曲線には、吸着 Ce の脱着を示す停留(I)、(II)がみられる。この停留部分の電気量から換算した Ce の吸着率は ~ 0.5 であった(図2)。

比較的小さな電流で陽極充電曲線をとると、停留(I)の Ce の脱着が終り、停留(II)の Ce の脱着が始まるとき、水素イオン化反応の高活性化がおこり電位が下降する(図3)。従って、停留(II)の Ce は活性サイトに吸着した Ce であり、この脱着により活性サイトが露出し、水素イオン化反応の活性が回復すると考えられる。この Ce 原子の吸着率は 0.08 であり、(active)状態にある金電極の水素原子の吸着率に対応している。以上の結果から活性サイトの存在(8%程度)が確認された。



Tadayoshi OHMORI

酸化反応形式とad-atomの電極触媒作用の関係(I)

F121

(山梨大工) 柴田正実

【目的】 C_1 化合物の酸化反応に対する ad-atom の効果については数多く報告され、各々の反応物に対する ad-atom の賦活効果及びその機構は明らかにされてきた。しかしながら、反応物の種類によって賦活効果大の ad-atom の種類が異なっていることに関しては、まだ説明がなされていない。

本報では反応物の種類による ad-atom の賦活効果及びその機構の相違を明らかにし、さらにこれが何に支配されているかを検討することを目的とする。ここでは簡単な含酸素化合物として CO 、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノールを選んで各種 ad-atom の効果を調べた。これらの触媒効果を酸素吸着 ad-atom (Ge, Sn, As, Sb, Ru) によるものと酸素を吸着しない ad-atom ($Cu, Ag, Ti, Hg, Pb, Bi, S, Se, Te$) によるものとに分けて整理した。

【方法】 種々の被覆率の ad-atom 修飾電極上でボテンシャルステップ法によって、30秒後の酸化電流値を測定した。

【結果】 CO 酸化に対しては酸素吸着 ad-atom による賦活効果が大である。ad-atom の酸素種吸着電位が低い程、過電圧が低下する。この賦活効果は ad-atom の酸素供与効果によるものである。また酸素を吸着しない ad-atom では電気陰性度が大きい程、賦活効果が大である。酸素還元反応と同様に ad-atom の水分子配向制御による効果である。ギ酸酸化に対しては酸素吸着 ad-atom による顕著な効果は見られない。また酸素を吸着しない ad-atom では S_M 値 (ad-atom 1 個が占めるサイト数) が大きくなる程、賦活効果が大となる。これは幾何学的サイト制御による被毒種抑制効果である。ホルムアルデヒド酸化に対して

M. Shiba

酸素吸着 ad-atom では酸素供与効果による賦活、また酸素を吸着しない ad-atom については幾何学的サイト制御による賦活効果が認められた。メタノール酸化の素反応に注目すると ad-atom の酸素供与効果、幾何学的サイト制御による賦活が認められたが、第1段に対する ad-atom の効果が見かけの触媒効果を支配しているので、 Sn, Ru ad-atom を除き他の ad-atom では触媒効果は負である。

一方、これらの反応物の白金電極上での酸化反応形式は、 CO 酸化反応では酸素付加反応、ギ酸酸化反応では被毒種生成を伴った脱水素反応、ホルムアルデヒド酸化反応では酸化付加反応および被毒種生成を伴った脱水素反応、メタノール酸化反応では水酸基の脱水素素反応、酸化付加素反応、被毒種生成を伴った脱水素素反応である。

したがって、酸化反応形式と ad-atom の触媒効果の大小との関係は次のようにになる。酸素付加反応に対しては、酸素吸着 ad-atom の賦活効果が大である。その大きさは ad-atom の酸素吸着電位に依存する。脱水素反応に対しては、酸素吸着 ad-atom の酸素供与効果はない。被毒種生成反応が主酸化反応に並行して進行するような反応に対しては、ad-atom は幾何学的サイト制御による賦活効果を示す。水酸基 (ヒドロキシ化合物) の脱水素反応に対しては、 Sn, Ru ad-atom を除き負の効果を示す。

各反応物に対する ad-atom の触媒効果は、その酸化反応形式に注目することによって、上記のような対応関係があることが分かった。

酸化反応形式とad-atomの電極触媒作用の関係(II)

F122

(山梨大工) 柴田正実

【目的】 講演 F121 では各種 C_1 反応物に対して ad-atom の賦活効果及びその機構の相違を示し、さらに酸化反応形式によって触媒効果大の ad-atom の種類及びその賦活機構が分類できることを見いだした。

本報では、もう少し複雑な分子構造を持つ反応物に対して、講演 F121 で述べたような酸化反応形式と ad-atom の触媒効果との関係が成立すると仮定した上で、各反応物に対して次に述べる ad-atom の効果があるかどうかを調べた。

グリオキシル酸、グリオキサール、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、1,3-ジオキソランは、各々、シュウ酸、グリオキシル酸、酢酸、プロピオン酸、エチレングリコール + CO_2 に酸化される。このとき酸素原子が導入されるので、これらの酸化反応は酸素付加反応である。また白金電極上では主酸化反応に並行して被毒種生成反応が進行し、その結果として主酸化反応が妨げられることが知られている。以上のことから、これらの反応物の酸化反応形式は酸素付加反応であり、且つ被毒種生成を伴う反応である。したがって前講演で述べた結論からこれらの反応物に対する ad-atom の効果を推測すれば、酸素吸着 ad-atom による大きな賦活効果と酸素を吸着しない ad-atom の幾何学的サイト制御による賦活効果が期待される。

また、エタノール、エチレングリコール酸化は水酸基の脱水素素反応、酸素付加素反応、被毒種生成を伴う脱水素素反応の逐次反応である。このうち第1段目の水酸基の脱水素素反応に対する ad-atom 効果が見かけの触媒効果の大小を支配する。し

M. Shiba

たがって、スズ、ルテニウムを除いて ad-atom の触媒効果は負であると予測される。

【方法】 講演番号 F121 と同様

【結果】 酸素付加反応であるグリオキシル酸、グリオキサール、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、1,3-ジオキソラン酸化に対し、 CO 、ホルムアルデヒド酸化と同様に酸素吸着 ad-atom は大きな賦活効果を示すことが分かった。

また、これらの酸化に対する酸素を吸着しない ad-atom の触媒作用を調べた結果、 S_M 値が 1 から 2.4 の範囲の ad-atom の賦活効果は微小であるが、それ以上では S_M 値とともに触媒効果は大となり、 S_M 値が 3 のビスマス ad-atom の触媒効果が最大であることが分かった。ギ酸、ホルムアルデヒド等の酸化反応と同様に、酸素を吸着しない ad-atom の幾何学的サイト制御による賦活効果が認められた。

エタノール酸化、エチレングリコール酸化に対するスズ ad-atom の賦活効果は大である。ルテニウム ad-atom の効果は一旦減少した後、僅かに増加する。他の ad-atom の触媒効果は負である。

以上のように種々の反応物の酸化に対して、ad-atom の触媒効果を調べた結果、講演 F121 の結論から仮定した ad-atom の触媒効果と一致した結果が得られた。すなわち、今回調べたような、より複雑な反応物の酸化反応に対して、その酸化反応形式によって、ad-atom の触媒効果の大小 および触媒機構が説明できることが分かった。

(目的) 最近、我々は、オキサゾリン環、インドール環およびスチリル基を有する新規有機色素である 3,3-Dimethyl-2-p-dimethylamino styryl-indolino[2,1-b]oxazoline (IRPD Mと略記する、Fig.1) の薄層セル中での電気化学的挙動およびエレクトロクロミック特性について報告した¹⁾。ここでは、通常の電気化学セルを用いて得られる IRPD M およびその類似化合物(2-(p-chlorostyryl)-3,3-dimethyl indolino[2,1-b]oxazoline, N,N-dimethyl-p-toluidine など)の電気化学的挙動およびエレクトロクロミック特性について報告する。

(方法) 測定溶液として、2mM IRPD M あるいはその類似化合物および 0.2M (Bu)₄NClO₄ を含むアセトニトリル溶液を用いた。作用電極としては、In-Sn oxide conducting glass (ITO) を用いた。

(結果) Fig.2 は IRPD M の酸化還元反応に対するサイクリックボルタモグラムを示す。0V (vs. 鮎和塩化ナトリウムカロメル電極、SSCE) から正の電位方向に電位掃引した場合(a)、0.75V および 1.05V にそれぞれ第1および第2酸化ビーグが観察され、その復路では第2酸化波に対応する還元ビーグが 0.96V に観察された。また、-0.86V に新たな還元ビーグが観察された。この時、第1および第2酸化波の観察される電位で電極表面が赤色に着色し、-0.86V の還元波で消色した。0V から負の電位方向に電位掃引した場合(b)、-0.86V 付近にわずかに還元波が観察された。0V から第1酸化波に対応する電位範囲で電位掃引した場合(c)、(a)の場合と異なり、可逆な酸化還元応答が得られた。これらの結果と IRPD M 類似

Oyama Noboru, Yamamoto Isao, Ohsaka Takeo, Yamashita Akio

化合物のサイクリックボルタモグラムとの比較および IRPD M の消着色状態の NMR 測定および X 線構造解析の結果から、第1 (および第2) 酸化反応で IRPD M のオキサゾリン環が開環して着色し、-0.86V の還元反応で閉環して消色すると推定された。

1) 山本、大坂、小山、山下、1987年日本化学会第54回春季年会講演予稿集、p. 1538.

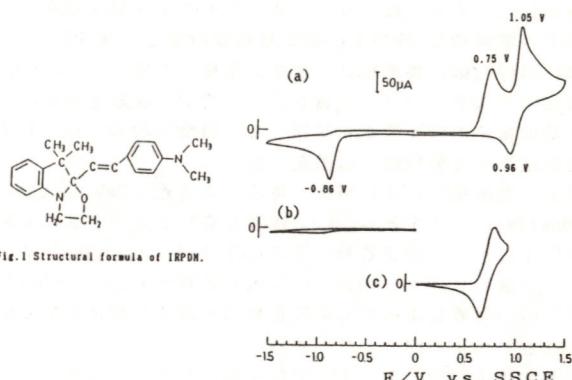


Fig.2 Cyclic voltammograms of IRPD M at a bare ITO electrode in acetonitrile solution containing 2mM IRPD M and 0.2M TBAP under an atmosphere of nitrogen. potential sweep range: (a) -1.5~1.5V vs. SSCE, (b) 0~-1.5V vs. SSCE, (c) 0~0.9V vs. SSCE. Scan rate: 200mV·s⁻¹. Electrode area: 0.25cm².

p-ベンゾキノンとアミノ化合物との反応の研究

千葉大学工学部 小林裕幸、大原佳也、川島義晴、大野隆司、水澤伸也

【目的】 p-ベンゾキノン (Q) がアミノ酸と反応することは、よく知られている。そして、この反応生成物は Q にアミノ基が 2 つ置換した物質 (QL₂) であり、350nm に吸収を持つことが報告されている¹⁾。しかし、これらの反応の速度論や反応生成物の電気化学的性質は明らかにされていない。そこで、本研究では分光電気化学法 (SEC 法) や回転リングディスク電極法 (RRDE 法) 等を用いてこれらのことを探る目的とする。本研究ではアミノ酸として ε-アミノ-*n*-カプロ酸 (L) を用いた。

【方法】 電解液は支持電解質として NaClO₄ (0.5M) を、pH 緩衝剤として Na₂HPO₄、H₃BO₃、Na₂CO₃ (各 0.15M) を含み、L (0.1M) を添加後測定 pH に調節された。作用極は、SEC 法では金をスパッタした石英ガラス (透過型電極) を、RRDE 法では金ディスク (半径 0.4cm)、金リング (内径 0.45cm、外径 0.60cm) からなる回転リングディスク電極を用いた。対極は Pt 電極、参照電極は飽和甘汞電極とし、測定は窒素雰囲気下で行った。なお、SEC 法では電解セルをダブルビーム分光光度計内に置き測定を行った。

【結果】 Fig.1 に、SEC 法による L 溶液中での H₂Q のサイクリックボルタモグラム (a) と、その時の電極上での 350nm の吸光度の変化 (b) を示す。H₂Q が酸化されると、350nm の吸収は増加し、新しく生成した -0.75V 付近に半波電位をもつ物質が還元されると減少し、そして、この物質が酸化されると増加する。このことから H₂Q が陽極酸化されると QL₂ が生成され、この物質が -0.75V 付近で還元されることがわかった。

Fig.2 に H₂Q が酸化しない電位 ε₁ から H₂Q が拡散限界で酸化される電位 ε₂ にボテンシャルステップした時の 350nm の吸光度の変化を示す。また、Fig.3 に RRDE 法においてリング電位を ε_R とし H₂Q を陽極酸化したときの捕捉率 (N) の電極回

転速度依存性を示す。SEC 法、RRDE 法とも、シミュレーションから Q と L の 2 回の反応速度定数 k は $2.0 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。

このように、SEC 法では QL₂ の生成速度から、RRDE 法では Q の消失速度から求めた k が等しいことから、シミュレーションで想定された反応機構は正しいと考えられる。

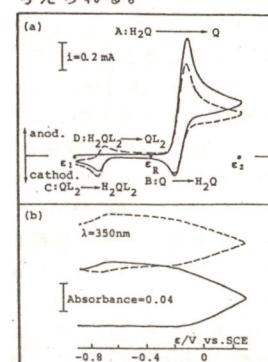


Fig.1 Spectro-electrochemical measurements. $\text{H}_2\text{Q}=1 \times 10^{-3} \text{M}$; $\text{L}=0.1 \text{M}$. $\text{pH}=10.0$. ———: 1st sweep. -----: 2nd sweep.

1) T.H.James, Photogr.Sci.Eng., 12, 67 (1968)

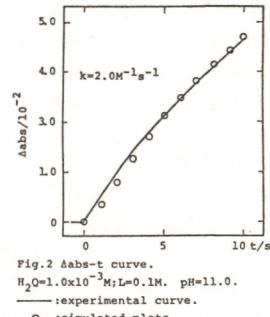


Fig.2 $\Delta\text{abs}-t$ curve.
 $\text{H}_2\text{Q}=1.0 \times 10^{-3} \text{M}$; $\text{L}=0.1 \text{M}$. $\text{pH}=11.0$.
—: experimental curve.
○: simulated plots.

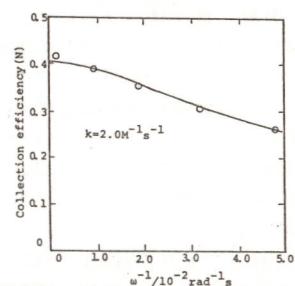


Fig.3 Rotation rate dependence of collection efficiency (N).
 $\text{H}_2\text{Q}=1 \times 10^{-3} \text{M}$; $\text{L}=0.1 \text{M}$. $\text{pH}=11.0$.
—: experimental curve.
○: simulated plots.

F127 CO 共存下の H_2 の陽極酸化中の電位振動: (I) 実験結果

(北大触媒研、室蘭工大*)

山崎 忠良、 小寺 琢朗*、 富士川 計吉*

[目的] 少量の金属イオン (Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+}) を含む酸性溶液中で、Pt電極を一定電流で陽分極し、 H_2 の酸化反応を行うと電位振動が観測される。この電位振動が金属イオンの析出によるPt電極の不活性化と、溶解による活性化に起因していることを明かにし、かつ、実測の振動波形を再現する理論解析に成功した。本研究ではCOの吸着によるPt電極の不活性化と酸化脱離による活性化によって起こると予想される電位振動を取り扱う。

[方法] 電解槽は3槽型で、試験電極はPt網(表面積45cm²)、対極はPt黒付Pt網、参照極は可逆水素電極である。1NのH₂SO₄中に混合比の異なる $H_2 + CO$ を通じ、一定電流で試験電極を陽分極した時の電位の時間変化を記録した。機構解析の一助として電位走査法による分極曲線も測定した。

[結果] 電流電位曲線の特徴: 電位走査速度 50mV/sec, H_2 の流速200ml/minで一定とし、COの流速を変化させたときの分極曲線を図1に示す。曲線番号の順に流速は5, 10, 20, 40ml/minである。COの酸化ピークはCOの分圧に殆ど依存せず、約940mVであるが、COの吸着によって H_2 の酸化電流が減少し始める電位はCOの分圧とともに正方向にシフトする。

振動曲線の特徴: (1) 電位振動の波形は、金属イオンの析出と溶解によるものと類似している。図2にCO 1ml/min + H_2 200ml/minの混合ガス中、8mAでの電位振動を示す。

(2) 振動電位の極大値 ϕ_{max} と電流の対数との間に直線関係が成立する。

(3) 電流を変えて周期はほとんど変わらない。

T. Yamazaki, T. Kodera, K. Fujikawa

(4) H_2 の流速一定でCOの流速を大きくすると ϕ_{max} は少し高くなる。

(5) COの流速一定で H_2 の流速を大きくすると ϕ_{max} は少し低くなる。

これらの結果から、CO共存下の H_2 酸化反応で観測される電位振動は予想した通り、COの吸着と酸化脱離に起因するものと結論される。

* T.Kodera, T.Yamazaki, N.Kubota, Electrochim.Acta, 31, 1477 (1987)

** T.Kodera, T.Yamazaki, M.Masuda, R.Ohnishi, ibid in press

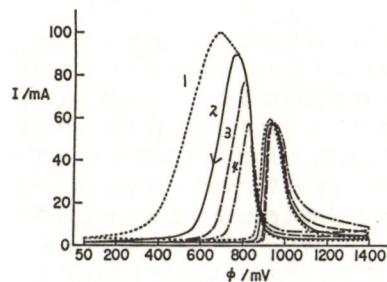


図 1

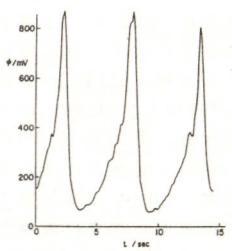


図 2

F128 CO 共存下の H_2 の陽極酸化中の電位振動: (II) 理論解析

(北大触媒研、室蘭工大*) 山崎忠良、小寺琢朗*、富士川計吉*

[目的] 本研究はCOの吸着-脱離によって観測されたPt電極の電位振動をAg⁺イオン存在下の場合と同様の速度式を用いて理論的に解析することを目的としている。

[方法] 次の四つの条件のもとに解析を試みた。(A) 全電流は $I = I_H + I_a + I_d \dots (1)$, (B) COの吸着は单分子層以下, (C) 吸着CO, CO(a), 間に引力相互作用が働く, (D) CO(a)上では H_2 の酸化は起こらない。ここで I_H 及び I_a は H_2 及び CO(a)の酸化電流, I_d は二重層充放電電流である。電位の時間変化は $d\phi/dt = I_d/C_d = (I - I_H - I_a)/C_d \dots (2)$, 吸着率の時間変化は COの吸着速度を v_c として $d\theta/dt = v_c - I_a/Q \dots (3)$ と表される。ここで, C_d は二重層容量, Q は单分子層の CO(a)の酸化に必要な電気量である。水素の酸化電流は $I_H = I_a(1+K)(1-\theta)\{Bexp(F\phi/2RT)-exp(-F\phi/2RT)\}/(1+KB) \dots (4)$ として実測の分極曲線を再現する。ここで $B = \{1 - I_d/I_L/(1-\theta)\}^{1/2}$ であり, K は定数, I_a は交換電流, I_L は H_2 の拡散限界電流である。COの吸着と脱離の速度は、次のスキームより決めた。CO(b) → CO(s) → CO(a), CO(a) + H₂O → CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻。ここで(b), (s), (a)はそれぞれ溶液内部、電極表面及び吸着状態を示す。上述のスキームより $v_c = v_{L,c}K_c(1-\theta)[CO(b)]exp(-U\theta)/\{v_{L,c} + k_a[CO(b)]exp(-U\theta)\} \dots (5)$, $I_a = k_a\theta exp(\gamma F\phi/RT)exp(U\theta/RT) \dots (6)$ と表される。ここで γ は Tafel 定数, $v_{L,c}$ は COの拡散限界速度, $U = u/RT$ であり, u は相互作用エネルギーである。(4)-(6)式を(2), (3)式に代入して得られる連立微分方程式を解く。

[結果] 用いたパラメータの値は次の通りである。 $C_d = 0.81mF$,

$Q = 18.9mC$, $K = 0.4$, $I_L = 76mA$, $I_a = 60mA$, $v_{L,c} = 1.95 \times 10^{-5}$ 個/sec, $k_c = 3.18 \times 10^{21}$ 個/sec, $[CO(b)] = 6.0 \times 10^{-6}$ mol/l, $U = -15.5$, $k_a = 8.78 \times 10^{-4}$ mA/mol, $\gamma = 0.65$, $I = 8.0mA$ のときの θ と ϕ の軌道を図1に示す。図から明らかのように、 θ , ϕ ともに振幅が次第に大きくなり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、この軌道は limit cycle である。図2に ϕ の時間変化を示す。また他の実験結果『1』が小さい時、電位は振動せず定電位 ϕ_{st} になり、 I が大きい時電位振動が起きる。その極大電位 ϕ_{MAX} と $\log I, \phi_{st}$ と $\log I$ が直線になる。』ことが再現された。

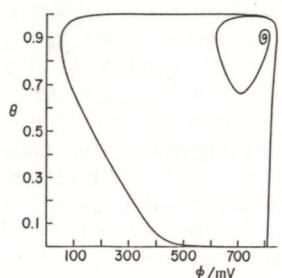


図 1

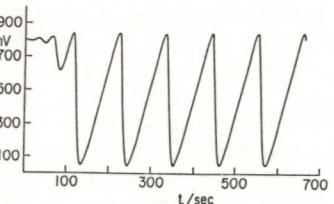


図 2

T. Yamazaki, T. Kodera, K. Fujikawa

東京農工大学・工学部、日本女子大学・○池田 信・大坂 武男・高比良 洋子・中村 節子・小山 昇

(目的) 生体系化合物の酸化還元反応において重要であると考えられるキノンユニットを有するアリザリンSの酸素還元反応に対する触媒能を、未被覆および高分子薄膜被覆電極を用いて検討した結果について述べる。

(結果) 回転電極を用いた対流ボルタントメトリーによって得られる電流-電位曲線に基づいて、酸素の還元反応に対するアリザリンSの触媒能を評価した。

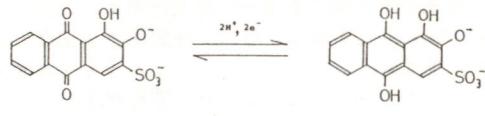
未被覆炭素電極において、酸素とアリザリンSを共存させた系に対する半波電位は、酸素のみを含む系に対するそれより約300mV程正電位であり、酸素の還元反応はアリザリンSによって触媒されることがわかった。

この触媒作用はpHによって異なり、pH 5.0以上において観察された。この場合(Scheme 1)のアリザリンSと酸素との間の電子交換反応の速度定数は、 $k_{ie} = 1.63 \times 10^9 [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$ と求められた。

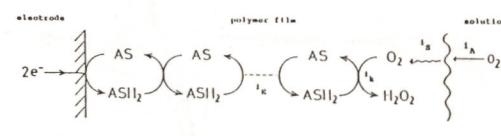
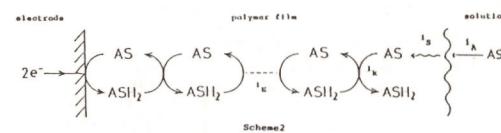
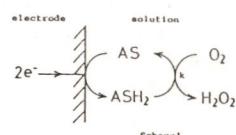
また、高分子電解質(カチオン性パーフルオロポリマー)¹⁾薄膜を被覆し、アリザリンSを濃縮・固定した炭素電極においても、同様の触媒作用がみられた。この場合は、2つの反応(Scheme 2, 3)が同時に起きていると考えられる。

各素反応における電流値を評価した結果、Scheme 2においては $i_{as} > i_{ie}$ 、またScheme 3においては $i_{as}, i_{ie}, i_s >> i_{ie}$ であることがわかった。Scheme 2における律速過程はアリザリンSの膜中の物理的拡散過程(i_{as})、膜内に固定されたアリザリンS間の自己電子交換反応(i_{ie})および膜内に拡散してきたアリザリンSと膜内に固定されたアリザリンS間の電子交換反応(i_s)であり、Scheme 3における律速過程は、膜内に固定されたアリ

ザリンS間の自己電子交換反応(i_{ie})であることがわかった。



Alizarin S pH7.0



1) N.Oyama, T.Ohsaka and T.Okajima, Anal.Chem., 58, 979 (1986).

Ikeda Shin, Ohsaka Takeo, Takahira Youko, Nakamura Sadako, Oyama Noboru

水銀化合物を付与した導電性ゴム電極の電位応答

(株) 共和電業・○平井 康雅

理化学研究所・高橋 勝緒

1.目的 近年、生物科学あるいは医学分野において種々の電気化学測定が利用され、それらに用いる参照電極も多様化した特性や形状のものが必要とされている。本研究では、形状の任意性があり、可逆反応種が選択可能な系、および作製が容易で安価な方法として市販の導電性ゴムを電極基材として用い、難溶性水銀塩を付与した可逆電極系を試作し、それについて、電極電位に対する作製方法や、塩化物イオン濃度およびpHの影響を調べ、通常のカロメル電極(Hg/Hg₂Cl₂)との特性比較を行ない、電位決定機構と参照電極としての適用性を検討した。

2.実験 電極基材としては、導電性ゴムであるシリコーンゴムカーボンコンパウンド(信越化学工業製、KE3603-U。以後、SRと略記する)を用いた。SR約0.5 gを内径4 mmのテフロンチューブに詰め、銅線(リード線)を挿入し、電極とした。電極表面には、試薬特級の塩化水銀(I)または酸化水銀(II)を約1 mg練り込む(付着させる)ことにより固定化した。作製した電極の電位掃引処理と起電力測定は、参照極にSCEを用いて25 °Cで行なった。

3.結果 SRおよびSRにHg₂Cl₂を付与した電極について1 mol/dm³ NaCl水溶液中で得られたサイクリックボルタントモグラムの一例を図1に示す。SRではほぼ平坦な残余電流が認められるが(d)、SR/Hg₂Cl₂では水銀の酸化還元に伴う電流ピークが認められ¹⁾、掃引の繰り返しに伴い電流の増加が見られる(a, b, c)。次に、上述の電位掃引処理後、平衡電位を中心に±50 mVの電位幅で定常状態に達するまで掃引を繰り返すと、開回路において測定される平衡電位は、+39±1 mVで高い再現性を示した。図2にSRおよびHg/Hg₂Cl₂、電位掃引処理したSR/Hg₂Cl₂、SR/HgO(0.1 mol/dm³ NaOH溶液中で処理)の電極電位とpHの関係を示す。SRのみ(a)では、pHに対してほぼネルンスト応答を示すが、

SRに微量のHg₂Cl₂(通常量の1/10)を付与すると、酸性から中性にかけてはCl⁻を電位決定イオンとする安定な電位が得られ(b)、SR自身の電位決定能が小さいことを示している。またHg/Hg₂Cl₂(c)、SR/Hg₂Cl₂(d)はpH 8以上で除々に電位が低下し、電極表面は黒灰色に変化した。この原因としては、Hg₂Cl₂が塩基性溶液中でHgとHgOの混合物(黒ゴウコウ)に変化すること²⁾およびSR/HgOがpHに対してネルンスト応答すること(e)から、生成したHgOがOH⁻に応答するためと考えられる。1) 高橋 勝緒、松田 清、電気化学、47, 502(1979)。

2) 化学大辞典、Vol.3, p.913, 共立出版(1963)。

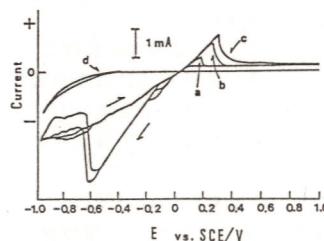


Fig.1 Cyclic-voltammograms
for SR/Hg₂Cl₂ and SR electrodes
in 1 mol/dm³ NaCl. (sweep rate,
Vs=50 mV/s)

Curves (a), (b) and (c) are
1st, 2nd and 3rd sweeps for
SR/Hg₂Cl₂, respectively, and (d),
steady state for SR.

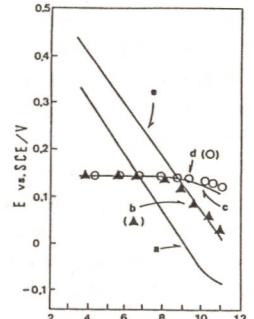


Fig.2 pH dependence of the electrode potential.
(a), (b), (c), (d)/ 0.01 mol/dm³ NaCl
(e)/ 0.01 mol/dm³ Na₂O₄

Yasumasa Hirai, Katsuo Takahashi

金属イオンの黒鉛への電気化学的インターカレーション

(豊橋技術大, I.N.P.G.(ケル)ーブル大) 前田康久, Ph.Touzain, L.Bonnetain

1. 金属イオンの黒鉛への電気化学的インターカレーションではアルカリ金属イオンがこれまでに報告されているが、他のものについては明らかにされていない。本研究では金属/金属イオンのRedox電位とインターカレーションの可否との関係に注目して、 Mg^{2+} イオンおよび Mn^{2+} イオンの電気化学的インターカレーション挙動を比較検討した。

2. 黒鉛として高配向性熱分解黒鉛(HOPG)を用い、 $MgCl_2$ (0.05 mol·dm⁻³) - DMSO および $MnCl_2$ (0.1 mol·dm⁻³) - DMSO 溶液中でのカソード還元挙動を電位走査法により検討した。また電解後の黒鉛のX線回折、TG、SEM観察を行なった。

3. 図1, 2 はそれぞれ $MgCl_2$ -DMSO および $MnCl_2$ -DMSO 溶液中での HOPG(大きさ: 5×4×0.8mm, 5×3×1mm) の CV である。 $MgCl_2$ -DMSO で $E = -1.30$ V (vs. $Ag/AgCl$) からカソード電流が顕著に流れ

それに対応するアノード電流ピークが現われた。 $MnCl_2$ -DMSO でカソード電解後はカソード電流のアノード電流ピークが現われた。 $MnCl_2$ -DMSO で $E = -1.30$ V (vs. $Ag/AgCl$) からカソード電流が顕著に流れ

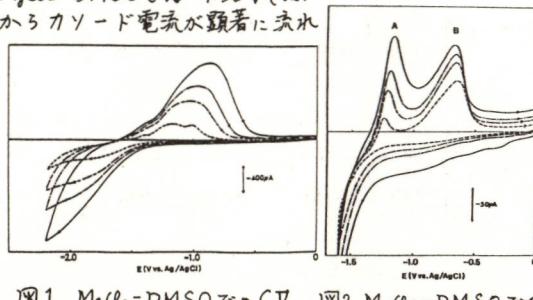


図1. $MgCl_2$ -DMSOでのCV 図2. $MnCl_2$ -DMSOでのCV
Scan rate: — 1000 mV/min, - - 500 mV/min, --- 300 mV/min, - - - 100 mV/min

Y.Maeda, Ph.Touzain, L.Bonnetain

ド走査により2つのピークが現われ、Aは電流値の著しい走査速度依存性を示した。 $MgCl_2$ -DMSOでのカソード電解後では層間化合物生成(ステージ7, $\Delta d: 12.03 \text{ \AA}$)を示唆する回折ピークが得られたのに対し、 $MnCl_2$ -DMSOでのカソード電解後では強いグラファイト回折線が主であった(図3a, b)。

$MgCl_2$ -DMSOでのカソード還元後の黒鉛を500°Cまで加熱すると、層間での溶媒の存在を示唆する著しい膨張が起こった。 $MnCl_2$ -DMSOでのカソード還元後の黒鉛では加熱によりエッジ近傍でのみ膨張がみられた。 $MgCl_2$ -DMSOでの黒鉛のカソード還元によりDMSOの溶媒化した Mg^{2+} イオンのインターカレーションが起り層間化合物が生成し、アノードピークはそのディンターカレーションを示す。 $MnCl_2$ -DMSOでの黒鉛の還元ではDMSOの溶媒化した Mn^{2+} イオンのエッジ近傍へのインターカレーションおよび Mn の電析が起り、ピークAはディンターカレーション、Bはアノード溶解過程を表わしていると考えられる。両イオンのインターカレーション挙動の相違はRedox電位の差異($Mg/Mg^{2+} = -2.69$, $Mn/Mn^{2+} = -1.48$ V)に因る。

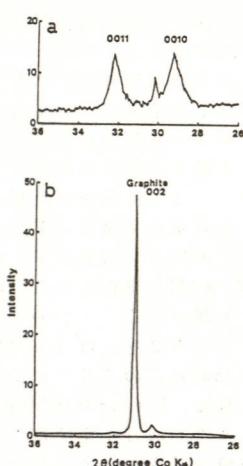


図3 電解後のX線回折
a; -2.2 V, 48時間 $MgCl_2$ -DMSO 溶液中
b; -2.0 V, 96時間 $MnCl_2$ -DMSO 溶液中

電極の酸化(不動態化)によるものと思われる。また、アモルファスNbN_x電極は0.6 Vより正の電位で定常的な酸素発生による電流を生じるのでに対し、結晶性NbN電極は基板に用いたカーボン電極のものと酷似した曲線を示し、酸素発生がNbN膜上ではなく、基板上で起こっていることを示唆する。結晶性NbN電極をアノード分極下で30秒間保持した後、ESCA分析を行なうと、電極表面は約60nm厚のニオブ酸化膜で覆われていた。これらの結果から、結晶性NbN薄膜電極は、アモルファス状NbN_x薄膜電極とは全く異なり、アノード分極下で酸化され不動態化すると結論される。アモルファス窒化膜が安定となる原因については、今のところはっきりしたことはわからないが、窒化物とこの表面に形成される2,3原子層程度の極く薄い酸化膜との界面における結合の歪みがアモルファス窒化膜の場合は小さくなり、酸化膜成長しないことによるものと推察される。

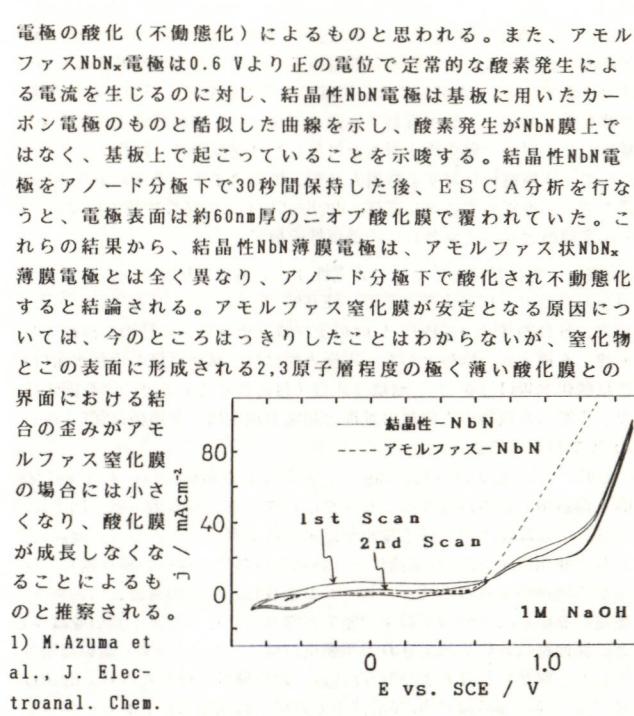


図1 電流(j)-電位(E)曲線

結晶性およびアモルファス遷移金属窒化物薄膜の電気化学的特性の差異

(大阪大学基礎工学部) 中戸義禮、櫻原 稔、東 正志、坪村 宏

1. TiN、NbNなどの遷移金属窒化物は高融点、高硬度の材料として注目されているが、電気化学的電極材料としても興味深い。以前、我々は、反応性スパッタ蒸着法により作製したアモルファス状の窒化ニオブ(NbN_x)や窒化ジルコニウム(ZrN_x)薄膜電極が、NbやZr金属とは全く異なり、正の大きな電位でも不動態化することなく、効率よく酸素発生を起こすことを報告した¹⁾。NbN_xやZrN_x薄膜がこのような高い安定性を示す原因として、窒化物になったこと以外に、アモルファス状であることも考えられるが、この点をはつきりさせるため、今回は結晶性のNbN薄膜を作製し、その電気化学的性質を検討した。

2. 結晶性のNbN薄膜は、窒素とアルゴンの混合ガス雰囲気中でNb板をターゲットとする反応性スパッタ蒸着法により作製した。基板に用いたカーボン板は、研磨した後、アセトンおよび王水により洗浄した。作製した膜の構造や組成はX線回折およびESCAにより調べた。

3. スパッタ蒸着の際の混合ガス中の窒素の割合が60%以上のときにNbNなる組成の多結晶膜が生成することが、X線回折によりわかった。結晶構造はNaCl型で、格子定数は0.439 nmと計算され、また、結晶粒子の大きさは4~5 nm程度と推定された。図1の実線は、1M NaOH水溶液中での結晶性NbN薄膜電極の電流-電位曲線を示す。破線は、既報のアモルファス状のNbN_x電極のものである。結晶性NbN電極の場合、アモルファスのものとは異なり、-0.4 Vから0.6 V vs. SCEへの1回目の電位掃引において約5 mAcm⁻²のアノード電流が観測されるが、これは

Y. Nakato, M. Kashiwara, M. Azuma, H. Tsubomura

表面応力変化の圧電応答法による金電極のUPDに関する研究

北海道大学工学部 ○瀬尾真浩、姜 祥春、佐藤教男

1.目的：我々は、表面応力変化の圧電応答法により白金および金電極の零電荷電位(p_{zc})、電解質イオンの吸着、電気二重層の構造、初期皮膜生成過程等を調べてきた。本研究では、この手法を金電極上での銅のUPDの研究に応用し、特に p_{zc} に及ぼす銅の吸着被覆率、 θ の影響を調べた。

2.方法：金箔(10 μm)の片面にポリイミドの絶縁膜を介して圧電素子を張り、更にエボキシ樹脂とシリコンシーラントで二重被覆することにより表面応力変化測定用電極を作成した。金電極上への銅のUPDには、 $10^{-3} \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CuSO}_4 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いた。金電極上に特定の電位で銅を吸着させた後、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中、-0.1V～1.0V (SHE)の電位領域でアノード方向に電位走査(10mV·s⁻¹)すると同時に電極電位に微小交流電圧(5mV, 600Hz)を重畠することにより発生した表面応力変化を圧電素子からの電気的信号としてロックインアンプを用いて敏感に検出した。

3.結果：図1の実線および点線は銅を $\theta = 0.12$ だけ吸着させた金電極および裸の金電極の $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中における圧電応答曲線(IAI vs E)および電流電位曲線(i vs E)である。圧電応答の振幅、IAIが最小となり、位相、 ϕ が180°変化する電位は p_{zc} に相当する。図2に銅の吸着による金電極の p_{zc} 変化、 ΔE_p (裸の金電極基準)を銅の被覆率、 θ の関数として示した。

ΔE_p は $\theta < 0.12$ の領域で θ の増加とともに減少するが、 $0.12 < \theta < 0.42$ の範囲では、逆に増加する。更に、 $\theta > 0.42$ では ΔE_p は再び θ の増加とともに減少する。このような、 ΔE_p と θ との関係は、金電極表面における金および銅原子ならびに溶液側イオンとの間の相互作用による表面電荷密度の変化を反映しているものと予想される。

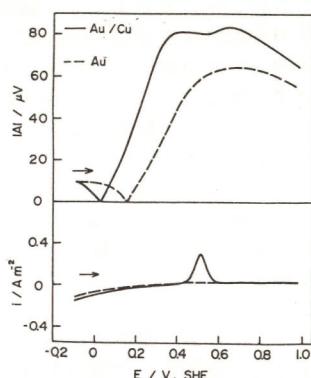
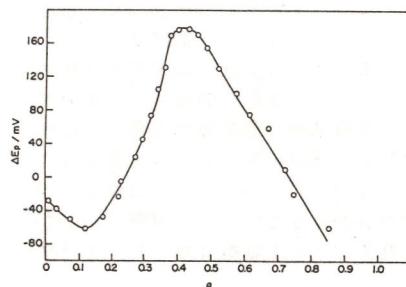


図1 IAI vs E および i-vs E 曲線

図2 ΔE_p と θ との関係

Masahiro Seo, Xiang Chun Jiang and Norio Sato

STMによる電解析出過程の研究

(東北大工) ○檜垣勝敏、菅原静郎、板谷謹悟

【1】目的：走査型トンネル顕微鏡(STM)は、溶液中においても原子レベルでの解像力を示す事が明らかになって来ており、電気化学の立場から各種電極表面の構造解析をその場測定(in-situ)で行なうことが可能と考えられる¹⁻³⁾。ここでは、HOPG上への各種金属の電析を行い、その電析、溶解過程における表面構造を観察した。

【2】実験：電気化学測定とSTM測定を同時に行なうために使用したセルはテフロン製であり、白金対極、白金(あるいは銀)参照電極を有している。チップは直径15 μm白金線をガラス封入し先端のみを露出したものであり、電気化学的残余電流はSTM測定条件で0.1～0.2nA(0.1N硫酸中)であった。銀、銅のHOPG上への電析においては、試料と探針の電位を参照電極に対して任意に設定でき、その状態でSTM測定を行うことのできる新しい装置(ESTM)(F136参照)を用いた。また、走査型電子顕微鏡(SEM)により大まかな電析状態を観察した。

【3】結果：白金、ニッケルのHOPG上への電析において、STM測定は試料と探針間にトンネル電圧を印加する2極方式で溶液中にて行った。白金電析についての結果は既に報告している³⁾。ニッケル電析はワット浴を用いて行った。ニッケル電析においても、電析したニッケル表面のスッテブ状の構造を0.05M硫酸溶液中で捉えることができた。Fig.1に5mM AgClO₄, 0.1M HClO₄溶液中のサイクリックボルタモグラムを示す。チップの電位(E_t)は銀電析の起こらない0.3V vs. Agに設定してSTM測定した。この溶液中におけるHOPGの電位(E_w)を0.25V vs. Agに

したときのSTM像をFig.1,Aに示す。この電位(E_{w,A})では、HOPGに電析は起きないはず、HO PGの表面を示した。HOPGの電位をカソードへ走査し電析を行い、平衡電位(E_{w,B})でのSTM像をFig.1,Bに示す。

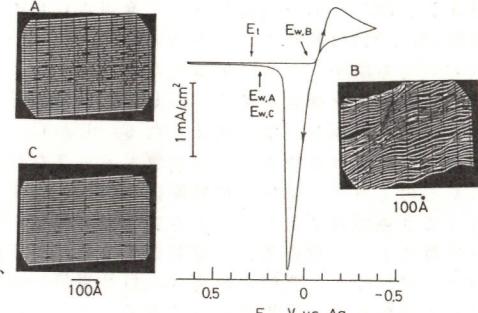


Fig.1 銀の電析/溶解過程のC.V.及びSTM像。

HOPG上に電析した銀の表面を示している。HOPGの電位を再び0.25V vs. Ag(E_{w,C})にしたときのSTM像をFig.1,Cに示す。銀が完全に溶解したHOPG面となった。銅電析についても実験を行なった。同様の結果を得ることができた。この様に試料とチップの電位を独立に設定できることにより、溶液中で電析、溶解の各過程においてその表面構造を詳細に観測することに成功した。このことは、電析、溶解反応という基本的過程から測定できる事が可能であることを示唆している。

- 【文献】1) P.K.Hansma et al., Science, 232, 211(1986).
2) R.Sonnenfeld et al., Appl. Phys. Lett., 49, 1172(1986).
3) K.Itaya and S.Sugawara, Chem. Letters, 1987, 1927.

HIGAKI Katsutoshi, SUGAWARA Shizuo, ITAYA Kingo

多結晶及び単結晶Pt電極のSTM

(東北大工) ○菅原静郎・檜垣勝敏・板谷謹悟

【1】目的; 走査型トンネル顕微鏡(STM)の電気化学への応用を詳細に検討している。STMは電極表面の構造解析を溶液中でその場測定(in-situ)で行う事が可能であり、本報では多結晶及び単結晶白金(Pt)電極の表面構造のSTM測定結果について報告する。

【2】実験; 電気化学測定とSTM測定を同時に行うために使用した装置は、前報(F134)で述べたものと同じものを使用した。多結晶Pt電極は1100~1200°Cでのアニーリングを1hr程行った結晶化の相当進んだものを使用した。また単結晶PtはClavilier¹⁾あるいは本尾らの方法¹⁾に従って作成し(111)、(110)および(100)面について検討を行った。なお、電極の前処理としては本尾、古屋らの単結晶Pt電極の取り扱いに相当する方法を用いた。²⁾

【3】結果; Pt電極自身の酸化・還元処理を行うと、電極の活性化が起きることは良く知られている。この過程を多結晶および単結晶Pt電極を用いてin-situ測定を行った。Fig.1には、多結晶Pt電極を0.1N硫酸中で水素発生および酸素発生の電位(on-set電位)間を40回電位掃引後の、いわゆる活性化Pt電極表面の硫酸酸性溶液中のSTM像の一例を示した。活性化処理前の多結晶Pt表面はほぼ原子的に平滑な面を有しているが、Fig.1から活性化Pt電極には明確なドーム状構造が出現していることが明らかとなった。また、異なるPt粒塊上においては様々なステップ状構造も観測されている。³⁾

SUGAWARA Shizuo, HIGAKI Katsutoshi, ITAYA Kingo

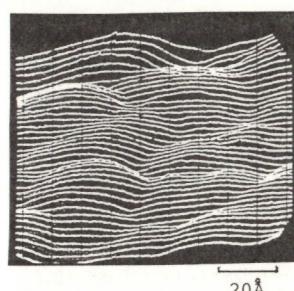


Fig.1 活性化後の多結晶Pt電極のSTM像

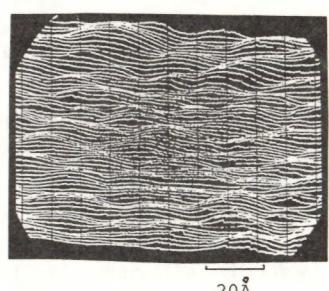


Fig.2 活性化後のPt (111)面のSTM像

一方、図2には多結晶Pt電極と同様の活性化処理後の単結晶Pt(111)面の硫酸酸性溶液中のSTM像である。活性化処理前の単結晶Pt表面はもちろん原子的に平滑な面を有しているが、図2から活性化処理後のPt(111)面には明確なドーム状構造が出現していることが分かる。このことは図1で示した多結晶Pt電極で得られたドーム状構造がPt(111)面に対応していたと考えられる。しかしながら、同様の検討をPt(110)、Pt(100)面についても行ったが活性化処理によって明確な構造変化を観測するには至らなかった。

【文献】 1) J. Clavilier, et al., J. Electroanal. Chem., 107, 205 (1980) 2) S. Motoo et al., J. Electroanal. Chem., 172, 339 (1984) 3) K. Itaya, et al., Chem. Lett., 1988, 421.

完全in-situ電気化学用STM装置の開発と半導体及び金属／水溶液界面への応用

(東北大工) ○板谷謹悟, 富田英介

【1】目的; Binnig等によって発明された走査型トンネル顕微鏡(STM)は真空中はもちろんのこと、空気中さらには液体中においても原子レベルの解像力を示す事が、明かになって来た。即ち、電極表面構造を液中で、しかも原子分子レベルで解析ないしは制御可能な段階と考えられる。しかし、従来までの全てのSTM装置は真空あるいは空気ギャップを対象にして開発されたものであり、試料と探針間にトンネル電圧を印加する、いわゆる2極方式である。^{1,2)}この方式では、電気化学の最も重要な物理量である”電極電位”を制御する事は不可能であり、液体中STMに関する既報の研究は、自然電位、あるいは平衡電位に於て行われたと解釈すべきである。ここで述べる新しい装置(Electrochemical Scanning Tunneling Microscope; E STM)は試料および探針の電極電位を独立に制御し得るものである。

【2】実験; Fig.1はSTM用電気化学セルの構造であり、制御回路は試料と探針の電位を参考極に対して設定できる、CEといわれる”biopotentiostat”とZ軸制御回路が複合されたものである。本ESTMが正常に動作することを確認する意味もあり、HOPG上への銀電析、及びn-TiO₂等の半導体電極を検討した。

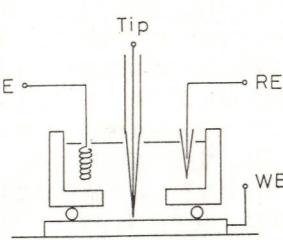
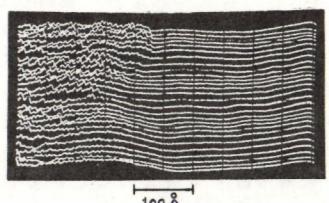
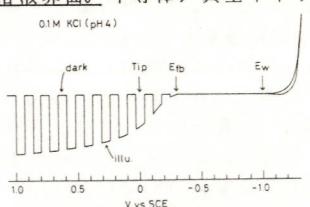


Fig.1 STM用電気化学セルの構成

【3】結果; 3-1. HOPG上への銀電析。前報(F134)においても述べた様に、原子的に平滑なHOPG上への銀イオンの電析、溶解のc.v.挙動を検討の上、探針を電析の起こらない、貴な電位に固定し、HOPG上で電析あるいは溶解反応を行わせた所、全ての反応過程において、実時間で表面構造を観測することが可能であることが判明した。

3-2. n-TiO₂等の半導体／溶液界面。半導体／真空ギャップの場合とは異なり、半導体／溶液界面では半導体電極

Fig.2 n-TiO₂の光電気化学挙動とSTM像

【引用文献】 1) P. K. Hansma, et al., Rev. Sci. Instrum., 57, 441 (1986). 2) K. Itaya, S. Sugawara, Chem. Letters, 1987, 1927 (1987).

ITAYA Kingo, TOMITA Eisuke

金化合物の水和効果の ab initio 計算による検討

日立製作所生産技術研究所

牛尾二郎

1.目的 溶液中の金属錯イオンの熱力学的安定性は、その生成定数で評価される。各種の金属錯イオンの生成定数が実験的に得られているものの、金(I)錯イオンのようにその生成定数がほとんど知られていないものもある。本研究では、金(I)錯イオンの熱力学的安定性を理論的に評価することを目的とし、金(I)化合物が金イオンと配位子に解離する解離エネルギーを第1水和殻を考慮した非経験的量子化学計算により求め、経験的に知られている金化合物の安定性と比較検討した。

2.方法 Cl^- 、 I^- の各配位子の1配位および2配位の各化合物について、第1水和殻を考慮した場合としない場合でそれらと Au^+ の結合のイオン解離エネルギーを計算した。計算はすべて ab initio SCF プログラム GAMESS を用いて行った。

3.結果 I. 水和を考慮しない場合、得られたイオン解離エネルギーを表1に示す。1配位、2配位どちらの金化合物についても $\text{Au}-\text{I}$ 結合より $\text{Au}-\text{Cl}$ 結合のほうが解離エネルギーが大きく、 $\text{Au}-\text{I}$ 結合が $\text{Au}-\text{Cl}$ 結合より安定である。

compound	dissociation energy
AuCl	176 kcal/mol
AuI	158
AuCl_2^-	253
AuI_2^-	212

ことが示唆された。

II. Au^+ 、 Cl^- 、 I^- の各水和モデルの検討 ここでは単原子イオンとその第1水和殻のみのモデルを考えた。 Au^+ 、 Cl^- 、および I^-

に水和する水分子の数を1から1つずつ増やした場合の安定化エネルギーを表2に示す。 Au^+ の水和による安定化はハロゲンイオンに比べるかに大きい。また Cl^- は I^- より強く水和される。

計算値は Kees- 表2. Stabilization energies ($-\Delta H$) of $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, ee らによる実 $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, and $[\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$

n	$-\Delta H$ (kcal/mol)					
	Au^+		Cl^-		I^-	
	calc.	exptl.	calc.	exptl.	calc.	exptl.
1	48	—	18	14.9	11	11.1
2	101	—	34	27.5	21	21.0
3	113	—	48	39.0	30	30.3
4	—	—	56	49.9	—	—
6	142	—	77	—	50	—

AuCl あるいは

AuI の周囲の種々の位置に置き、それによる安定化エネルギーを計算した。 AuCl の結果を図1に示す。 $\text{Au}-\text{Cl}$ あるいは $\text{Au}-\text{I}$ 結合軸方向に水を配置したときが、もっとも安定であった。この結果をもとに、10個の水分子を配位させた水和モデルでも計算した。当日はその結果も含め議論する。

図1. POTENTIAL ENERGY CURVES OF $\text{AuCl}(\text{H}_2\text{O})$

安定であった。この結果をもとに、10個の水分子を配位させた水和モデルでも計算した。当日はその結果も含め議論する。

J. Ushio

金属電解質界面の低周波数応答のパワー指数とペルチエ熱

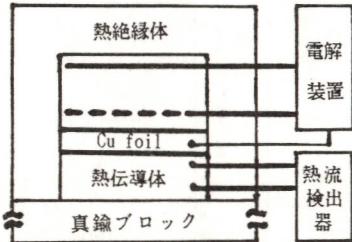
NTT電子応用研究所 矢野 総一

1.目的 金属電解質界面の低周波数応答の本質を探るべく O_2/OH^- (O略記) H^+/H_2 (H略記) の酸化還元反応熱を基にして低周波数応答の電界強度、PH 依存性を検討した。ペルチエ熱と位相差最大を示す低周波数から算出され活性化熱と比較して揺らぎの構造が存在する事に言及した。金属電極は銅箔である。

2.方法 既知の熱コンダクタンスを持つエボキシの温度変化より熱の流れを把握してペルチエ熱を算出した。ヒートシンクは真鍮ブロック $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ である。これを媒介にして被測定系外気 (25°C) とつながれている。低周波数応答のパワー指数は複素抵抗と位相差の測定より算出した。PH 0~14の電解質-酸素系での金属(銅、それから亜鉛、鉄も)と白金プローブ(水素基準電極電位スケール変換)との間に電界強度を与えかつ交流電圧 (0.01V, 10K~1.5 Hz) を重畠した。OとHの電位間(OH 略記)は $\text{O}^\cdot - \text{H}^\cdot$ が存在しうることに着目して、周波数を固定して、O電位より正バイアス側のそれ(H電位より負バイアス側のそれ)に10秒間おいて酸素(水素)過飽和の初期状態から電位を急峻させて、その電位での複素抵抗・位相差を1秒後測定した。この方法で電位と周波数を上述の範囲で変えて複素抵抗・位相差を測定した。

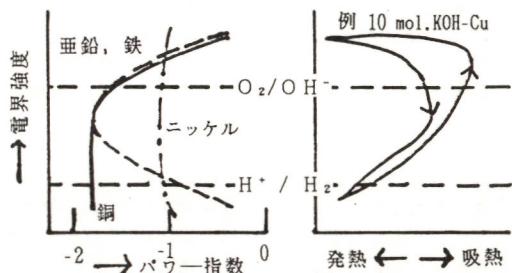
3.結果 $45\text{NH}_2\text{SO}_4$ 水溶液での熱出力値の妥当性: 水素分子発生熱は 100 kJ/mol 程度の発熱である。熱-電位のサイクリックエージング挙動: Oの酸化反応、Hの還元反応のいずれの場合とも発熱である。このために時間が経過すると

熱-電位曲線は発熱方向にシフトする。PH 0~14の電解質-酸素系でのO、Hの低周波数応答のパワー指数の電界強度依存性: O電位より正バイアス側のそれ(H電位より負バイアス側のそれ)ではパワー指数は零にちかい。OHの電界強度では零より-2の間の値である。また PH が0から14になると OH の電界強度では零より-2へ向かう。200~30Hzの間を境にして低周波側のパワー指数は電界強度依存性をもたない。定常状態における低周波数応答の位相差最大を示す周波数: 200~30Hzの間に集まっていて電極金属種にも関与している。これより活性化熱は 50 kJ/mol 程度である。金属電解質界面の低周波数応答の本質: 電解質はクラスターのサイズとその量が絶えず変化するモザイク構造である事にもとづいて説明される。O電位より正バイアス側のそれ(H電位より負バイアス側のそれ)においてクラスターのサイズは小さく量の多いモザイク構造にあったのがクラスターのサイズはより大きく量のより少ないモザイク構造に変化する動的過程である(200~30Hzまで)。定常状態においてはクラスター間の水素結合による集合体のゆらぎをしめしている(200~30Hz)。



電気化学的ペルチエ熱測定装置図は銅電解質界面反応熱が熱伝導体を経て真鍮ブロックのヒートシンクへ向かう定常流となる事を示す。

S. YANO



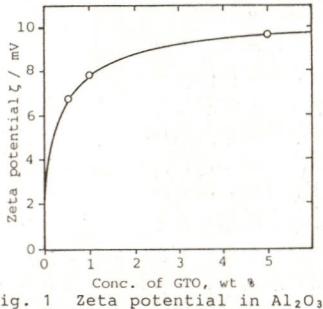
200~30Hzの遷移周波数より高い周波数側のパワー指数は O_2/OH^- 、 H^+/H_2 の反応熱と相關がある事を示す図である(左側は模式図)。

有機溶媒中でのアルミナ粒子の分散性

横浜国立大学 環境科学研究センター 長田浩範、村林眞行

1. 目的 微小粒子の有機溶媒中での分散性はセラミック・電子材料等の分野で重要性が高まっている。しかしながら、水溶液系に比べると、測定データも少なく、その分散機構についての解析もあまり行われていない。分散剤の作用についても不明のために試行錯誤的に試薬を選んでいる状態である。そこで、本研究では、有機溶媒系での粉体表面の電気的性質について測定を行い、分散性との関係について明らかにすることを目的に実験を行った。

2. 方法 試料には粒子としてアルミナ粉末、有機溶媒としてトルエン、分散剤としてGTO（グリセリルトリオレイン）を用いた。測定としては、種々の濃度のGTO-トルエン溶液中にアルミナを浸漬した系でのアルミナ粒子へのGTOの吸着量、電気伝導度に対するアルミナ粒子の荷電の寄与、アルミナ粒子表面でのゼータ電位等を測定した。同時にこの系でのアルミナ粒子の沈降速度を観測し、GTOの添加効果について調べた。実験に先立って、アルミナ粒子は真空中で加熱した後ガラスアンプルに真空封入し、測定時にGTO-トルエン溶液中でアンプルを破壊し、混合した。Fig. 1 Zeta potential in Al_2O_3 -GTO-toluene system

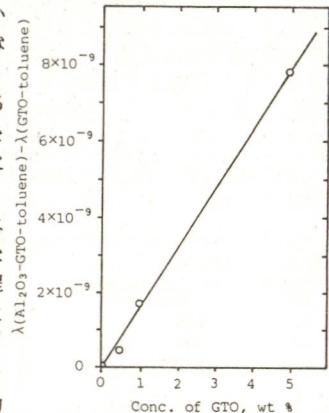


H. Nagata, M. Murabayashi

のを使用した。

3. 結果 アルミナ-GTO-トルエン系での沈降速度の観測の結果、GTO濃度0.5%以上で沈降速度は著しく遅くなり、分散剤添加の効果が認められた。また、アルミナ粒子へのGTOの吸着量を測定したところ、GTO濃度の増加とともに吸着量の増大がみられた。一方、ゼータ電位の測定結果は、Fig. 1に示すように、GTO 0.5wt%でゼータ電位はかなり変化し、沈降速度の変化と似た傾向を示した。しかし、ゼータ電位の値そのものは小さく、分散性はあまりよくなっていることを示している。また、Fig. 2は電気伝導度に対するアルミナ粒子の荷電の寄与を示すが、これはGTO濃度にほぼ比例して増加している。

アルミナ-GTO-トルエン系は分散性はあまりよくないが、GTOの効果はある程度見られた。この系の分散に対しては、上記の結果から、アルミナの荷電による効果とともに、分散剤分子の立体的効果の寄与もかなりあるものと考えられた。

Fig. 2 Contribution of Al_2O_3 particles to the electric conductivity of Al_2O_3 -GTO-toluene2 成分系水和物溶融体のX線構造解析
($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 系および $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 系)

(神戸大学工学部)田所幹朗、○堀並昭彦、出来成人、金治幸雄

1. 目的 水和物溶融体(高濃度電解質水溶液)同士を混合するとその組成を変化させることにより物性、構造が大きく変化する現象が見られる。これまでわれわれはX線動径分布関数法により $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2成分系について成分比による溶存種の変化について明らかにした⁽¹⁾。今回は $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 系および $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 系の種々の成分比のX線動径分布関数D(r)をそれぞれ求め、その成分比変化による溶存種の変化について調べた。

2. 方法 Table. 1に示した組成の試料のX線散乱測定を試料水平型X線回折装置(MoK α 線)で $1^\circ \leq \theta \leq 65^\circ$ の範囲をFixed Count法にて行った。10万カウントを計数するまでに必要な時間から散乱強度を計算した。得られた強度から通常の補正を行い、動径分布関数D(r)を求めた。

3. 結果 Fig. 1に $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 系の示差動径分布関数D(r)- $4\pi r^2 \rho_0$ を示した。MIX21, MIX22, MIX23については3.0~3.5Åの範囲に $\text{Ca}^{2+}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}^{+}-\text{H}_2\text{O}$ の寄与を含むと考えられるピークが見られた。D(r), Debyeの式から Li^{+} は H_2O をその回りに4個配位した4面体構造をとり、 Ca^{2+} は H_2O を6個配位した8面体構造($\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$)を持つと考えられる結果が得られた。

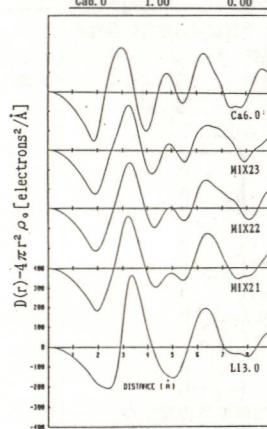
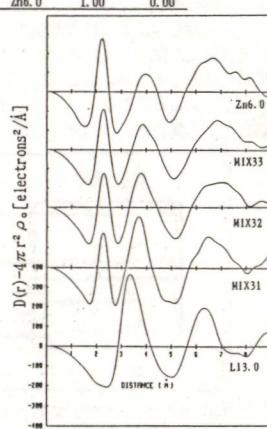
Fig. 2に $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 系のD(r)- $4\pi r^2 \rho_0$ を示した。MIX31, MIX32, MIX33の2.2Å付近のピークは ZnCl_4^{2-} 四面体中の $\text{Zn}^{2+}-\text{Cl}$ の寄与が反映されていると考えられる。また ZnCl_4^{2-} 四面体中の $\text{Cl}-\text{Cl}$ の寄与によると考えられる3.8Å付近のピークが増大していることがわ

かる。D(r), Debyeの式から Li^{+} は4個の H_2O を配位した4面体構造をとり、 Zn^{2+} は ZnCl_4^{2-} または $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ として存在し、組成によりこれらの溶存種の割合が変化する結果が得られた。

文献 (1)田所幹朗、堀並昭彦、出来成人、金治幸雄、第19回溶融塩化学討論会要旨集、P. 59 (1986)

Table. 1 Composition of hydrous melts mixture
< $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ system > < $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ system >

	X _{Ca}	X _{Li}		X _{Ca}	X _{Li}	
Li3.0	0.00	1.00		Li3.0	0.00	1.00
MIX21	0.52	0.48		MIX31	0.52	0.48
MIX22	0.67	0.33		MIX32	0.66	0.34
MIX23	0.84	0.16		MIX33	0.84	0.16
Ca6.0	1.00	0.00		Zn6.0	1.00	0.00

Fig. 1 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ systemFig. 2 $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ system

溶融 (Na-Ag) NO₃ 系の陽イオン内部移動度の測定

(東工大総合理工) ○市岡 和徳、楊 肇政、岡田 勲

1. 緒言 我々は溶融塩の電気導機構の解明を目的として、二元系アルカリ硝酸塩などの内部移動度を求め、その結果のミクロ的見地からの解析を行なってきた。Na⁺とAg⁺はイオン半径がほぼ同じであるが、例えばNO₃⁻との相互作用はかなり異なっていることが予想される。したがって陰イオンとの相互作用が反映される内部移動度の値をNa⁺とAg⁺について比較することは電導機構の解明の上からも興味深い。

2. 方法 従来(Na-Ag)NO₃系の陽イオンの移動度を求めた研究はいくつかあるが、相互の一一致はよくないので、精度、確度とも優れている向流電気泳動法を用いて陽イオンの相対内部移動度差 ε を求め、既知の電導度 κ と密度 ρ のデータ⁽¹⁾を用いて内部移動度 b_{Na} , b_{Ag} を求めた。

$$b_{Na} = (\kappa V / F) (1 + x_{Ag} \varepsilon) \quad \dots (1)$$

$$b_{Ag} = (\kappa V / F) (1 - x_{Na} \varepsilon) \quad \dots (2)$$

ここで、Vは混合塩のモル体積で $V = M / \rho$ (M : 混合塩の分子量)、 x_{Ag} はAg⁺のモル分率で $x_{Ag} + x_{Na} = 1$ である。

3. 結果と考察 この系は、Ag⁺がNa⁺よりもイオン半径が大きいが、AgNO₃のモル体積はNaNO₃のそれよりも小さいという特殊な系である。図1で x_{Ag} が増加するにつれて b_{Na} や b_{Ag} が増加する部分は、NO₃⁻の数密度が増加しNa⁺やAg⁺が一つのNO₃⁻から他の

NO₃⁻に移るのに移り易くなるためと解釈できる。その増加の度合はNO₃⁻との相互作用がより強いAg⁺の方がNa⁺より大きい。 x_{Ag} の増加と共に b が減少する部分は、NO₃⁻がAg⁺から強い相互作用を受けて、その動きが鈍化する(鎮静効果)ために起こると考えられる。このようなAg⁺による鎮静効果は高温でNO₃⁻の数密度が小さくなり、より会合が進む状態で起こり易く、またAg⁺の濃度が増加するにつれてより起こり易くなると考えれば図1の等温曲線

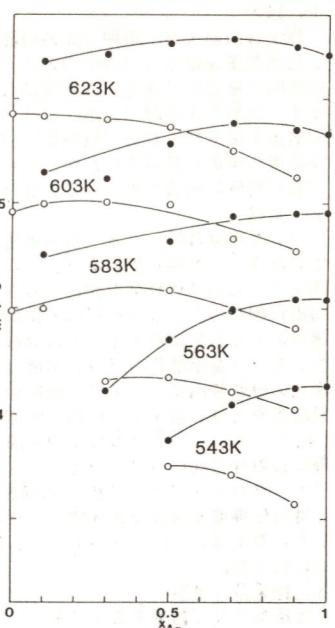


図1 溶融 (Na-Ag)NO₃ 系の陽イオン内部移動度の等温曲線 (-●- ; b_{Ag} , -○- ; b_{Na})

K. Ichioka, C. Yang, and I. Okada

- (1) G.J. Janz, U. Krebs, H.F. Siegenthaler, and R.P.T. Tomkins, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, 618 (1972).

溶融(Na-NH₄)NO₃系の輸率、電気伝導度及び密度の測定

(東工大総合理工) ○榛原 照男・小田原 修・岡田 勲

1. 目的 我々は陽極側に溶融LiNO₃、陰極室に溶融NH₄NO₃を配置して電気泳動を行い、分離管内に形成される両塩の境界付近で⁶Liを濃縮する方法を以前に考案したが、この境界が移動してLi⁺が陰極室に流入する恐れがあった[1]。そこでLi⁺とNH₄⁺の中間の移動度をもつ陽イオンをこの境界に配置して、この境界面が多少移動しても濃縮した⁶Liが多量に陰極室に流入するのを防ぐ方法を考案した。我々は、既に $b_L < b_{Na}$ [2]、 $b_L < b_{NH_4}$ [3] (b_L は、陽イオンM⁺の内部移動度)であることを見出しているので、 $b_{Na} < b_{NH_4}$ であることが確認さればNa⁺の使用が有効となる。このことを確認するため溶融(Na-NH₄)NO₃系の陽イオン内部移動度の測定を行った。輸率測定の結果から内部移動度を求めるには電気伝導度と密度のデータが必要なのでその測定も行った。

2. 方法 各測定は状態図とNH₄NO₃の熱分解とを考慮して、温度160~180°C、NaNO₃のモル分率0.3までの範囲で行った。これ以上の濃度領域では、融点が高くなりNH₄NO₃の熱分解が激しく、測定が困難であった。輸率測定は向流電気泳動法により行い、陽イオンの定量にはイオンクロマトアナライザを使用した。また電気伝導度は直流法により測定し、密度は膨張計を用いて測定した。

3. 結果 Na⁺とNH₄⁺との相対内部移動度差 ε は、泳動実験より得られる物質収支と通電量より、次式で求められる。

$$\varepsilon \equiv (b_{Na} - b_{NH_4}) / \bar{b} = (F/Q) (\sum n_{2i} / x_2 - \sum n_{1i} / x_1)$$

ここで、 \bar{b} は平均内部移動度、FはFaraday定数、Qは通電量、 n_{1i} 、 n_{2i} はi番目の切片のNa⁺、NH₄⁺のモル数、 x_1 、 x_2 はNa⁺、NH₄⁺の泳動前のモル分率である。電解伝導度(κ)の測定結果を

温度の一次式で表し表1に示した。Table 1. Electrolytic conductivity.
 $\kappa = a + (bx \times 10^{-3})T$ (S cm⁻¹)

x_{Na}	a	b	Temp.(K)
0	-1.158	3.444	443-503
0.107	-1.189	0.846	432-455
0.199	-1.191	3.469	431-454
0.300	-1.096	3.432	431-454
1.000	-1.5713	4.3835	590-700

密度(ρ)についても同様に表2に示した。また密度より求めたモル体積(V)は加成性と良く一致した。 ε 、 κ 、Vの値より、各々の陽イオンの内部移動度は

$$b_{Na} = (\kappa V / F) (1 + x_2 \varepsilon)$$

$$b_{NH_4} = (\kappa V / F) (1 - x_1 \varepsilon)$$

で求められ、その結果を図1に示した。実際に測定を行った組成及び温度範囲では、予想したように常にイオン半径の小さいNa⁺(0.95Å)よりイオン半径の大きいNH₄⁺(1.48Å)の方が移動度が大きいChemla効果がみられた。今回の実験の結果、⁶Liを濃縮する際にNaNO₃をLiNO₃とNH₄NO₃との間に配置して電気泳動を行えることがわかった。

REFERENCES

- [1] I. Okada, K. Gundo, M. Nomura, Y. Fujii, and M. Okamoto, Z. Naturforsch., 41a, 1045 (1986).
 [2] C. Yang, R. Takagi, and I. Okada, Z. Naturforsch., 35a, 1186 (1980).
 [3] I. Okada, T. Ayano, and K. Kawamura, Z. Naturforsch., 37a, 158 (1982).

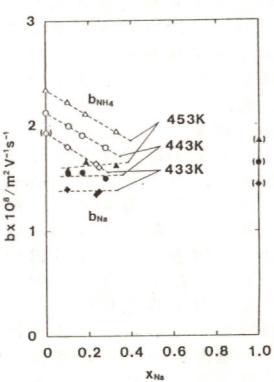


Fig. 1 Internal mobility isotherms.

T. Haibara, O. Odawara, and I. Okada

溶融LiCl-LiNO₃系における陰イオンの移動度

東工大・総合理工

○遠藤 聰、岡田 熊

1. 緒言

我々は以前より、溶融二元系硝酸塩や溶融二元系塩化物などに関して向流電気泳動法 (Klemm の方法) を用いて陽イオンの内部移動度を系統的に測定してきた。本研究においてはこの方法を改良し、共通陽イオンを有する溶融二元系 LiCl-LiNO₃ における陰イオンの内部移動度の測定を試みた。なお、以前に Lundén らによってこの系の陰イオンの移動度の測定が試みられたが、どちらの陰イオンの移動度が大きいかに關し明確な結論は得られていない¹⁾。

2. 実験

用いた実験装置は、我々が溶融硝酸塩の向流電気泳動に用いてきたものとほとんど同じである²⁾。しかしながら、向流電気泳動法は本来陽イオンの内部移動度を測定するのに便利な方法である。陰イオンは向流が起らず、しかも陽極で電解されガスになり系外に出るので、通常のやり方では陰イオンの内部移動度は測定できない。そこで、発生したガスを水酸化カリウム溶液 (2 M) のトラップで吸収させ、陽極側の分離管内について泳動前の組成と一致している部分までの物質収支をとり、陰イオンの相対内部移動度差 ε を求めた。 ε は、 $\varepsilon = (b_{Cl^-} - b_{NO_3^-}) / \bar{b}$ (\bar{b} は平均内部移動度) と定義した。また、両電極には直径 6 mm のシリコンカーバイドを用いた。陰イオンの分析にはイオンクロマトアナライザ IC500S (YOKOGAWA 製) を用いた。この ε と電気伝導度 κ 及びモル体積 V から、各陰イオンの内部移動度を計算した。測定は、LiCl - LiNO₃ : 12.5 - 87.5 mol % (共融組成) を中心に行った。

3. 結果及び考察

実験条件及び結果を表 1 に示す。ここで x_{Cl^-} は Cl⁻ イオンのモル分率、T は温度、Q は通電量、R は発生したガスの回収率をそれぞれ表す。測定した条件下では、常に Cl⁻ イオンの方が NO₃⁻ イオンよりもはやい。イオン半径は Cl⁻ イオンの方が小さく (Cl⁻ 181 pm; NO₃⁻ 219 pm)、Chemla 効果は見られない。また、図 1 に Exp. No. 4 における

Akira Endoh, Isao Okada

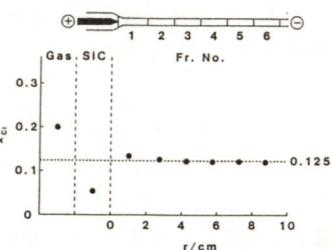
る発生ガス及び分離管内のイオン分布を示す。発生したガスは塩素の濃度が混合塩中よりも多く、また SiC 中に NO₃⁻ イオンが多く残存していることから、Cl⁻ イオンの方が電解されやすい

ことになる。陽極近傍の分離管内において、わずかではあるが明らかに Cl⁻ イオンが濃縮している部分が見られる。この事実も Cl⁻ イオンの方がはやいことを支持している。

Table 1. Experimental conditions and results

Exp.	x_{Cl^-}	T	Q	R	ε	b_{Cl^-}		$b_{NO_3^-}$
						K	C	
1	0.125	550	1026	97	0.111	4.27	3.83	
2	0.125	600	952	94	0.128	5.58	4.94	
3	0.125	600	1130	98	0.138	5.62	4.93	
4	0.125	650	1091	95	0.157	7.09	6.11	
5	0.125	700	866	97	0.125	8.32	7.38	

Fig. 1



References

- 1) V. Ljubimov and A. Lundén, Z. Naturforsch., 30a, 75 (1975).
- 2) I. Okada, Z. Naturforsch., 33a, 498 (1978).

溶融塩化物中でのタンゲステン酸イオンの電気化学挙動

京大工 島田 隆, 伊藤靖彦, 大石 純

1. 目的

タンゲステンは、単体として耐熱性、耐食性、電気伝導性などに優れた性質をもつ材料である。そこで本研究では、比較的簡単にかつ高純度のタンゲ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て用い、タンゲステンの電析反応を行なってきた。その際、最適電析条件を決定するために、タンゲステンの還元の際の挙動を探ってきた。

2. 方法

溶媒は、LiCl-KCl 共融組成のものを 250-300 g 高純度アルミナつぼにいれて用いた。塩の精製には、不純物の大半を占める水分の除去を狙いとして、真空乾燥器で 200°C、3 日間の真空乾燥の後、溶融して 1 時間 HCl-Ar 混合ガスを吹き込み、さらに Ar ガスを充分吹き込んだ。実験は、Ar 霧囲気で行ない、温度は 550°C に設定した。タンゲステンの挙動解明にはボテンシャルスイープ法を用い、ニッケルを測定極としてボルタモグラムを測定した。タンゲステンは、K₂WO₄ の形で 0.01-1.0 mol% 投入した。

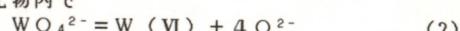
3. 結果

今までの結果よりタンゲステンに塩化物イオンが配位した状態では、タンゲステンは VI 値、IV 値、III 値、II 値、0 値と 4 つのステップで還元される。酸化物イオンが配位した状態、即ちタンゲステン酸イオンの状態では VI 値から IV 値、II 値から 0 値と 2 つの電極反応による還元と、

$$2 W(IV) = W(II) + W(VI) \quad (1)$$

のような不均化反応によって金属にまで還元されるということがわかっている。ところがタンゲステン酸イオンの状態でも、その濃度が小さいときは、Fig. 1 に示すように電極表面での還元を示す 4 つのピークがみられた。これら 4 つのピークのうち IV 値から III 値、III 値から II 値を示すピークは、Fig. 2 に示すよ

うにタンゲステン酸イオンの濃度を増すとなくなっていくことがわかった。これらのことから、タンゲステン酸イオンには、溶融塩化物内で



という解離平衡が存在し、タンゲステン酸イオンの濃度が小さいときは、(2)式の解離平衡が右辺に移行し、塩化物イオンの配位した状態に変わっていると考えられる。当日発表では、この解離平衡と還元メカニズムについて考察を行なう。

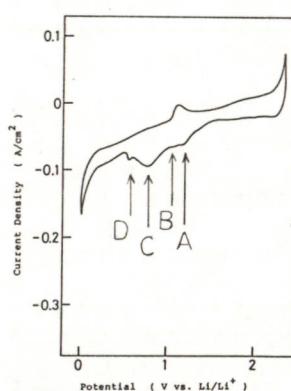


Fig. 1 Voltammogram
Low Concentration (0.1 mol%)
550°C, 0.1V/sec

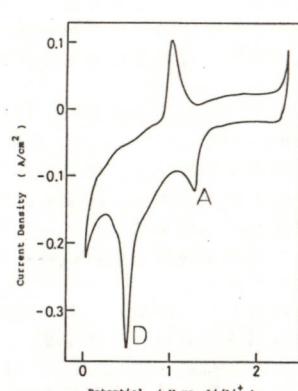


Fig. 2 Voltammogram
High Concentration (0.4 mol%)
550°C, 0.1V/sec

T.Shimada, Y.Ito, J.Oishi

横浜国立大学環境科学研究センター

田川博章 水崎純一郎 浜野日出人

[目的] 安定化ジルコニア(CSZ, YSZ)が、アルカリ金属炭酸塩によって腐食されることを、第54回大会(B204)において報告した。結果を要約すると、①腐食の起り方はCSZ, YSZともに粒界にアルカリ金属が侵入する、②化学反応性はCSZがYSZよりも大きい、③酸化ジルコニウムとアルカリ金属炭酸塩との反応は熱力学的に可能である、ということであった。アルカリ金属炭酸塩と安定化ジルコニアとの反応は、溶融炭酸塩型燃料電池の電解質として用いられる溶融炭酸塩の熱力学的性質を、安定化ジルコニアを用いた電池を使用して、起電力測定から求める過程で見い出されたが、安定化ジルコニアを用いる酸素センサーでも、長期間の使用中に大気中のナトリウム塩と反応する可能性が考えられる。これら両立性の検討が、本研究の狙いである。ここでは、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウム)炭酸塩の相の違いと安定化ジルコニアCSZ焼結体との反応挙動との関係について調べた。

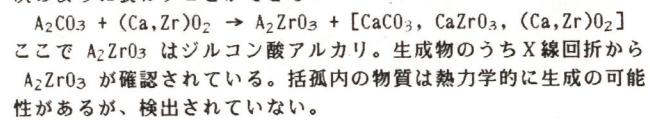
[方法] 反応挙動は2つの方法によって調べた: 第1の方法は、外径18mmの安定化ジルコニア製の輪切りの管をアルカリ金属炭酸塩中に沈め、任意の時間加熱したのち、その表面と断面をSEM、EPMA(反射電子像BEI、X線分析像)を使って調べる。第2の方法は、上記と同じ方法によって試料を作成し、重量変化とX線回折から反応の状況を調べる。炭酸塩の相(固相、液相)を変えるためには、融点の直上、直下の温度を選び、温度の影響を小さくして反応挙動を調べた。リチウム、ナトリウム、カリウムの炭酸塩の融点はそれぞれ720、850、901°Cである。安定化ジルコニアとしてはCaO 11m/oを添加したZrO₂(CSZ)市販品を用いた。

[結果] CSZ試料と固相のアルカリ金属炭酸塩との反応は、EPMA、BEIの観察によると、アルカリ金属が表面からジルコニ

ア焼結体の粒子の界面を通って内部に入り、反応する。この際、界面ではジルコン酸塩が生成する。試料表面における反応も無視できないが、主な反応は粒界において起こる。反応挙動はアルカリ金属の種類には影響されない。液相の炭酸塩との反応では、アルカリ金属が粒界を通って内部に侵入する点は固相の場合と同じであるが、試料表面からの反応が支配的である。生成相はアルカリ金属ジルコン酸塩であって、この部分にはカルシウムの存在は認められなかつた。表面からカルシウムが、多分、CaCO₃の形で液相の炭酸塩中に溶出したものと思われる。反応は、固相-固相反応の場合には炭酸アルカリが蒸発して試料内部に入り、粒子界面において固相-気相反応が起こる; 固相-液相反応では、主反応はジルコニア試料表面におけるアルカリ金属炭酸塩との反応、副反応としてアルカリ金属の一部が蒸発・凝縮して粒子界面において反応する、という機構が考えられる。

アルカリ金属炭酸塩とCSZ円筒状試料との反応を、重量変化の点から調べると、重量減少量は僅かであつて、炭酸塩の固相か液相かの相の違いはほとんど見られなかつた。重量減少速度の順はLi < Na < Kであった。この方法は再現性が悪いが、アルカリ金属の附加による重量増加と、試料表面からの生成物の剥離による重量減少の和として観察されることが、理由の一つとして考えられる。

これらのことから、アルカリ金属炭酸塩とジルコニアとの反応は次のように表わすことができる:



Hiroaki TAGAWA, Junichiro MIZUSAKI, Hideto HAMANO

溶融塩化物中のジルコニウムの電気化学的挙動

F210

京都大学工学部

1. 目的

ジルコニウムは熱中性子炉の燃料被覆管主材料として用いられるほか、各種化学装置材料として用いられる上でも耐食性・高融点などの優れた性質を持つ。現在、ジルコニウムの工業的生産はほとんどKroll法を代表とする各種還元法によっているが、溶融塩還元法の研究もフッ化物系を中心に進められている。本研究は、まず取扱いの容易な塩化物系でのジルコニウムの電気化学的挙動及び還元反応機構を調べ、最適な電析条件を求めるための基準を確立しようとするものである。

2. 方法

電極にはLiCl-KCl共融組成のものを用い、これを石英ガラスのるっぽにとり、200°Cで数日間真空乾燥後、アルゴン雰囲気の実験装置内で400°C~500°Cにて溶融させた。溶質としてはZrF₄及びK₂ZrF₆を0.1~2.0 mol%溶解させた。反応機構を調べるためにポテンショナルスイープ法によりボルタモグラムを測定した。その際、作用極にはAu、Ni及びPtを用いた。又、電析実験も、諸条件を変えて何度か行なった。電析試料の分析にはX線回折、SEM、EPMA、ESCAを用いた。

3. 結果

作用極材料にAu及びPtを用いた場合に得られたボルタモグラムをFig. 1, Fig. 2に示す。還元反応によるピークが認められるが、この反応がZr⁴⁺に関するものであること、拡散律速であることが、Fig. 3の結果をはじめとする種々の解析結果によつて確認された。なお溶質にZrF₄を用いた場合と、

伊藤靖彦, 飯塚政利, 島田隆, 大石純

K₂ZrF₆を用いた場合と、ピーク電位が多少異なること、作用極材料にPtを用いた場合と、AuやNiを用いた場合とでも還元反応における挙動に違いがあることがわかった。又、電析試料の状態は条件によって大きく異なり、より適切な電析条件を探る上で興味深い現象もいくつか見られた。

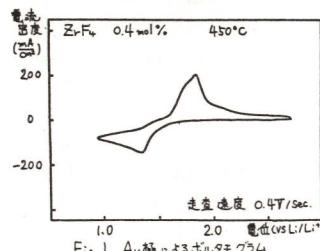


Fig. 1 Au極によるボルタモグラム

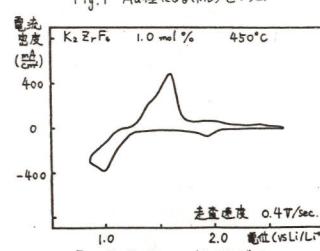


Fig. 2 Pt極によるボルタモグラム

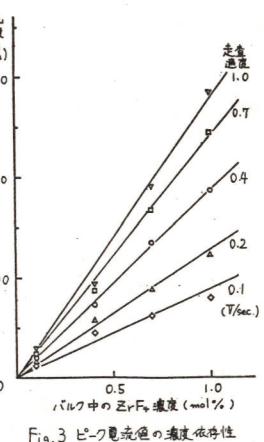


Fig. 3 ピーク電流値の濃度依存性

Y. Ito, M. Mizuka, T. Shimada, J. Oishi

山梨大 工学部

金子吉一 児島弘直

1 目的 五酸化バナジウム (V_2O_5)は溶融硫酸カリウム中で SO_2 を97%以上の転化率で SO_3 に変化させる高活性の触媒作用を示すことが知られており、その溶融状態での挙動が注目されている。 $V_2O_5-K_2SO_4$ 系において K_2SO_4 の添加率の小さい領域においては固相としてバナジウムプロンズ ($K_xV_2O_5$)を生成し、 SO_3 は $K_2S_2O_7$ の形で存在する。よってこの系は $V_2O_5-K_2O-SO_3$ の3成分系として考えねばならぬ。

本研究では V_2O_5 の $V=O$ 二重結合の溶媒によるリン光のエネルギー変化に注目して溶融酸性硫酸塩および溶融ビロ硫酸塩中のバナジン酸イオンの蛍光スペクトルを測定した。また、この系におけるサイクリックボルタモグラムの測定を行ない、バナジン酸イオンの溶存形態を推定し、蛍光スペクトルとの対応関係についても検討した。

2 実験方法 アルカリ金属酸性硫酸塩 ($MHSO_4$)あるいはアンモニウム酸性硫酸塩 (NH_4HSO_4)の混合塩およびビロ硫酸カリウム ($K_2S_2O_7$)の溶融塩中に V_2O_5 、 $NaVO_3$ 、 KVO_2SO_4 あるいはアルカリ金属バナジウムプロンズ ($M_xV_2O_5$)を溶解させ、室温から $450^{\circ}C$ までの温度範囲でバナジン酸塩の種類と溶媒の塩基度などを変化させ蛍光スペクトルを測定した。測定には日立製650-10形分光蛍光々度計の試料室に周囲を水冷した光路断面 $0.76cm^2$ を有する直径6cm高さ9cmの電気炉を取り付け、1cm \times 1cm 角形セルをもちいた。バナジウムプロンズは溶融塩電解によって得られた結晶性のものをもちいた。サイクリックボルタモグラムの測定には白金を電極として北斗電工HB-104とHB-310を用いておこなった。

3 結果と考察 $NaVO_3$ を添加した $NaHSO_4-NH_4HSO_4$ 系(等モル混合塩)の $200^{\circ}C$ におけるサイクリックボルタモグラムはFig.1のようになった。

Y. KANEKO H. KOJIMA

酸性の強い溶媒中では VO^{3+} の生成を伴う次の平衡が成立することが知られている。 $VO^{3+} + O^{2-} \rightleftharpoons VO_2^+$ (1) 従って、 VO^{3+} が VO_2^+ に還元されるピークは $-0.24V$ のピークに、 VO_2^+ が VO_2 に還元されるピークは $-0.84V$ のピークに対応させる事が出来る。 $-0.07V$ に現われるピークは VO^{2+} の VO^{3+} への酸化によるピークとみなされる。また、陽極分極によって VO_2^- の分解に関係すると考えられる $0.17V$ にピークが現われた。以上の結果より $NaHSO_4-NH_4HSO_4$ 系 $200^{\circ}C$ の溶融塩中には VO^{3+} 、 VO_2^+ 、 VO_2 等が共存し得る事が認められる。このバナジン酸イオンの化学種の相違によって $V=O$ 二重結合のリン光のエネルギーが異なることが予想される。 V_2O_5 あるいは $NaVO_3$ を添加した $NaHSO_4-NH_4HSO_4$ 系 $200^{\circ}C$ におけるリン光エネルギー差が $29.3eV$ あることが認められた。 V_2O_5 を添加した $K_2S_2O_7$ の $350^{\circ}C$ における蛍光スペクトルには $485nm$ と $530nm$ にリン光のピークが、 $620nm$ にショルダーが認められた。これらのリン光は $450^{\circ}C$ においては $540nm$ のみにピークがあらわれ VO^{3+} に対応する $485nm$ ピークが無くなかった。 KVO_2SO_4 の固体のリン光は $550nm$ と $617nm$ にシャープなピークがあらわれ、それらの励起スペクトルは異なる事より VO_2^+ 、 VO_2^- に対応した二つのリン光のセンターが共存しているとみなされる。このように溶媒の塩基度によってバナジン酸イオンの蛍光スペクトルも変化する事より Optical Basicity との対応が考えられる。

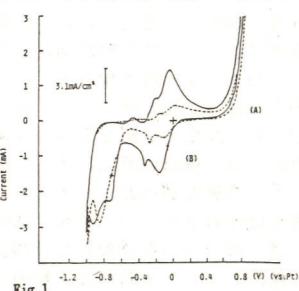


Fig.1

AlCl₃-NaCl混合溶融塩中における各種磁器材料の溶解度

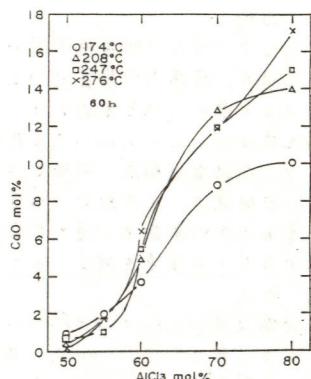
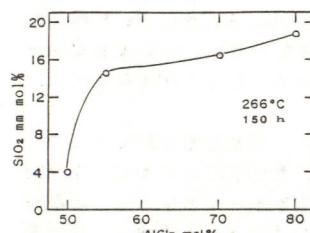
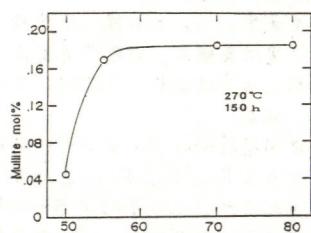
室蘭工業大学・工学部

○佐藤 忠夫、阿部 秀己、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もつて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などに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 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、ムライト、パイレックスの溶解度について報告する。

[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 $130^{\circ}C$ で長時間乾燥したものを使用した。CaOは粉状の試薬を $1100^{\circ}C$ で1時間加熱後 $130^{\circ}C$ で保存したものを用いた。 SiO_2 は純度5nの石英ガラス棒を、 Al_2O_3 は純度99.5%の再結晶アルミナ磁器を、ムライトは SiO_2 49.3%， Al_2O_3 46.4%を主成分とするムライト質の磁器を使用した。2. 溶解度の測定手順; 乾燥室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酸化物試料をアンプル(CaOの場合は分析試料採取用枝管付)中に装入し、アンプルの開口部を減圧下で封閉する。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るながら加熱する。CaOの溶解量は、凝固塩試料中のCaを過マンガン酸カリウム滴定法で定量して求めた。その他の場合は、試料の溶解前後の重量差より求めた。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線解析より同定された。

[結果] Fig.1, 2, 3に CaO 、 SiO_2 、およびムライトの溶解度と溶媒組成との関係を示した。 Al_2O_3 とパイレックスはほとんど溶解せず、溶解したとしても実験誤差の範囲内($10^{-3} mol\%$ のオーダー)であった。 CaO の溶解の場合、溶解生成物として $AlOCl$ 、溶質の塩化物である $CaCl_2$ および $NaAlO_2$ が認められた。

Fig.1 AlCl₃濃度に対するCaOの溶解度Fig.2 AlCl₃濃度に対するSiO₂の溶解度Fig.3 AlCl₃濃度に対するMullite(Al₂SiO₅)の溶解度

Tadao SATO, Hidemi ABE and Tetsuhei TACHIKAWA

AICl₃-BPC 室温溶融塩中におけるヨウ素の電気化学的挙動

(九州工業大学工学部) 松永守央、音川隆一、細川邦典

1. 目的 $N-(1\text{-butyl})\text{pyridinium chloride}$ (BPC) や $1\text{-methyl-3-ethylimidazolium chloride}$ (MEIC) と塩化アルミニウムとの混合物は、室温で液体の溶融塩として興味ある性質を有している。本研究では、これらの室温溶融塩におけるヨウ素の電気化学反応について研究した。

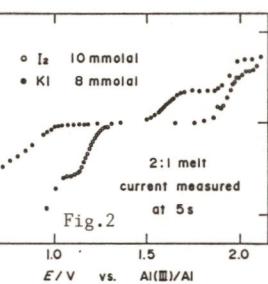
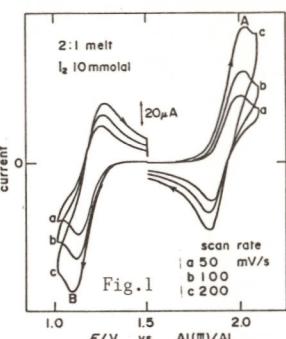
2. 方法 電解浴には、所定の方法で十分に精製した AlCl_3 と、ビリジンと $\text{n-}i\text{-butylchloride}$ のモル比に調整したものを用いた。この溶融塩中にヨウ素もしくはヨウ化カリウムを溶解し、白金ミクロ電極を用いて電気化学反応を調べた。対極には白金板、照合極には同じ組成の浴中に浸漬したアルミニウム線を用い、物質の取扱や測定はすべてグローブボックス中で行った。

3. 結果 Fig. 1 に $\text{AlCl}_3\text{-BPC}$ 中にヨウ素を 0.01 molal 溶解した場合に得られた室温での電位走査曲線の一例を示した。ヨウ素を溶解した浴では、background では観察されなかった酸化波 A と還元波 B が常に観察された。しかし、この二つの波では、走査速度とともにピーク電位が変化し、またピーク電流も $v^{1/2}$ と直線関係を示さなかった。また、パルスボーラログラフィにより検討した結果、酸化波と還元波の限界電流密度はほぼ同じであることが明らかとなったが、それぞれの波について電流密度と電位の関係を解析することは困難であった。

以上の結果から、ヨウ素の電気化学反応速度は比較的遅いと考えられたため、1 秒および 5 秒の定電位パルスによるクロノアンペログラムから作成したサンプリングボルタメトリーによ

り検討した。室温で得られた結果の一例を Fig. 2 に示した。このようにして得られたサンプリングボルタモグラムの酸化波 A と還元波 B について解析した。その結果、A、B 波の限界電流を i_{da} 、 i_{dc} とすると、それぞれの波について $\log\{i_a/(i_{da}-i_a)^{3/2}\}$ 、 $\log\{(-i_{dc}+i_c)^{3/2}/(-i_c)\}$ が電位とよい直線関係を示し、その勾配から得られた反応電子数がほぼ 1 であることが明らかとなった。したがって、酸化波 A と還元波 B は $3/2I_2 = I_3^+ + e$ 、 $3/2I_2 + e = I_3^-$ の反応に相当すると考えられる。

また、ヨウ化物イオンを溶解した場合の結果も Fig. 2 に示したが酸化波 A に相当すると考えられる電流はヨウ素の場合とほぼ同じ電位で観察されたが、B 波の逆反応に相当する電流は貴な電位側にシフトすることが判明した。本研究では、この原因を含めてヨウ化物イオンの反応についても報告する予定である。



Morio MATSUNAGA, Ryuichi OTOGAWA, Kunisuke HOSOKAWA

陽極ニッケル酸化物の in-situ X線回折

(京都大学工学部) 伊藤靖彦、坂村義治、鎌田正裕、江間恵子、大石純

1. 目的

ニッケルは、溶融炭酸塩中において、耐食性にすぐれており溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) の電極など、多くの用途も多い。これは、ニッケル表面に酸化物が生成して保護膜を形成するためと考えられるが、その酸化物の形態については、高次酸化物の生成も予想されて、いまだによくわかつていなことが多い。その酸化物の状態を調べるために、in-situ X線回折装置を作成し、溶融炭酸塩中において、ニッケルを陽極酸化させて、その酸化の様子を検討することにした。

2. 方法

実験装置概略図を Fig. 1 に示す。作用極はニッケル円板状電極で、外部にはモータを取り付けられており、円板が軸に固定されていて、軸とともに回転する。周囲は、パイラックスのカバーで密閉されており、雰囲気を制御できる。温度は、るつぼのまわりに巻かれたシーズヒーターによって制御する。Fig. 2 に X 線計測系の概略図を示す。

3. 結果

溶融炭酸塩中でのニッケル試料のボルタモグラム、クロノボルタモグラムをそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に示す。2 つのデータを比較検討すると、ニッケルの酸化過程には、最低でも 2 つの反応が存在しており、高次酸化物の生成が予想される。その様子を検討するために、in-situ X 線回折を試みることにした。まず最初に、装置の実用性を確かめるために、水溶液系において銅及び水酸化ニッケルを電析させて測定した。現在、

溶融炭酸塩系での測定が進行中であり、その詳細についても当日報告の予定である。

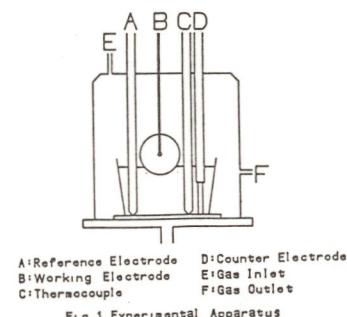


Fig. 1 Experimental Apparatus

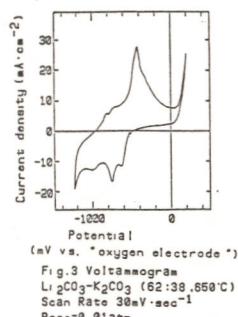
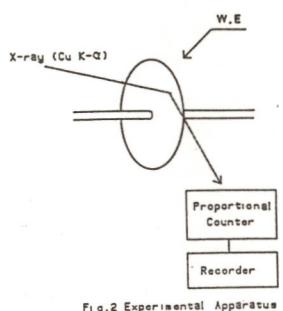


Fig. 3 Voltammogram
 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38, 650°C)
Scan Rate 30 mV·sec⁻¹
 $P_{\text{CO}_2}=0.01 \text{ atm}$

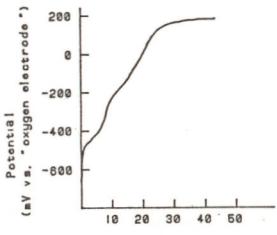


Fig. 4 Chronopotentiogram
 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38, 650°C)
Current Density 26 mA·cm⁻²
 $P_{\text{CO}_2}=0.01 \text{ atm}$

Y. Ito, Y. Sakamura, M. Kamata, K. Ema, J. Oishi

展示会場

ご出品をうけた各社は次の通りです。

(会社 五十音順)

株式会社エヌエフ回路設計ブロック

神奈川県横浜市港北区綱島東 6-3-20
〒223
電話 045-542-0411

株式会社 東 方 技 研

東京都町田市成瀬 4940
〒194
電話 0427-28-0256

株式会社 東陽テクニカ
エレクトロニクス事業部

東京都中央区日本橋本石町1-1-2大東ビル
〒103
電話 03-279-0771

有限会社 日 厚 計 測

神奈川県厚木市緑ヶ丘 2-10-4
〒243
電話 0462-24-3328
FAX 0462-21-4087

富士写真フィルム株式会社
情報システム部

東京都港区西麻布 2-26-30
〒106
電話 03-406-2310
FAX 03-406-2904

株式会社 扶桑製作所

神奈川県川崎市高津区子母口 438
〒213
電話 044-755-3541

北斗電工株式会社

東京都目黒区碑文谷 4-22-13
〒152
電話 03-712-4157

理研電子株式会社

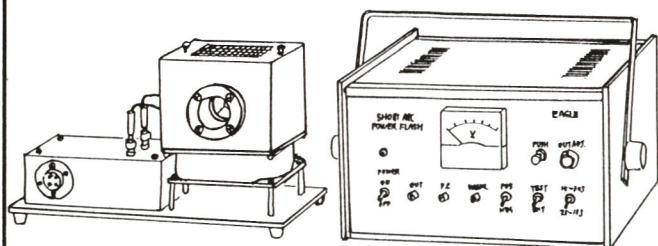
東京都目黒区祐天寺 2-5-5
〒153
電話 03-711-6656

協賛広告

イーグル商事株式会社	日本化学工業株式会社
株式会社エヌエフ回路設計ブロック	日本高周波株式会社
昭光通商株式会社	北斗電工株式会社
東京応化工業株式会社	松下電池工業株式会社
株式会社 東方技研	株式会社 柳本製作所
有限会社 日厚計測	株式会社 理経
日本カーポン株式会社	理研電子株式会社

高輝度点光源 フラッシュ装置

SA-300E system



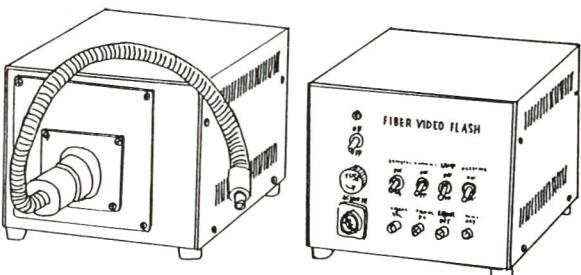
概要

本装置は、ILCテクノロジー社製高輝度クセノンイルミネーター・LXシリーズのランプをフラッシュ用光源として使用するものです。

仕様

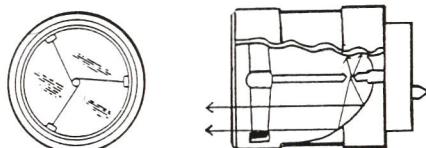
1. 使用ランプ
LX-300シリーズ
2. ランプ入力電力
7.5~30J/Flash
3. 発光周期
最大入力の時0.5Hz
4. 発光半値巾
約75~100 μsec
5. 同期
 - a. 時計による発光
 - b. 電子式50Hz内部発振
 - c. 外部入力:TTL及びフォトカーブ

高安定画像処理用
点光源ストロボ光源
ファイバービデオフラッシュ
出力光量変動±2%



型式	周波数範囲 (Hz)	1閃光あたりランプ入力 (J/FLASH)
1 灯式	FA-05J30	0~30
	FA-07J20	0~20
	FA-1J10	0~10
2 灯式	FB-05J30	0~30
	FB-07J20	0~20
	FB-1J10	0~10
3 灯式	FD-05J30	0~30
	FD-07J20	0~20
	FD-1J10	0~5

LX-300F/UV構造図



営業品目

クセノンショートアークランプ(UXLシリーズ)	ウシオ電機㈱
超高压水銀灯(USHシリーズ)	ウシオ電機㈱
紫外線照射装置(マルチライト)	ウシオ電機㈱
紫外線照度計、積算光量計	ウシオ電機㈱
各種ハロゲンランプ	ウシオ電機㈱他各社
低圧、高圧水銀灯	ウシオ電機㈱、セン特殊光源㈱
クセノンフラッシュランプ	EG&G(USA)、国産各社
各種光源、照明、露光装置	ウシオ電機㈱ セン特殊光源㈱、山下電装㈱
定照度フラッシュ、ストロボ装置	日進電子工業㈱
各種精密制御回路設計、試作および研究	自動制御研究所
各種精密光量計	International Light
各種ガラスフィルター	Kenko、国産各社

ウシオ電機㈱特約代理店

光源に関する御相談
は全て承ります



イーグル商事株式会社

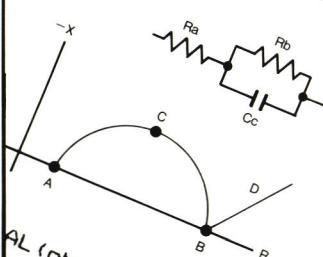
〒160 東京都新宿区西早稲田3-6-4 矢口ビル
TEL. (203) 9376(代表) FAX. (232) 3488

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



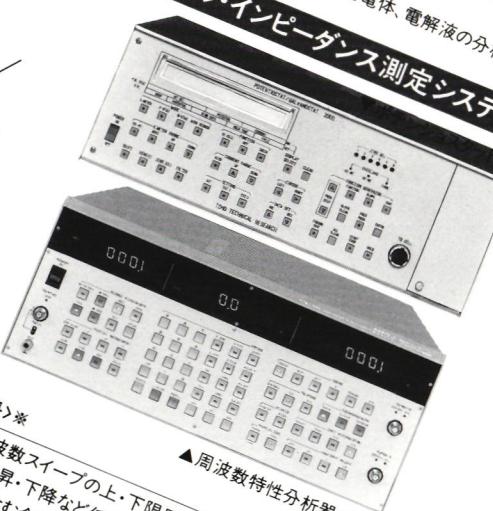
●システム8501とコンピュータとの組合せ例(パーソナルコンピュータ、X-Yプロット、CRTディスプレイ、フロッピーディスク、
ドットプリンタ)
<アプリケーション例>金属腐蝕の解析/電池の性能評価/塗装・塗膜の特性分析/誘電体、電解液の分析etc.

〈腐蝕解析例〉



$AL\ (\text{ohm})$	$IMAG\ (\text{ohm})$
-835k	-21.2k
737k	-26.3k
194k	-32.7k
28k	-40.5k
74k	-50.1k
2k	-61.6k
	-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



〈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。
 - ボテンショysts タップを含む全測定系の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。
- *専用ソフトウェア使用の場合

化 学 と 交 流

待ち望まれていた「交流信号による進んだケミカル・インピーダンス測定システム」が誕生。振幅と位相の周波数特性を高精度に解析するS-5720Cが実現させた高度な実用システム《8501》。“化学と交流信号の価値ある交流”です。

全自动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》が威力を發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められます。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 $\frac{1}{8}$ ～ $\frac{1}{10}$ 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までお気軽にお問い合わせください。

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

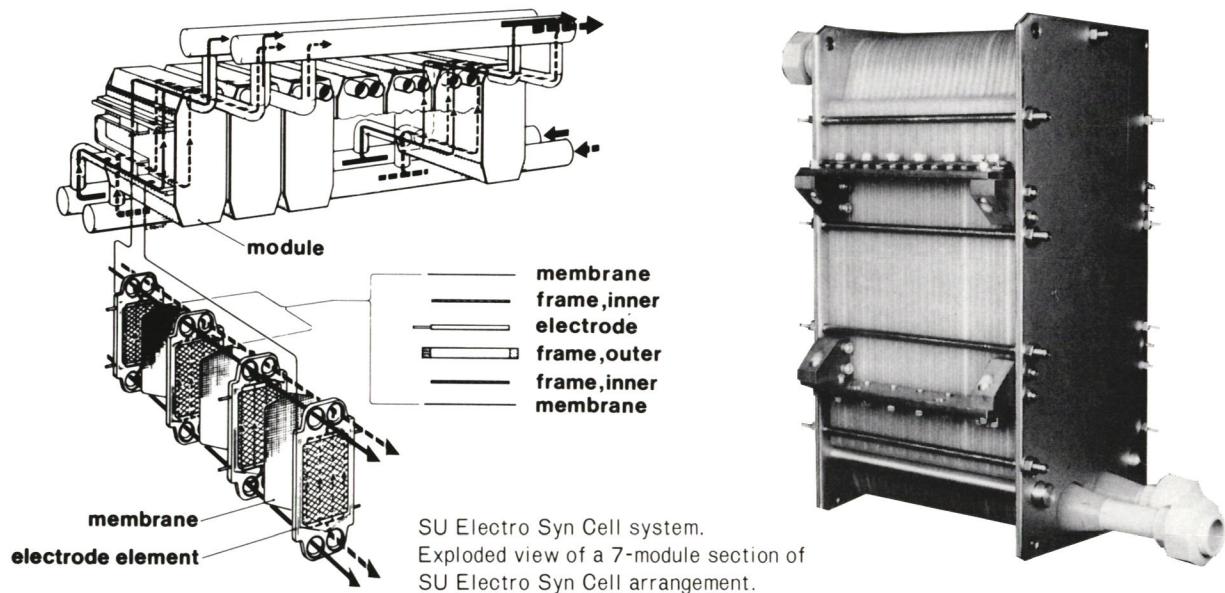
ファインケミカルを志向したプレート型 多目的有機電解反応槽

《Electro Syn Cell, Electro MP-Cell》

Electro Syn Cell Systemは、スウェーデン・エレクトロセル社(旧SU社)がLund大学と共同で開発した研究および工業生産を目的とする新らしい電解反応槽です。

有機電解反応は、EAD法によるアクリロニトリルからアジポニトリル合成の工業化に成功して以来、省資源、省力性、省エネルギー、無公害性に富んだ反応法として近年注目を集めており、現在、欧米を中心に研究および工業用として100台以上の実績があります。

Electro Syn Cell



【特長】

- 組立て式プレート型電解槽のため、研究・工業規模に応じてプレート枚数の増減及び電極の選択・交換が自由にかつ簡単にできます。
- 各種の有機溶媒を使用して広範囲な電解反応ができます。
- 化学反応に比べ、省エネルギー、省資源、低公害と効率の良い反応が得られます。
- 構造が簡単なので操作性・安全性に優れ、保守も容易です。

【仕様】

	Electro Syn Cell	Electro MP Cell
高さ	550mm	306mm
幅	238mm	182mm
電極面積(最大) (最小)	1.04 m ² /モジュール 0.04 m ² /モジュール	0.2 m ² /モジュール 0.01 m ² /モジュール
電流密度	4KA/m ²	4KA/m ²
電極間隔	5mm	12mm(隔膜有), 6mm(隔膜無)
圧力損失(1モジュール当り)	8~51KPa	3~11KPa
流量(1モジュール当り) (1セル当り)	65~195 l/min(1.04 m ²) 5~15 l/min	—
流速(1セル当り)	0.2~0.6m/s	0.03~0.4m/s
温度範囲	-40~100°C	-40°C~100°C

■使用材質

- [フレーム] PVDF, ポリプロピレン, ポリエチレン他
 [電極] 鉛, 二酸化鉛, DSA-Cl₂, DSA-O₂, グラファイト, チタン, 亜鉛, ニッケル, ステンレス, 白金, 銅, 他
 [隔膜] 陽イオン・陰イオン交換膜
 [溶媒] 種々のpHの水, 醋酸, メタノール, トルエン, DMF, DMSO, アセトニトリル等の有機溶媒

■計測機器

基礎実験用ポテンショスタット, クーロンスタット及び特殊ビーカー等も取り扱っております。

Electro Cell Co. 輸入元

 昭光通商株式会社
電子材料部 SI開発チーム

※詳しくは下記へお問い合わせ下さい。

〒105 東京都港区西新橋3丁目8番3号
電話 東京(03)459-5106(ダイヤルイン)
大阪支店(06)313-3295 / 名古屋支店(052)582-9551

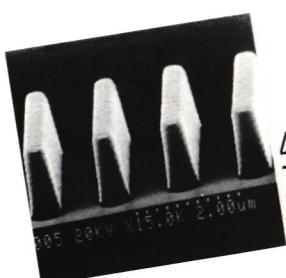
新技術に生きる——東京応化



最先端の サブミクロン微細加工技術を *Clear*

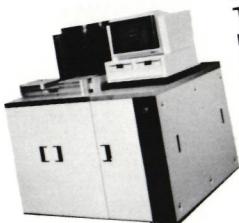
VL SI 製造が、メガビット時代をむかえサブミクロン加工に必要な材料・装置のニーズが高まる現在.....

東京応化は、4M bit 対応フォトレジスト・真空UVハードニング装置・ECRエッティング装置等の幅広い製品群でサブミクロンの超微細加工を可能にします。



4Mbit 対応ポジ型サブミクロンレジスト
TSMR-8900

- 超高解像度・高耐熱性・高γ値
- 高感度・高残膜収率
- 微細パターンでの高寸法精度



ECR(マイクロ波磁場)エッティング装置
TSME-5300

- 高真空中にて無極放電エッティング
- 高精度・低ダメージ
- 高速エッティング
- マルチプロセスプログラム
- CRT操作はペンタッチ方式を採用



真空UVハードニング装置
TVC-5002

- 短時間でレジストの耐熱性300°C以上を実現
- レジスト内部まで効率的に確実な硬化処理
- シンプルな機構により条件設定・操作性の向上

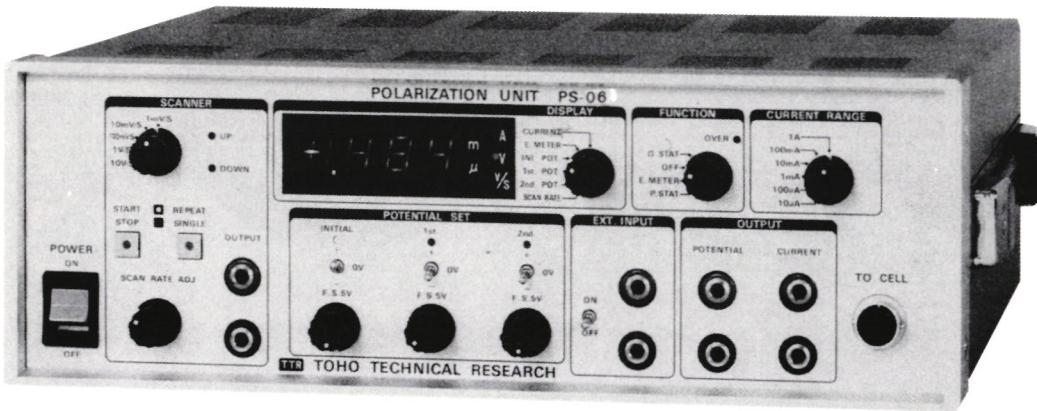


東京応化工業株式会社

営業一部

〒211 川崎市中原区小杉町1-403(小杉ビル) TEL.044-722-7191(代)

サイクリックボルタンメトリー用 分極ユニット PS-07



ポテンショスタッフ／ガルバノスタッフと三角波発生器を組合せた低価格ユニットです。
XYレコーダと組合せるとサイクリックボルタンメトリーまたは自動分極装置になります。

- 特徴**
1. ポテンショスタッフと関数発生装置が一体になっております。両ユニット間の結線は必要ございません。
 2. コンパクトながら大出力 ($\pm 15V$, $\pm 1A$)です。
 3. デジタルパネルメータは3.5桁です。電流値、電極電位、各設定電位、走査速度、ともに高精度に読みとれます。(メータ1個共用)
 4. 低価格です。オプションのXYレコーダ3022と組合せて低価格自動分極装置が構成できます。
 5. オーバーロードリミッター等保護回路付きですので誤操作による事故を防ぐ事ができます。

- 規格**
- 1 三角波発生部。
 - 1.1 波形：(1)単発三角波, (2)連続三角波, (3)一周期三角波, (4)ランプ波,
 - 1.2 電位設定範囲：初期電位(E 0), 第1折返し電位(E 1), 第2折返し電位(E 2)とともに0~ $\pm 5V$ までの間の任意の値。
 - 1.3 電位走査速度：0.05mV/s~10V/s。
(1)設定レンジ：1mV/s, 10mV/s, 100mV/s, 1V/s, 10V/s。
(2)分解能：各レンジの0.1%。
 - 2 ポテンショスタッフアンプ。
 - 2.1 最大出力： $\pm 15V$, $\pm 1A$ 。
 - 2.2 制御誤差： $\pm 0.2mV$ 以下。
 - 2.3 応答速度： $\pm 20\mu s$ 以下(負荷条件 1Ω , 1Aレンジ)。
 - 3 電流検出部。
 - (1)方式：対極側電流検出, 差動アンプ方式。
 - (2)電流レンジ： $\pm 10\mu A$, $\pm 100\mu A$, $\pm 1mA$, $\pm 100mA$, $\pm 1A$, 計6レンジ。
 - (3)出力モニター：シングルエンド式, 各電流レンジのフルスケールを $\pm 1V$ に変換。
 - 4 パネルメーター(切換式)。
 - 4.1 形式：LED 3.5桁極性, 小数点付, ± 1.999 表示。
 - 4.2 表示項目 (1)電流計, (2)エレクトロメーター, (3)内部設定電位, (4)走査速度。
 - 5 寸法：W300 H100 D250mm。
 - 6 重量：約5kg。

株式会社 東方技研

東京都町田市成瀬4940
電話0427-28-0256(代)

新製品

ファンクションゼネレーター内蔵型

ポテンショ ガルバノスタット

規 格

NPGFZ-2501A

(NPGFZ-2501A)

項目	機能	ポテンショスタット	ガルバノ スタット	ゼロシャント メーター	エレクトロ メーター
電 流		100mA			
電流レンジ		$\pm 100\text{mA}$, $\pm 10\text{mA}$, $\pm 1\text{mA}$, $\pm 100\mu\text{A}$, $10\mu\text{A}$, $\pm 1\mu\text{A}$			
出力電圧		$\pm 25\text{V}$			
設定電位 最大	$\pm 10\text{V}$	内部 $0 \sim \pm 5\text{V}$ 外部 $0 \sim \pm 5\text{V}$			
内部設定(1)直流		$0 \sim \pm 5\text{V}$			
電位設定精度		$0.05\% \pm 1\text{mV}$			
設定電位レンジ		$\pm 10\text{V}$, $\pm 1\text{V}$, $\pm 0.1\text{V}$			
内部設定(2) 三角波		電圧 $0 \sim \pm 5\text{V}$ PEAK			
掃引速度		$10000\text{V/S} \sim 0.01\text{V/S}$			
電流設定精度					$\pm 0.5\%$ 以下
外部設定端子 入力抵抗		$10M\Omega$			
外部設定端子 電位設定感度		$1 : 1$		$1 : 1$	
外部設定端子 電流設定感度		FS/IV			
応答速度	$5\mu\text{s}$	$10\mu\text{s}$	$5\mu\text{s}$		
入力抵抗(RE)		$10^{13}\Omega$			
最大入力電圧					$\pm 10\text{V}$
打消電圧					$\pm 10\text{V}$
変換比					$1 : 1$
変換精度		1mV 以下			

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
プログラマブルパワーサプライ
ポテンショスタット

自動分極装置
ポテンシャルスイパー
対数変換器
無抵抗電流計
水素透過速度測定装置
充放電装置

電気化学協会特別維持会員

有 限 会 社

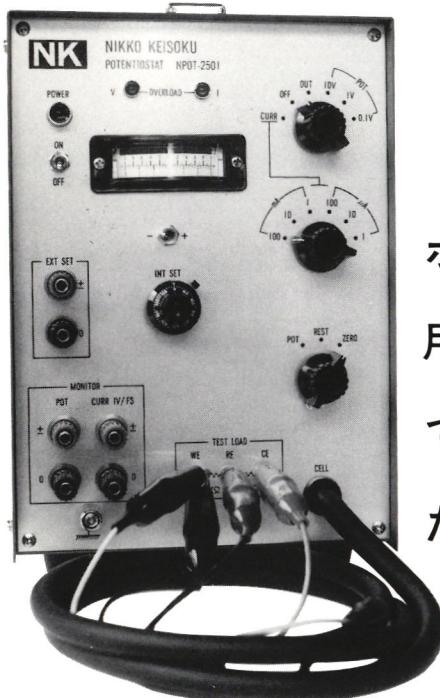
日 厚 計 測

〒243 神奈川県厚木市緑ヶ丘 2-10-4

TEL 0462(24)3328

新製品

ポテンショスタット NPOT-2501



ポテンショスタット NPOT-2501は、実習用に又研究用にと、幅広く気軽に使用していただくために特に設計製作致しました。

価格99,000円

■規 格

機能	ポテンショスタット	エレクトロメーター
出力電流	±100mA	
電流レンジ	±100mA, ±10mA, ±1mA ±100μA, ±10μA, ±1μA	
出力電圧	±25V	最大入力電圧±10V
設定電位	±10V 内部設定±5V 外部設定±5V	打消電圧±10V
電位レンジ	±10V, ±1V, ±0.1V	
内部設定器精度	0.1%+1mV	
電位設定精度	0.1%+1mV	
外部設定端子入力抵抗	10MΩ	
電位設定感度	1:1	
応答速度(抵抗負荷)	5μs	
入力抵抗	10 ⁶ Ω	

■モニター出力

電流検出	1V/FS	
電流検出誤差	0.5%	
電流検出応答速度	10μs	
電位検出比	1:1	
電位検出誤差	2mV	
電位検出応答速度	5μs	
出力抵抗	1KΩ	

電 源	AC-100V 50/60Hz
寸 法	160W×220H×250D
重 量	4kg

電気化学協会特別維持会員

有 限 会 社

日 厚 計 測

〒243 神奈川県厚木市緑ヶ丘2-10-4
TEL 0462(24)3328

NCK

限りなく、品質を追求します。



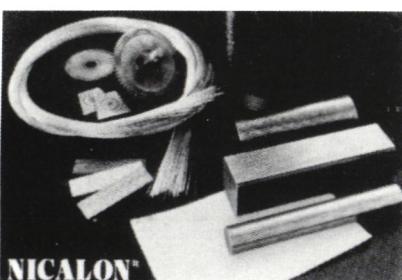
(黒鉛結晶構造)

1985年度 デミング賞《実施賞》受賞

主な製品

人造黒鉛電極
不浸透黒鉛・レボン[®] 化学装置
活性炭および応用装置
半導体用の半導体用発熱体、SiCコート黒鉛、治具
カーボンランプおよびスライダー
原子炉用高純度黒鉛

(新製品)
炭化けい素繊維「ニカル[®]」
炭素繊維断熱材・カーボロン[®]、バ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「カーフィル[®]」
滑動用カーボン金属複合材、SCカーボン[®]
ビッチ系炭素繊維「カーボン・P[®]」



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つ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、ニード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「ニカル[®]」は、世界で唯一日本カーボンが製造。トップレベルのニードマテリアルとして、ベースシャトルの外壁タイルのギヤップフライヤーにも使用され、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术と、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。

古くて新しい素材「カーボン」の可能性を、無限に広げます。

● 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

豊かな未来への かけ橋 ◈日本化学工業

日化の電子材料素材

当社は無機化学の技術を基礎とし電子材料、化合物半導体、高純度物質の開発を進めています。

製 品

用 途

パルセラム BT, ST	セラミックコンデンサー, 圧電材
(高純度チタン酸バリウム 高純度チタン酸ストロンチウム)	
高純度炭酸バリウム	圧電材, 超電導材, コンデンサー
高純度塩化バリウム	電子材料
高純度硝酸バリウム	電子材料
高純度水酸化バリウム	電子材料
高純度炭酸リチウム H, E	電子材料, 表面弹性波素子
シリスター (高純度シリカ)	I C 封止用フィラー
クロメックス	微粒系特殊研磨材
高純度ホスフィンガス	I C のドーピングガス
高純度赤燐	化合物半導体の出発原料
高純度次亜燐酸ソーダ	電子材料の無電解メッキ材
ブライト (無電解メッキ粉)	電磁波シールド材
高純度酸化鉛	P Z T
高純度クロム酸鉛	圧電材, センサー



日本化学工業株式会社

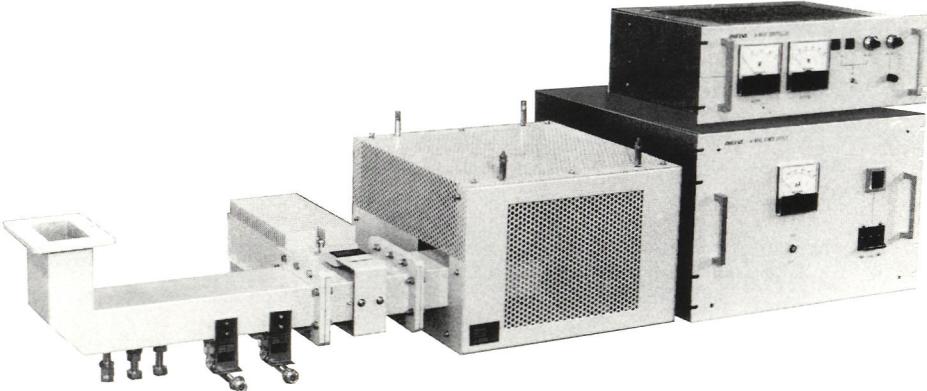
開発部 東京都千代田区岩本町 2-6-10 TEL 03-862-4770
本社 東京都江東区亀戸 9-15-1

マイクロ波加熱装置

日本高周波は永年にわたって電子機器・マイクロ波機器・高周波応用装置等を製造しております。

2,450MHzの周波数を用いた加熱装置は家庭用電子レンジで知られていますが、工業用には紙、木材、繊維、食品、化学、ゴム、窯業及び半導体製造用プラズマCVD用電源として注目されています。

当社は自動整合器の開発など独自の技術でニーズに応えています。



マイクロ波加熱装置仕様

規格 型名	マイクロ波出力	冷却方式	所要電力	安定度*	備考
MKN-063	50~600W	強制空冷	約1.5kVA AC200V3φ	約±5%	SCR制御方式
MKN-103	100~1000W	強制空冷	約2kVA AC200V3φ	約±5%	SCR制御方式
MKN-503	0.5~5kW	水冷	約11kVA AC200V3φ	約±5%	磁界制御方式

共通仕様 発振周波数 2,450±50MHz

*電源電圧±10%の変化に対して。

新製品

N₂レーザー



■小型・軽量■長寿命■低価格

紫外337.1nmで1~2nsと非常に短いパルス発振ができます。小型低価格で、ガス消費量も少なく、長寿命の優れた特色を持っています。

N₂レーザーを励起光源とする色素レーザーもあります。

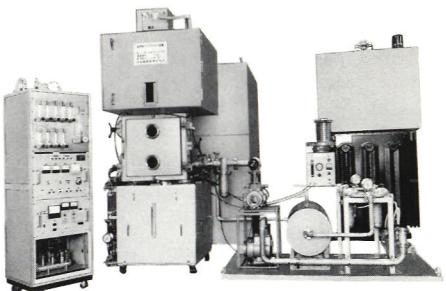
●仕様

ピーク出力	200kW
繰返し	単発、1~50pps
ビーム径	2×3mm(1nsの時)

新素材の開発・製造に威力

超高温 10,000°Cの熱源

高周波超高温プラズマ発生装置の利用



- 高純度溶融シリカ製造装置
- 高純度超微粉体製造装置
- 超微粉体球状化製造装置
- 超高温プラズマCVD装置
- 超高温プラズマ実験装置

■特長

- 高純度物質の合成
- 各種ガス使用可能
- 超高温が簡単に得られる
- 新素材の合成、生成が可能
- 温度コントロールが可能

■用途

- 微粉体球状化
- ファインセラミックスの合成
- 無水石英の合成
- 粉体の化学反応
- 石英ガラス等の加工
- 金属の表面処理
- 焼結
- 光源
- 発光
- 分光分析
- 常圧、減圧CVD
- 粉体の微粉化

主要製品 ●マイクロ波、ミリ波測定器及び素子 ●電子総合機器 ●高周波加熱装置 ●レーザー機器



日本高周波株式会社

本社・工場 〒226 横浜市緑区中山町1119番地 ☎045-931-2621(代) FAX 045-932-1900
佐江戸工場 〒226 横浜市緑区佐江戸町685番地 ☎045-934-8301(代) FAX 045-934-8301(内線31)

National

心を満たす先端技術
Human Electronics

ナショナルは、信頼のメタル外装

アルカリ新馬力



ぎっしり、技術とパワー。

より強いパワーと、より高い信頼性を。乾電池に求められている総合性能の高さを満たして、ウルトラアルカリが新登場しました。

- ▶ 電気容量が15~40%^{*}(平均20%)もアップ。しかも、メタル外装を守りながら、高い安全性も同時に実現。また漏液を防ぐWシール方式をはじめ独自の破裂防止機構など、技術や工夫もぎっしり。これも、累計生産300億個以上という実績があればこそです。
- ▶ たとえば、ヘッドホンステレオで使用した場合、**約7時間もぶつづけて聴けてしまう、頼もしいパワーを実現しました。

* 約40%アップ(従来は約5時間)。数値は、当社「ジャンプ・RQ-JA150」で測定。



- 内部スペース拡大と発電部に新素材を採用し、電気容量が15~40%アップ^{*} (平均20%・使用機器によって違います・単三形・当社従来比)
- 環境の変化や衝撃などに強いメタル外装はそのまま
- 保存性能の高いシンセティック・グラファイトと二重メッキ正極ケース
- 特殊シール剤とメタル外装のWシール方式
- 破裂を未然に防ぐ破裂防止機構を採用

ウルトラアルカリ ナショナル乾電池

006P形￥500 単二形￥180 単一形￥250 単三形￥150 単四形￥150 単五形￥150

松下電器産業・松下電池工業



関数発生器内蔵のポテンショスタット とエレクトロメーター

関数発生器内蔵型のポテンショスタッフ



HAB-151

P/G-Stat 部	関数発生器部
出力電圧: $\pm 15V$.	発生波形: ランプ波(↑, ↘)
電流レンジ: $\pm 1A \sim \pm 10\mu A$	单発三角波(↑, ↖)
6 レンジ	单発二段三角波(↑↑, ↑↓)
制御電圧: $0 \sim \pm 10V$	連続三角波(~~~~~, ~~~~~~)
内部設定電圧: $0 \sim \pm 5V$	スロープ速度: $0.1mV/sec \sim$
同 誤差: $0.1\% \pm 20mV$	$5kV/min, 36$ レンジ
入力抵抗: $> 10^{10}\Omega$	設定誤作: $\pm 2\%$
他の関数発生器との接続も可	この関数発生器部は単独で他の P.G. Statにも使用できます。

エリック博士

電位測定範囲： $\pm 10\text{mV} \sim \pm 10\text{V}$ 迄 7 レンジ
入力抵抗： $1 \times 10^{11}\Omega$
精度： $< \pm 0.5\%$ F.S.
応答(Slew rate)： $2\text{V}/\mu\text{sec.}$
打消機能付



HE-104

エレクトロニクス



HE-105



6-channel

電位測定範囲：
-10V～0V～+10V
入力抵抗： $1 \times 10^{11}\Omega$
精度：0.05%+1mV.
スルー・レート 2V/ μ sec.
打消機能付
Channel数はいくらのもの
でも作ります。

エレクトロメータ

電位測定範囲： $\pm 10\text{mV} \sim \pm 10\text{V}$ 迄 7 レンジ
入力抵抗： $1 \times 10^{13}\Omega$
精度： $< \pm 0.005\%$ F.S. $\pm 300\mu\text{V}$
応答 (Slew rate)： 0.4V/msec.
 -4dB のNoise filter付



HE-106

詳細はカタログに記載しております。下記へご連絡くださればすぐ送ります。



北斗電工株式会社 (電気化学協会特別維持会員)

本社：東京都目黒区碑文谷4-22-13 TEL03(716)3235
工場：神奈川県厚木市上依知字上の原3028 FAX03(793)8787
大阪営業所：大阪府茨木市蔵垣内1-2-10 TEL0462(85)1014
TEL0462(86)3357
TEL0726(26)6441
FAX0726(26)2864



北斗のポテンショスタット/ガルバノスタット

標準汎用型



HA-303

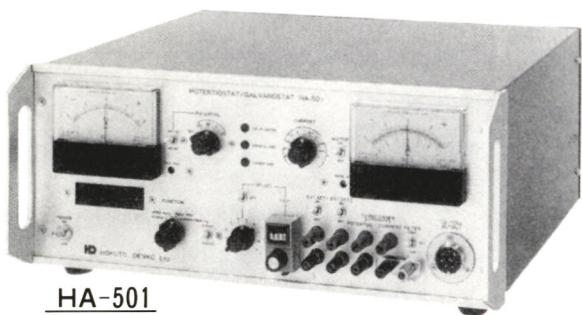
簡易型



HA-211A

型名	電圧	電流レンジ	制御電圧	応答速度	入力抵抗
HA-301	±30V	±1A～±10μA, 6レンジ	Max, ±10V	<5μsec	>10 ¹¹ Ω
HA-303	±30V	±3A～±30μA, 6レンジ	Max, ±10V	<5μsec	>10 ¹¹ Ω
HA-305	±30V	±5A～±50μA, 6レンジ	Max, ±10V	<5μsec	>10 ¹¹ Ω

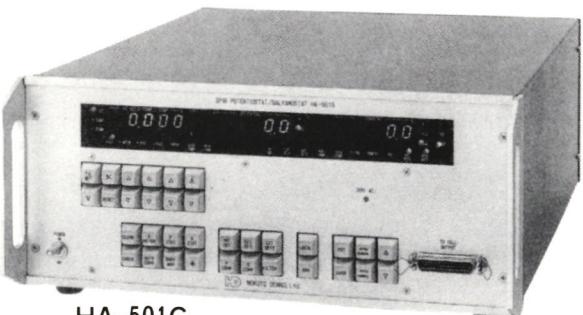
精密型



HA-501

電圧: ±50V, 電流レンジ: ±1A～±1μA, 13レンジ
制御電圧: ±10V, 応答速度: <1μsec.
入力抵抗: >10¹²Ω

精密型 (GPIB)

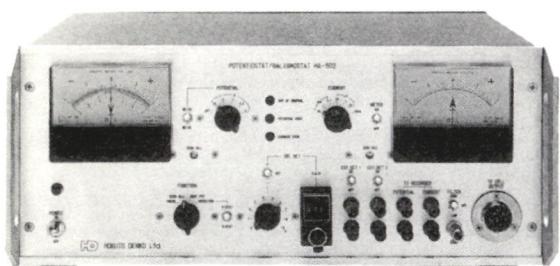


HA-501G

□GPIB□

規格は HA-501 に同じ(応答レンジ機能付)

微小電流型



HA-502

電圧: ±50V, 電流レンジ: ±10mA～±10nA, 7レンジ
制御電圧: ±10V, 応答速度100μsec.
入力抵抗: 10¹⁴Ω

標準大電流型



HA-310

型名	電圧	電流レンジ	制御電圧	入力抵抗
HA-310	±30V	±10A～±100mA, 6レンジ	Max ±10V	>10 ¹¹ Ω
HA-320	±30V	±20A～±200mA, 6レンジ	Max ±10V	>10 ¹¹ Ω

詳細はカタログに記載しております。下記へご連絡くださいお送りします。

先進機能集合体

ヤナコ ポテンシオスタット・ガルバノスタット

V11-PG



- 「ポテンシオスタット」、「ガルバノスタット」、「エレクトロメータ」の切換はワンタッチキー操作で簡単に選択できます。
- 各キー操作は音《Pi!!》で確認でき、対応する機能表示を LED が光で應えますから、操作が目と耳で確認できます。
- 記録計出力の X 軸・Y 軸の変換および各軸の正、負の極性切換を各軸単独で行うことができます。
- C P U 制御による自動加電圧機能を標準装備し、サイクリックボルタメトリも可能です。

ヤナコ 電気化学分析機器

ヤナコ データ処理付ポーラログラフシステム

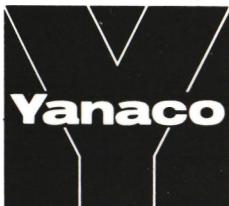
あらゆる機能を満載したポーラロ…P-1100と
パーソナルコンピュータが機能豊かに調和する。

PE-2000



PE-2000 はパーソナルコンピュータによるデータ処理を組み合わせたポーラログラフシステムで、オペレーターの簡単な操作だけでデータ処理を行ない、CRT 上に表示するとともに必要に応じてプリントアウトすることもできます。

ニーズにこたえる確かな技術



株式会社 柳本製作所
柳本商事株式会社

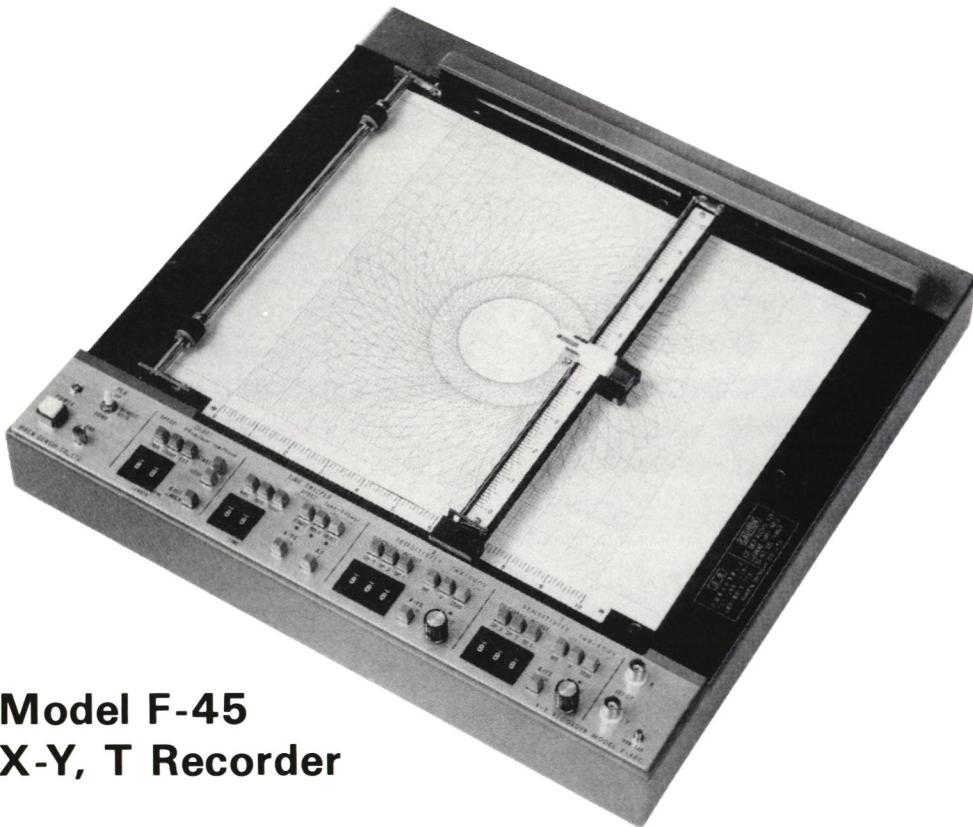
京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町28
〒612 T E L 075 (611) 4311(代)

●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 FAX 03(639)3939	札幌営業所	☎ 011(251)4131 FAX 011(221)2452
横浜支店	☎ 045(662)6539 FAX 045(671)9469	土浦営業所	☎ 0298(22)9245 FAX 0298(22)1918
東北支店	☎ 022(222)8140 FAX 022(222)4832	埼玉営業所	☎ 0486(45)8873 FAX 0486(45)8874
名古屋支店	☎ 052(701)6131 FAX 052(704)2194	静岡営業所	☎ 0542(45)4937 FAX 0542(45)4971
京都支店	☎ 075(681)8261 FAX 075(691)3703	四日市営業所	☎ 0542(46)2608 FAX 0593(46)2609
大阪支店	☎ 06(338)8901 FAX 06(380)0943	富山営業所	☎ 0766(24)3222 FAX 0766(24)3229
中国支店	☎ 082(282)3281 FAX 082(282)3256	神戸営業所	☎ 078(577)7951 FAX 078(577)6786
福岡支店	☎ 092(611)9161 FAX 092(611)9165	岡山営業所	☎ 0862(22)7202 FAX 0862(25)6078

多機能X-Y、Tレコーダ

超薄型・軽量の新鋭機。米、仏、西独で特許取得。



**Model F-45
X-Y, T Recorder**

●デジタルSWによる電圧感度設定

電圧感度を細かく数値制御でき、可変範囲が非常に広く、直読です。
どの設定値でも高精度で、小数点はランプ自動表示となっていますからバーニャのような設定の煩わしさはありません。

●広範囲の記録紙送り速度

ロール記録紙を使ってY-T記録ができる紙送り装置は、2桁のデジタルSWにより、99cm/分から1cm/時まで連続的に速度設定ができます。

●リモートコントロール機能

記録計を外部信号により制御する場合、各種接続機器の異なる制御信号であっても、直接接続できる入力端子が用意されています。また、時間掃引とペン上下、記録紙送りと吸着やモータの励磁は内部自動制御モードで行えます。

●オプション機能

対数時間掃引軸：減速比最大 1/10000
広範囲の掃引時間設定：1秒から99時間
GP-IBインターフェイス：コンピュータとの接続可能
自動ゼロサプレッション機能：入力信号がオーバースケールしても、感度を変えることなく自動的に記録継続可能

■主な仕様

- 記録紙寸法：250×250mm 静電吸着方式
- 測定電圧： 1mV ～ 999mV 、 1V ～ 500V フルスケール
(有効数字3桁で連続設定)
- 入力抵抗：全レンジ $10M\Omega$ 一定
- 記録紙送り速度： 1cm/min ～ 99cm/hour
(有効数字2桁で連続設定、および外部パルス駆動)

主な製品 X-Yプロッタ／極座標記録計／任意函数発生装置／X-Y, Tレコーダ／トランジエントコンバータ／B.H.特性自記装置／Speedexレコーダ／各種電圧変換器／基準電圧発生器

理研電子株式会社

・本 社 東京都目黒区祐天寺2-5-5

〒153 電話 03-711-6656(代表)

・大阪営業所 大阪市北区茶屋町18-21(豊崎ビル)

〒530 電話 06-375-0347(代表)

・筑波出張所 茨城県新治郡桜村花室848-1

〒305 電話 0298-57-5540

・福岡出張所 福岡県粕屋郡志免町南里332

〒811-22 電話 092-935-0846

完璧な品質管理体制、最高の信頼度、レコーダなら専門メーカーの「理研電子」におまかせ下さい。

1システムで
交流インピーダンス、
直流腐食測定が可能です。

お求め易く
なりました!



全自動腐食測定システム

MODEL 378-3

〈特長〉

- ACインピーダンス測定、及びDC腐食測定がフロッピーを交換するだけで制御、測定からデータ作図、演算まで効率的に行えます。

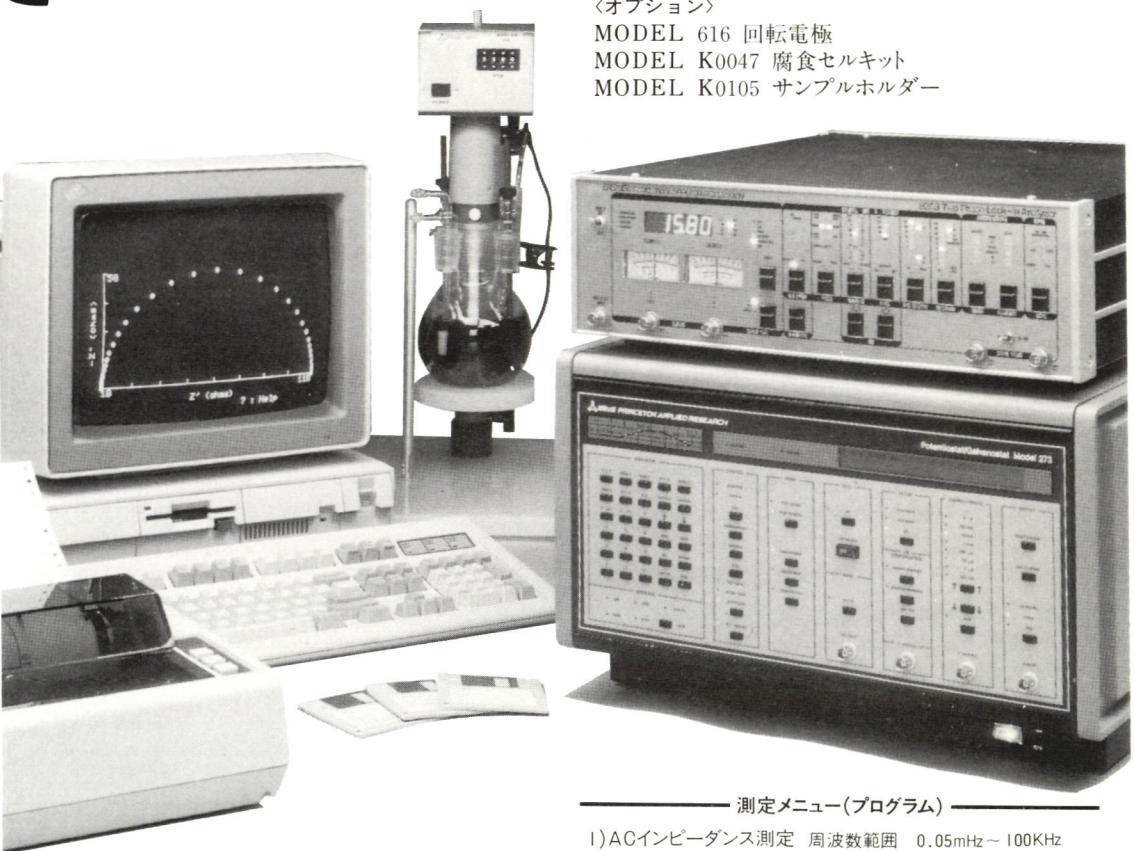
- カレント・インターラップ法による自動液抵抗、補正が可能。
- カレントレンジが1A～100mAで最小分解能100PAですので微小電流測定可能。
- 腐食測定に限らず分析にも使用可能。

〈構成〉

MODEL 273 デジタルポテンショ/ガルバノスタット
MODEL 5208 EC デジタルロックインアンプ
IBM PS-2 MNDEL 30/モニター/プリンター

〈オプション〉

MODEL 616 回転電極
MODEL K0047 腐食セルキット
MODEL K0105 サンプルホルダー



測定メニュー(プログラム)

- 1) ACインピーダンス測定 周波数範囲 0.05mHz～100KHz
 - 4Hz～100KHz(ロックイン法)
 - 0.05mHz～11Hz(FFT法)
 - 分極特性法 ■ ターフェルプロット法
 - 分極抵抗法 ■ 電流積分法
 - 孔食 引法 ■ ガルバニック測定法
 - 定電流測定法 ■ 定電位測定法
 - 自然電位VS時間
 - サイクリックボルタメトリー
 - 短形波ボルタメトリー
- 2) DC腐食測定
- 3) その他

注) DC腐食測定の場合はロックインアンプは不要です。



低価格
直流腐食
測定システム
M362-1

▶¥1,200,000～

※その他、光電気化学システム、高感度電気化学ディテクターなども取り扱っております。

株式会社 理経販売代理店 日本総代理店

技術と歩む

理経

本社 〒163 東京都新宿区西新宿1-26-2 新宿野村ビル ☎ 03(345)1411 支店 〒530 大阪市北区中之島2-2-2 ニチメンビル ☎ 06(201)2081
営業所 〒305 茨城県つくば市吾妻3-10-6 寿美ビル ☎ 0298(51)8555 営業所 〒450 名古屋市中村区名駅4-11-27 第2豊田ビル東館 ☎ 052(581)0151
営業所 〒980 仙台市一番町1-2-25 仙台N Sビル ☎ 022(266)6181 営業所 〒060 札幌市中央区北一条西2-9 オーク札幌ビル ☎ 011(241)4510

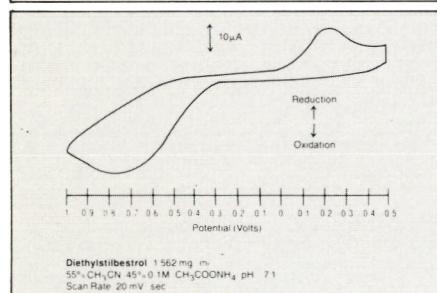
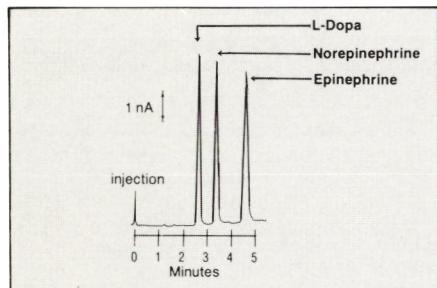
●お問い合わせは電子機器部物性機器課まで

液クロ、イオンクロマト用に開発された
高感度の電気化学ディテクター400型は、
UVや蛍光ディテクターでは、感度が足りない
光でサンプルが壊れてしまう……
こうしたことでお困りの方には最適です。

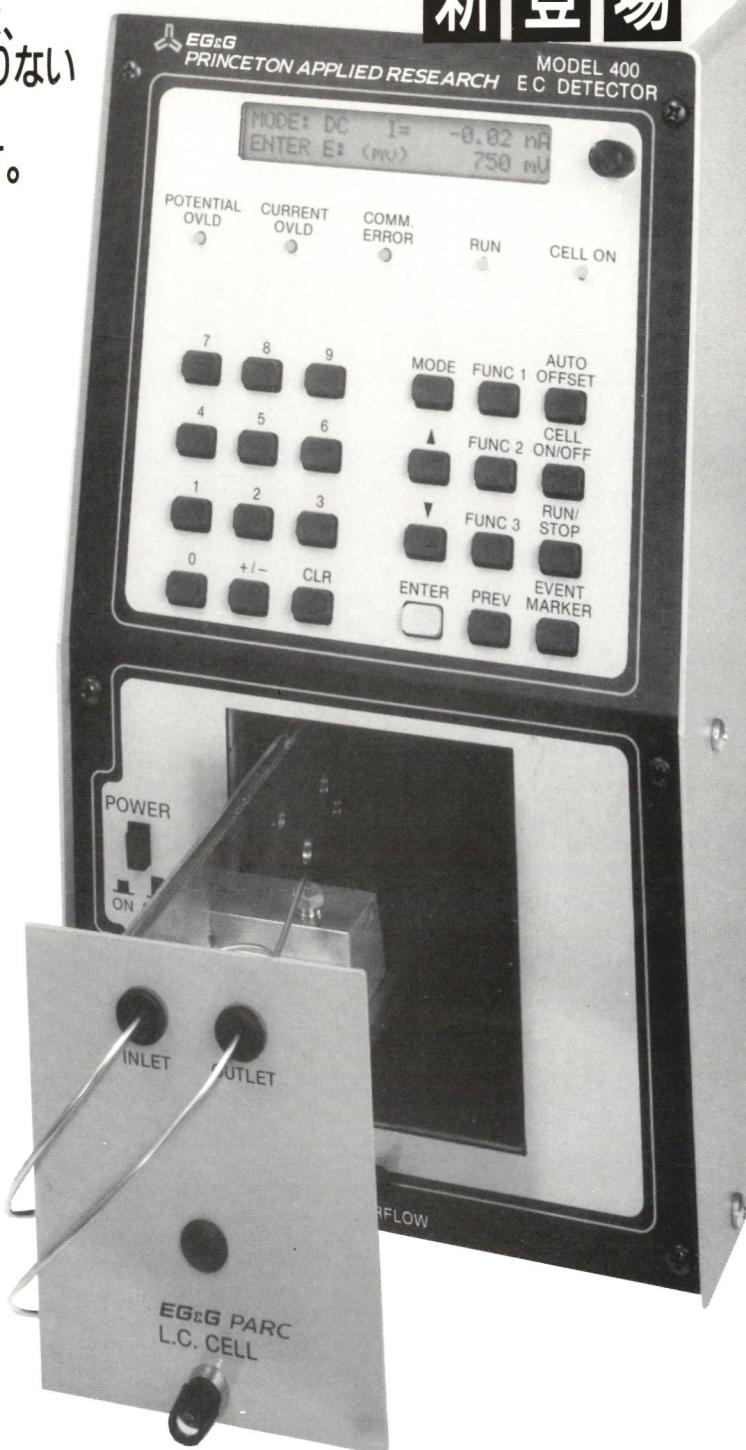
新登場

特長

- 高感度、
低ノイズ ▶ 100PA～100μA(FS)
- ユニークな
セルデザイン ▶ フローセルタイプ
▶ 簡単な電極の保守
▶ 電極フリーセル(オプション)
▶ M420水銀電極
- オペレーションモード ▶ DCモード、パルスモード
▶ デュアル、ボテンシャルモード(オプション)
▶ スキャニングモード(リニアスクープorサイクリック)
- 簡単な
オペレーション ▶ マニュアルorオートオフセット
▶ オートキャリブレーションコントロール
- データI/O ▶ IEEE-488andRS232(オプション)
▶ アナログ出力 IVor10mV



高感度のポテンショスタッフとしてもご使用できます。



高感度 電気化学ディテクター/400型

その他、光電気化学システム、全自動腐食測定システムなども取り扱っております。

株式会社 理経 日本総代理店

技術と歩む

理経

本社 〒163 東京都新宿区西新宿1-26-2 新宿野村ビル ☎ 03(345)1411 支店 〒530 大阪市北区中之島2-2-2 ニチメンビル ☎ 06(201)2081
営業所 〒305 茨城県つくば市吾妻3-10-6 寿美ビル ☎ 0298(51)8555 営業所 〒450 名古屋市中村区名駅4-11-27 第2豊田ビル東館 ☎ 052(581)0151
営業所 〒980 仙台市一番町1-2-25 仙台N Sビル ☎ 022(266)6181 営業所 〒060 札幌市中央区北一条西2-9 オーク札幌ビル ☎ 011(241)4510

●お問い合わせは物性機器課まで

電気化学協会第55回大会
講演要旨集

6,000円

昭和63年3月15日印刷

昭和63年3月22日発行

編集 電気化学協会第55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 研 友 社 東京都文京区湯島2-27-7
電 話 03-831-8833

本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると、著作権および出版権侵害となることがありますのでご注意ください。

